



HAL
open science

Valorisation chimique du CO₂ via la synthèse de briques moléculaires pour des matériaux biosourcés

Clara Herasme Grullón

► To cite this version:

Clara Herasme Grullón. Valorisation chimique du CO₂ via la synthèse de briques moléculaires pour des matériaux biosourcés. Génie des procédés. Normandie Université, 2023. Français. NNT : 2023NORMIR17 . tel-04376768

HAL Id: tel-04376768

<https://theses.hal.science/tel-04376768v1>

Submitted on 7 Jan 2024

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.



Normandie Université

INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
ROUEN NORMANDIE

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité GENIE DES PROCÉDES

Préparée au sein de l'INSA Rouen Normandie

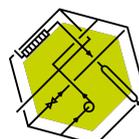
Valorisation chimique du CO₂ via la synthèse de briques moléculaires pour des matériaux biosourcés

**Présentée et soutenue par
CLARA HERASME GRULLON**

**Thèse soutenue le 06/07/2023
devant le jury composé de**

MME ESTELLE LEONARD	MAITRE DE CONFERENCES DES UNIVERSITES HDR, ESCOM	Rapporteur
MME PAMELA PASETTO	MAITRE DE CONFERENCES DES UNIVERSITES HDR, IMMM	Rapporteur
M. KHASHAYAR SALEH	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, UTC	Président du jury
M. ALAIN LEDOUX	MAITRE DE CONFERENCES DES UNIVERSITES HDR, Institut national des sciences appliquées de Rouen	Directeur de thèse
M. LAURENT BISCHOFF	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Université de Rouen Normandie	Co-directeur de thèse
M. FABRICE BUREL	PROFESSEUR DES UNIVERSITÉS, Institut national des sciences appliquées de Rouen	Co-directeur de thèse

Thèse dirigée par ALAIN LEDOUX (LABORATOIRE DE SECURITE DES PROCÉDES CHIMIQUES) et LAURENT BISCHOFF (CHIMIE ORGANIQUE, BIOORGANIQUE, REACTIVITE, ANALYSE) et FABRICE BUREL (Polymères, biopolymères, surfaces)



LSPC
Laboratoire
de sécurité
des procédés
chimiques

Liste des Travaux

Publications

1. Rabah Azzouz, Viviana Contreras Moreno, Clara Herasme-Grullon, Vincent Levacher, Lionel Estel, et al.. Efficient Conversion of Epoxides into Carbonates with CO₂ and a Single Organocatalyst: Laboratory and Kilogram-Scale Experiments. SYNLETT, Georg Thieme Verlag, 2020, 31 (02), pp.183-188. 10.1055/s-0039-1691405. hal-02958227

Communications

Herasme Grullón, C.; Ledoux, A.; Burel, F; Bischoff, L. “Use of cyclocarbonate for the synthesis of monomers for the manufacture of innovative and bio-based materials”. International Congress of Chemical Process Engineering (CHISA Virtually 2021), de 15 to 18 Mars 2021. Module: The Green Square, a Good Address - Participation en tant que présentateur [présentation orale - online].

Herasme Grullón, C.; Ledoux, A.; Burel, F; Bischoff, L. Use of cyclocarbonates for the synthesis of monomers for the manufacture of innovative and biobased materials. 13th European Congress of Chemical Engineering and 6th European Congress of Applied Biotechnology (ECCE/ECAB 2021) de 20-23 September 2021. Participation en tant que présentateur [Poster Flashtalk - online].

Remerciements

Après cinq ans d'un voyage que j'ai entrepris d'une demi-île des Caraïbes au "vieux continent", de l'autre côté de l'océan, à la recherche de la meilleure formation professionnelle possible, le moment est venu de me ressaisir, d'être moi-même, en dehors de la sphère professionnelle. Il est temps de remercier ces personnes, car elles ont su me voir dans mes nombreuses faiblesses, tout en voyant en moi l'humanité que, je crois, je ne leur ai pas laissé voir.

Tout d'abord à Dieu, qui m'a permis d'arriver jusqu'ici sans perdre mon objectif, qui a apaisé mon cœur dans la peur, dans l'angoisse tout au long de ces années, mon soutien spirituel à qui je dois tout.

Ce projet de thèse s'est déroulé à l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen, au sein du Laboratoire LSPC, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique, Réactivité et Analyse COBRA, et le Laboratoire des Polymères, Biopolymères et Surfaces PBS. Ces trois unités de recherche m'ont accueilli dans un environnement très agréable qui a permis le bon déroulement de ma thèse. Disons que je n'ai jamais été en permanence au même endroit, je considère donc ces trois laboratoires comme "ma maison".

Dédicace spéciale à mon directeur de thèse, M. Alain LEDOUX, le premier professeur que j'ai rencontré parmi ceux qui enseignaient au M1, et qui, je le dirais des années plus tard, deviendrait mon directeur. Merci pour sa patience (que je n'ai pas beaucoup) et pour m'avoir accompagné dans ce projet enrichissant et novateur où j'ai eu le privilège d'apprendre en profondeur les phénomènes impliqués dans les processus de ce domaine. Vos compétences dans le domaine sont indéniables, il est toujours bon de partager, d'apprendre les uns des autres, vous me l'avez appris, et je vous remercie de m'avoir accompagné si longtemps, tant sur le plan professionnel que personnel, ce qui, dans un contexte qui n'était pas tout à fait idéal, a rendu mon chemin moins difficile.

Mes codirecteurs de thèse occupent une place toute particulière dans cette dédicace. A commencer par M. Laurent BISCHOFF, un génie, un excellent professionnel comme il en existe peu et qui dans ses multiples fonctions m'a permis d'apprendre beaucoup plus, il est le modèle de la personne que je veux être quand je serai grand, l'exemple à suivre à tous les niveaux, merci non seulement d'avoir été mon professeur, mais aussi un être humain aux qualités exceptionnelles qui ressortent en toutes circonstances. Sachez que s'il y a quelqu'un à remercier pour le fait que j'ai pu terminer cette thèse, en toute sérénité et sécurité, malgré toutes les difficultés et les baisses de moral, c'est grâce au fait que vous étiez dans mon équipe, et que parmi les trois conseillers, je vous considère comme le meilleur exemple à suivre. Enfin, M. Fabrice BUREL, un excellent conseiller, détaillé et surtout réaliste. Très bon conseiller, patient, diligent et humain, merci beaucoup de m'avoir accompagné aussi bien sur le plan professionnel que personnel, en m'aidant avec tes idées à visualiser mon projet de thèse (et toutes les situations qui l'entourent) dans une perspective positive alors que j'ai voulu abandonner plus d'une fois.

Un message particulier à Mme. Estelle LEONARD, à Mme. Pamela PASETTO et à M. Khashayar SALEH, membres de mon patient et tant attendu jury de thèse, merci d'avoir accepté d'évaluer mon travail, merci de l'intérêt que vous portez à mon projet, en attendant que cet échange débouchera sur des idées enrichissantes pour les deux parties.

Mun petit message à mes professeurs Isabelle, Corinne, Bruno, Sebas Lokmane, Bechara, Nas, Gaëlle, Nico, Boulos, Laurence, Christine, Ivan, pour son guide et les bons moments est ses paroles de soutien. Mention spéciale à Daniela VULUGA et à Lionel ESTEL, merci d'avoir accepté d'être membre de mon CSI, pour ses conseils et son soutien.

Je n'oublie pas certaines personnes très spéciales sans lesquelles je considère qu'humainement je n'aurais pas pu tenir, car ce sont elles qui ont pris soin de ma santé physique et mentale lorsque j'en avais besoin. Je salue et remercie tout particulièrement le docteur Susana de la Rosa Corcino, qui m'a fait comprendre que j'étais capable de mener à bien ce projet. Merci au Dr Marguerite ROBERT DE SAINT VINCENT et au Dr Tanguy FORTIN, sans qui je n'aurais pas pu tenir physiquement. J'ai conservé une santé optimale grâce à leurs efforts et à leurs conseils.

Que dire de mes collègues, appelés à tort partenaires de laboratoire? Je considère qu'à ce stade, nous sommes une famille de sang différent. Ma deuxième famille, Caliope: Balkydia, José, Rosy, Leandro, Pahola, Oscar, Sarita, Katia, Yessica, Jennifer, Guillermina, Tato, Luis B., Luis N, (mes deux enfants, votre maman vous aime), Gabriel, Gabriela, Randal, Leonela, Julio, Laura, Alejandra, Minda, Yamili, Wenel, Patricia, Otto, Erny, Gian, Angel, Lili, Silvia, César, Elizabeth. Ma famille LSPC (non latine), Sindi, Youssef, Shakila, Aïsa, Daniele, Clélio, Flora. Mes amis du COBRA, Steven, Mahmoud, Florian, Alexandra B., Baptiste, Valmir, Siffu, Antoine, Ali, Mihn, Saisai, Mo, Uyen. Ma famille du PBS, Aurélie, Souraya, Klara, Vincent V. Vincent G. Xuelian, Yuzen, Alice. Aussi mes amies hors du labo, Lamia, Cintia, et surtout Monica, je ne sais même pas comment décrire à quel point je suis heureuse d'être ton amie, je te considère comme ma sœur. Nous ne partageons peut-être pas la même lignée, mais nous sommes tous dans le même bateau, chacun à notre manière.

Dans l'ensemble, il y a une constante dans ma vie : ma famille.

À mes parents, parce que vous êtes les seuls à pouvoir me voir sous mon plus mauvais jour tout en mettant l'accent sur mes points forts, qui ne sont pas si nombreux à mon avis. Vous avez hérité de beaucoup de choses de moi, mais la patience n'en fait pas partie, c'est ce qui nous rend si différents et la vertu dont vous pouvez vous vanter après tant de fois où je vous ai dit que je ne pouvais pas et où vous m'avez répondu que si, tu peux.

Cela vaut aussi pour le reste de mes oncles et cousins, et les amis de la famille qui sont toujours présents et qui, comme mes parents, veulent pour moi ce qu'ils veulent pour leurs propres enfants, c'est-à-dire le meilleur.

À mon frère Emmanuel avec son épouse, ma belle sœur, Katherine et à ma sœur Arlovia avec mon beau frère Francisco et leurs respectives familles qui sont devenu une partie de la mienne et qui, à distance, m'ont envoyé les encouragements qu'ils ne pouvaient pas me donner en personne, ils savent bien que ma vie est compliquée et que tout le monde n'est pas capable de la vivre comme je l'ai décidé, y compris d'avoir pris la décision de faire une thèse à l'étranger, mais vous, dans toute la complexité de ces années, avec tout ce que cela implique, vous avez décidé de continuer à me voir comme votre sœur, celle qui ferait n'importe quoi pour vous, au moins ça je n'ai pas perdu.

Une pensée particulière pour les belles âmes qui nous ont malheureusement quittés trop tôt. Sachez qu'il ne se passe pas un jour sans que je pense à vous et que cette thèse vous est dédiée.

Soyez sûrs d'une chose: J'ai quatre chatons qui m'attendent. Mention spéciale pour Misha, Alvin, Zoe et Bella. Leurs beaux petits visages et leur douce fourrure sont une source de joie pour moi et l'une des principales motivations qui m'ont poussé à me battre pour ma thèse. Pouvoir rentrer à la maison et être avec vous est un rêve devenu réalité.

Henry, qui serais-je sans toi? Toi et ta famille m'ont accepté et ensemble nous sommes une grande famille. J'aurais ri s'on m'avait dit il y a six ans que je t'épouserais, parce que je ne pensais pas que ce serait possible, en partie parce que j'ai passé beaucoup de temps à l'étranger pour mes études. Tu m'as aidée à comprendre que la vie doit être plus que cela et tu m'as donné l'espoir et la certitude que nous pourrions partager tout ce que Dieu nous accorde ensemble, créer une famille et vivre notre vie, ce qui est mon plus grand désir et le restera tant que je vivrai. Ensemble, nous avons connu de grandes épreuves, mais sois assuré que ma plus grande récompense sera toujours d'être à tes côtés. J'ai toujours peur des avions, mais je pense que le vol pour me rendre à nouveau et de manière définitive en République Dominicaine, est le seul que je vais prendre avec une sourire et sans peur, parce que c'est le vol que va nous réunir, d'une fois et pour toujours.

A todos... GRACIAS TOTALES!

Liste d'acronimes et abreviations

Nomenclature

%	Pourcentage, Pourcent
ΔT	Difference de Température
°C	Degré Celsius, unité de température
¹ H	Proton
AIE	Agence internationale de l'Énergie
Am	Amine
bar	bar, unité de pression
Cat.	Catalyseur
CCM	Cromatographie de Couche Mince
cm	Centimètres
Cp	Capacité calorifique
CSD9	Comision pour le Developement Durable
Dec	Decanediamine
DES	Deep Eutectic Solvents
D-EUG	Dicarbonat d'eugénoł
DMA	Analyse Méchanique Dinamique
DMF	Dimethylformamide
DSC	Calorimétrie Differentielle à Balayage
D-VME	Dicarbonat de Vaniline et Mesoerithrytol
D-VPE	Dicarbonat de Vaniline et Pentaerithrytol
EA	Ethylacétate
E-EUG	Epoxyde d'Eugénoł
EOR	Enhaced Oil Recovery
eq.	Equivalent
E-VME	Epoxyde de Vaniline et Mesoerithrytol
E-VPE	Epoxyde de Vaniline et Pentaerithrytol
g	grammes (quantité)
h	heure, unité de temps
HBA	Hydrogen Bond Acceptor (Accepteur de liaisons Hydrogène)

HBD	Hydrogen Bond Donnor (Donneur de liaisons Hydrogène)
HESI	Heated Electrospray Ionization
Imi	Imidazole
IRFT	Analyse Infrarouge
K	Kelvin, unité de température
kJ	Kilojoules, unité d'énergie
kPa	Kilopascal, unité de pression
L	Litres, unité de volume
mg	MilligrammeMiligramme, unité de masse
min	Minute, unité de temps
ml	Millilitres, unité de volume
mL/min	millilitres par minute, unité de flux
NZE	Net Zero Emissions
ODD7	Objectif du Développement Durable 7
OH	Groupe Alcool
ONU	Organisation des Nations Unies
P	Pression
PHU	PolyHydroxy Uréthane
qr_hf	Puissance dégagée par une réaction
RC1	Réacteur Calorimétrique RC1
RMN	Résonance Magnétique Nucleaire
sec	Seconde, unité de temps
T	Température
Tdeg5%	Température de perte de 5% en masse
Tdeg _{max}	Température dégradation maximale
Tg	Température de transition vitreuse
TGA	Analyse Thermogravimétrique
TLC/MS	Analyse de Chromatographie de Couche Mince couplée a Spectrometrie de Masse
U	Coefficient de transfert de chaleur
UV	Ultraviolette
W	Watts, unite de puissance
Δ	Chaleur
UA	Facteur de Calibration

Molécules

ACN	Acétonitrile
CDCI ₃	Chloroforme deutéré
CH ₂ Cl ₂	Dichlorométhane
ChCl	Chlorure de Choline
CO ₂	Dioxyde de Carbone
DMSO-d ₆	Dimethyl Sulfoxyde deutéré
EP	Ether de pétrole
EtOH	Ethanol
H ₂ O	Eau
HCl	Acide Chlorhydrique
Hex	hexanediamine
KMnO ₄	Potassium Permanganate
m-CPBA	Acide 3-Chloroperbenzoïque
MDI	méthylène diphenyl diisocyanate
MeOH-D	Méthanol déutééré
MeTHF	2-Methyltetrahydrofuran
MgSO ₄	Magnésium Sulphate
N ₂	Azote
NaCl	Chlorure de Sodium
NaOH	Hydroxyde de Sodium
NMP	N-methyl-2-pyrrolidone
Pri	Priamine 1075®
p-TSA	Acide Paratoluènesulphonique
TAEA	tris(2-aminoéthyl)amine
TBAB	Tetrabutylamonium Bromide
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene

Table de Matières

Le contexte : Synthèse de bis-carbonates cycliques à cœur aromatique pour la formation des polymères biosourcés	22
Cadre et objectifs scientifiques.....	23
Cadre Bibliographique.....	25
Problématique du CO ₂ du point de vue du développement durable	25
Dernières émissions de dioxyde de carbone.....	26
Cycle du carbone	28
Nature du dioxyde de carbone en tant que molécule	31
Valorisation du dioxyde de carbone	33
1. Récupération physique	34
2. Valorisation biologique	39
3. Valorisation chimique du CO ₂	40
Maturité Technologique des méthodes de valorisation chimique du CO ₂	41
Les ressources naturelles : un monde de possibilités pour la chimie verte	44
Synthèse et application des NIPU's	46
Voies de Synthèse de polyuréthanes.....	47
Voies de Synthèse pour Non-Isocyanate PolyUréthanes (NIPUs)	50
Mécanisme de la réaction de polyaddition.....	52
Avantages et défis de la synthèse des NIPU's.....	56
Applications de NIPU's.....	56
Chapitre 1. Synthèse de monomères bi-cyclocarbonates biosourcés	58
Le contexte : Synthèse de bis-carbonates cycliques à cœur aromatique.....	58
I.1. La lignine : une ressource importante de composés aromatiques naturels	58
I.2. Voies d'époxydation des molécules naturelles	66
I.3. Cycloaddition / extension de cycle, des époxydes en carbonates cycliques	75

I.4.	Monomères à cœur aromatique	83
Chapitre 2. Valorisation chimique du CO₂ pour la synthèse des monomères biosourcés		92
	Introduction	92
	Carbonatation des époxydes en autoclave.....	94
	Securité de procédé.....	94
II.1.	II. Expérimentation	96
	Matériaux et méthodes.....	96
II.2.	Description du réacteur	102
	Résultats Expérimentaux.....	107
II.3.	Généralités.....	107
II.4.	Conclusion.....	140
Chapitre 3 : Utilisation des carbonates cycliques pour des polymères biosourcés.....		141
	Introduction	142
III.1.	Description des monomères	142
III.2.	Préparation des NIPHUs linéaires	149
	1. Etude de l'aminolyse en masse par DSC.....	152
	2. Études de la polyaddition en milieu solvant	159
	3. Etude de systèmes réticulés	167
III.3.	Conclusions	172
Conclusion Générale.....		173
Perspectives.....		174
Annexes		190
	Annexe I.Partie Expérimentale	
	190	
	1. Synthèse du carbonate asymétrique à base d'eugénol.....	190
	Annexe II. Réaction carbonate cyclique et phenylethylamine : Mode Opérateur	193

Annexe III. Description de la procedure d'analyse par RMN	197
Description de l'appareil.....	197
Préparation de l'échantillon	197
Solvants utilisés.....	198
Analyse	198
Annexe IV. Procédure d'identification des composés par TLC-MS	199
1. Description de la Technique	199
Matériaux.....	199
2. Mode de fonctionnement	199
Annexe V. Description de la procedure d'analyse par HRMS	201
1. Description de l'appareil:	201
2. Préparation de l'échantillon :	201
3. Solvants utilisés:.....	201
Annexe VI. Description des Spectres Epectrométrie TLC-MS	202
Annexe VII. Attribution des pics par analyse RMN.....	205
1. Voie 1	205
2. Voie 2	206
Annexe VIII. Préparation de DES Choline chloride/ Imidazole.....	210
Annexe IX. Caractérisation des combinaisons NIPHU's linéaires	211
Annexe X. Caractérisation des NIPHU's réticulés	216

Liste de Figures

FIGURE 0- 1 REPRESENTATION DE LA PERTURBATION DU BILAN DE CARBONNE DU A L'INTERVENTION HUMAINE. REF (12).....	29
FIGURE 0- 2 RECORD DE CONCENTRATION DU DIOXYDE DE CARBONE A PARTIR DU 18EME SIECLE JUSQU'A PRESENT (13), (14)	30
FIGURE 0- 3 REPRESENTATION DE LA STRUCTURE MOLECULAIRE DU CO ₂	32
FIGURE 0- 4 VOIES DE VALORISATION DE CO ₂	34
FIGURE 0- 5 PROCEDES DE CAPTAGE ET STOCKAGE DU CO ₂	37
FIGURE 0- 6 EXEMPLES REPRESENTATIFS D'UTILISATION DU CO ₂ COMME ELEMENT CONSTITUTIF DU C1 DANS LA SYNTHESE ORGANIQUE. REF. (25).....	40
FIGURE 0- 7 REPARTITION DE PROJETS DE VALORISATION DE CO ₂ PAR FAMILLE TECHNOLOGIQUE ET PAR NIVEAU DE MATURITE (22).....	42
FIGURE 0- 8 QUANTITE NECESSAIRE DU CO ₂ PAR TONNE DE PRODUIT CHIMIQUE D'IMPORTANCE INDUSTRIELLE	43
FIGURE 0- 9 PLATEFEROMES (PETROLIERE ET RENOUVELABLE) UTILISABLES EN INDUSTRIE CHIMIQUE.....	45
FIGURE 0- 10 VOIE DE SYNTHESE CLASSIQUE POUR LA PRODUCTION DE POLYURETHANE.....	47
FIGURE 0- 11 INFLUENCE DES ISOCYANATES ALIPHATIQUES ET AROMATIQUES SUR LES PROPRIETES DU SYSTEME ADHESIF PU A BASE DE POLY(ESTER D'ETHER) POLYOL, REF. (35)	49
FIGURE 0- 12 VOIES PRINCIPALES DE SYNTHESE DE POLYURETHANES SANS ISOCYANATES	50
FIGURE 0- 13 MECANISME DE REACTION ENTRE AMINES ET CARBONATES CYCLIQUES, REF. (42)	53
Figure 1- 1 Structure représentative de la Lignine	60
Figure 1- 2 Liaisons communes présentes dans la structure de la Lignine	60
FIGURE 1- 3 UNITES PHENOLIQUES MAYORITAIRES PRESENTES DANS LA STRUCTURE DE LA LIGNINE	61
FIGURE 1- 4 DIFFERENTS PROCEDES DE SEPARATION DE LA LIGNINE DE LA MASSE LIGNOCELLULOSIQUE ET LES PROCEDES TECHNIQUES DE PRODUCTION DE LIGNINE CORRESPONDANTS.....	62
FIGURE 1- 5 OBTENTION DE VANILLINE A PARTIR D'ALCOHOL CONIFERYLIQUE.....	63
FIGURE 1- 6 SCHEMA GENERAL ENVISAGE DANS LE CADRE DE CETTE THESE	64
FIGURE 1- 7 SCHEMA D'OBTENTION DES CŒURS DE DIOL A BASE DE VANILLINE. REF. (59).....	64

FIGURE 1- 8 STRUCTURE DE LA MOLECULE EUGENOL.....	65
FIGURE 1- 9 OBTENTION D'ACETATE DE VANILLINE A PARTIR D'EUGENOL.....	65
FIGURE 1- 10 STRUCTURE D'UN EPOXYDE.....	66
FIGURE 1- 11 SYNTHÈSE DE L'OXYDE D'ETHYLENE.....	66
FIGURE 1- 12 SYNTHÈSE D'EPOXYDES A PARTIR DE CHLOROHYDRINES.....	67
FIGURE 1- 13 REACTION DE FORMATION D'OXYDE DE PROPYLENE ET 2-PHENYL-ETHANOL ...	68
FIGURE 1- 14 REACTION DE FORMATION DE POYURETHANE A PARTIR DE METHYLENE DIPHENYL DIISOCYANATE OU MDI.....	68
FIGURE 1- 15 REACTION DE PREPARATION D'ISOCYANATE A PARTIR DE PHOSGENE.....	69
FIGURE 1- 16 SYNTHÈSE DE CARBAMATES PAR ADDITION OU ELIMINATION ENTRE AMINE ET CARBONATE LINEAIRE	69
FIGURE 1- 17 REACTION DE POLYADDITION ENTRE CARBONATE CYCLIQUE ET AMINE PRIMAIRE	70
FIGURE 1- 18 REACTION DE REFERMETURE DU CARBONATE CYCLIQUE PAR DEGRADATION DE LA FONCTION CARBAMATE.....	71
FIGURE 1- 19 PRINCIPALES APPLICATIONS DES CARBONATES CYCLIQUES DANS L'INDUSTRIE .	72
FIGURE 1- 20 REACTION GLOBALE DE PHOSGENATION POUR LA SYNTHÈSE DES CARBONATES CYCLIQUES.....	72
FIGURE 1- 21 SUBSTITUANTS ALTERNATIFS POUR LA REACTION DE PHOSGENATION	73
FIGURE 1- 22 OBTENTION D'UN CARBONATE CYCLIQUE A PARTIR D'UN ALCOHOL PROPARGILIQUE ET CO ₂ CATALYSE PAR IODURE DE ZINC	73
FIGURE 1- 23 FORMATION DE POLY(□-HYDROXY-2-OXAZOLIDINONE) ENTRE UNE DIAMINE PRIMAIRE ET UN CARBONATE CYCLIQUE	74
FIGURE 1- 24 EXEMPLES D'OBTENTION DE CARBONATES CYCLIQUES PAR DECOMPOSITION DES POLYCARBONATES.....	74
FIGURE 1- 25 REACTION CLASSIQUE DE CYCLOADDITION DE CO ₂	75
FIGURE 1- 26 VOIES CATALYTIQUES DE SYNTHÈSE DE CARBONATES CYCLIQUES.....	77
FIGURE 1- 27 MECANISME CATALYTIQUE DE L'INSERTION DU CO ₂ AU SEIN D'UN EPOXYDE, ADAPTE DE LA REFERENCE (73).....	78
FIGURE 1- 28 MECANISME DE REACION PAR VOIE NUCLEOPHILE.....	80
FIGURE 1- 29 ORDRE DE REACTIVITE DES EPOXYDES	81
FIGURE 1- 30 MECANISME D'ACTIVATION DE CO ₂ PAR VOIE NUCLEOPHILE	81
FIGURE 1- 31 AUTRES CARBONATES SYNTHETISES A 20 BAR DE CO ₂ , EN PRESENCE DE 10% MOL DE 2-AMINOPYRIDINE	82

FIGURE 1- 32 REACTION DE CARBONATATION EN PRESENCE DE 2-AMINOPYRIDINE ET DE TBAB COMME CO-CATALYSEUR SUR LE BUTYLOXIRANE	82
FIGURE 1- 33 VOIES BASEES SUR LA CHIMIE VERTE POUR LA SYNTHESE DES CARBONATES CYCLIQUES ADAPTE DE LA REF (76).....	83
FIGURE 1- 34 REACTION D'ALKYLATION DIRECTE DE CARBONATE D'EPICHLOROHYDRINE A UN BISPHENOL	84
FIGURE 1- 35 REACTION ENTRE LE CARBONATE D'EPICHLOROHYDRINE ET LA HEXAMETHYLENEDIAMINE.....	86
FIGURE 1- 36 SYNTHESE DE DGEBA	86
FIGURE 1- 37 CARBONATATION DE DGEBA EN PRESENCE DE 2-AMINOPYRIDINE COMME CATALYSEUR.....	87
FIGURE 1- 38 SYNTHESE DE DIEPOXYDE A BASE DE VANILLINE ET PENTAERITHRITOL.....	87
FIGURE 1- 39 SYNTHESE DE DIEPOXYDE A BASE DE VANILLINE ET MESOERITHRITOL	88
FIGURE 1- 40 VOIE DE SYNTHESE DU DICARBONATE CYCLIQUE DE L'EUGENOL.....	88
FIGURE 1- 41 REACTION D'ELIMINATION THERMIQUE LORS DE LA CARBONATATION D'EUGENOL EPOXY SANS PRESENCE D'UNE ESPECE CO-CATALYTIQUE	89
Figure 2- 1 Diagramme général du réacteur RC1	103
FIGURE 2- 2 EXEMPLE DU PROFIL DE PUISSANCE PAR RAPPORT A LA TEMPERATURE DE REACTEUR (Tr) ET DE LA DOUBLE ENVELOPPE (Tj) EN MODE ETALONNAGE.....	105
FIGURE 2- 3 EXEMPLE TYPIQUE DES TENDANCES AU COURS D'UNE REACTION FAITE DANS LE REACTEUR CALORIMETRIQUE RC1	107
FIGURE 2- 4 VOIES DE SYNTHESE DU PRECURSEUR DIEPOXY.....	107
FIGURE 2- 5 VOIE DE REFERENCE EN TROIS ETAPES POUR LA SYNTHESE DU DIEPOXY D'EUGENOL	108
FIGURE 2- 6 REACTION D'ACETYLATION DE L'EUGENOL	109
FIGURE 2- 7 PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'ETAPE 1 SUR LE REACTEUR RC1 METTLER TOLEDO®	110
FIGURE 2- 8 TENDANCE DE LA CONVERSION THERMIQUE PAR RAPPORT A LA PUISSANCE DE REACTION	111
FIGURE 2- 9 TENDANCE DE MASSE REACTIONELLE PAR RAPPORT A LA PUISSANCE DE REACTION	111
FIGURE 2- 10 REACTION D'OXYDATION DE LA MOLECULE ACETYLE EUGENOL.....	115

FIGURE 2- 11 PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR L'OXYDATION SUR LE REACTEUR RC1 METTLER TOLEDO®.	116
FIGURE 2- 12 COURBES D'EVOLUTION DE LA PUISSANCE DE REACTION ET DE LA CONVERSION THERMIQUE.....	117
FIGURE 2- 13 COURBES D'EVOLUTION DE LA PUISSANCE DE REACTION ET DE LA MASSE DU MILIEU REACTIONELLE.....	117
FIGURE 2- 14 IDENTIFICATION PAR TLC/MS DES COMPOSES ACETYL EUGENOL OXYDE, ET SON ANALOGUE NON ACETYLE, SEUL COMPOSES DANS LE MELANGE ISUS DE L'ETAPE D'OXYDATION	119
FIGURE 2- 15 REACTION D'EPOXYDATION DU MELANGE EUGENOL ET ACETYL EUGENOL POUR SA CONVERSION EN EUGENOL MONO EPOXY	120
FIGURE 2- 16 REACTION D'EPOXYDATION PAR ADDITION D'EPICHLOROHYDRINE CATALYSEE PAR SOLUTION NAOH/ETHANOL SUR ACETYL EUGENOL OXYDE.....	121
FIGURE 2- 17 PROTOCOLE EXPERIMENTAL POUR LA REACTION D'EPOXYDATION D'ACETYL EUGENOL OXYDE SUR LE REACTEUR RC1 METTLER TOLEDO®.....	122
FIGURE 2- 18 PROFIL DE PUISSANCE DE REACTION PAR RAPPORT A LA CONVERSION THERMIQUE POUR L'ETAPE D'EPOXYDATION.	123
FIGURE 2- 19 VOIE GENERAL POUR LA FORMATION D'EUGENOL DIEPOXY EN 2 ETAPES.	126
FIGURE 2- 20 VOIE DE SYNTHESE DE L'EUGENOL MONO EPOXY PAR ALKYLATION DIRECTE DE L'EPICHLOROHYDRINE	127
FIGURE 2- 21 PROTOCOLE DE SYNTHESE EN REACTEUR RC1 METTLER TOLEDO POUR ETAPE D'ALKYLATION DIRECTE DE L'EUGENOL.	128
FIGURE 2- 22 COURBES DE CONVERSION THERMIQUE ET DE MASSE DU MILIEU REACTIONNEL EN FONCTION DU TEMPS.....	129
FIGURE 2- 23 COURBES DE L'EVOLUTION DE LA PUISSANCE DE REACTION ET DE LA MASSE DU MILIEU REACTIONNEL EN FONCTION DU TEMPS.	130
FIGURE 2- 24 MODE OPERATOIRE POUR LA REACTION D'OXYDATION DE LA DOUBLE LIAISON DE LA MOLECULE EUGENOL MONO EPOXY SUR LE RECTEUR RC1 METTLER TOLEDO®.....	132
FIGURE 2- 25 TENDENCES DE PUISSANCE ELECTRIQUE PAR RAPPORT A LA CONVERSION THERMIQUE POUR LA MOLECULE EUGENOL EPOXY EN EUGENOL DIEPOXY	133
FIGURE 2- 26 SUIVI EN SPECTROMETRIE DE RAMAN POUR LA FORMATION D'EUGENOL EPOXY	134
FIGURE 2- 27 REACTION DE CARBONATATION D'EUGENOL DIEPOXY	135
FIGURE 2- 28 CONVERSION THERMIQUE PAR RAPPORT A LA PUISSANCE DE REACTION, REACTION DE CYCLOADITION DE CO ₂ A L'EUGENOL DIEPOXY	137

FIGURE 2- 29 CONVERSION THERMIQUE CONTRASTEE AVEC LA CONSOMMATION DE CO₂.... 139

FIGURE 3- 1 COURBES TGA (A) ET DERIVEE (B) ENTRE 30°C ET 550°C SOUS N ₂ DES CARBONATES CYCLIQUES D-EUG (EN VERT), D-VME (EN BLEU) ET D-VPE (EN ROUGE)	144
FIGURE 3- 2 REACTIONS SECONDAIRES ENTRE AMINES ET URETHANES	145
FIGURE 3- 3 COURBES DSC DES MONOMERES DE GAUCHE A DROITE D-VME (EN BLEU), D-VPE (EN ROUGE) ET D-EUG (EN VERT) DE HAUT EN BAS : 1 ^{ERE} MONTEE (A), DESCENTE (B) ET 2 ^{EME} MONTEE (C)	146
FIGURE 3- 4 PROFIL RMN ¹ H DANS DMSO DU D-VME (EN BLEU) APRES DSC (EN ROUGE) AVANT DSC	147
FIGURE 3- 5 PROFIL RMN ¹ H DANS CDCL ₃ DU D-VME (A) APRES DSC (B) AVANT DSC	148
FIGURE 3- 6 PROFIL RMN ¹ H DANS CDCL ₃ DU D-EUG (A) APRES DSC (B) AVANT DSC	148
FIGURE 3- 7 SYNTHESE DE LA PRIAMINE® 1075	149
FIGURE 3- 8 PREPARATION DE LA DECANE DIAMINE.....	150
FIGURE 3- 9 VOIE DE SYNTHESE DE LA 1,6-HEXANEDIAMINE (HMDA) A PARTIR DE BUTADIENE.	151
FIGURE 3- 10 COURBES DSC DES DIAMINES SUR LA PLAGE DE TEMPERATURE (0-150°C). DE GAUCHE A DROITE DECANEDIAMINE (EN VIOLET), PRIAMINE® 1075 (EN VERT OLIVE) ET HEXANEDIAMINE (EN TURQUOISE). DE HAUT EN BAS : PREMIERE MONTEE (A), DESCENTE (B), DEUXIEME MONTEE (C).....	151
FIGURE 3- 11 MECANISME D'ACTON DU TBD POUR L'ACTIVATION DU CARBONATE CYCLIQUE ET AMINES	152
FIGURE 3- 12 COURBES DSC SOUS N ₂ DU TBD. DE GAUCHE A DROITE PREMIERE MONTEE (A), DESCENTE (B), DEUXIEME MONTEE (C)	152
FIGURE 3- 13 SPECTRE RMN ¹ H CDCL ₃ APRES DSC DU MELANGE D-EUG-PRIAMINE® NON-CATALYSEE.	153
FIGURE 3- 14 THERMOGRAMMES DSC DE COMBINAISON VME-PRI, CATALYSEE ET NON CATALYSEE	154
FIGURE 3- 15 THERMOGRAMMES DE LA DEUXIEME MONTEE EN DSC POUR DE COMBINAISON VME-PRI, CATALYSEE ET NON CATALYSEE	155
FIGURE 3- 16 THERMOGRAMMES DSC DE COMBINAISON D-EUG-PRI, CATALYSEE ET NON CATALYSEE	157

FIGURE 3- 17 THERMOGRAMMES DE LA DEUXIEME MONTEE EN DSC POUR DE COMBINAISON D-EUG-PRI, CATALYSEE ET NON CATALYSEE.....	157
FIGURE 3- 18 SUIVI PAR IRFT DE LA REACTION D-EUG/ PRIAMINE® A 60°C DANS LE ME-THF.	160
FIGURE 3- 19 DSC (2EME MONTEE) ET TGA DES POLYMERES LINEAIRES SYNTHETISES EN MILIEU SOLVENT	163
FIGURE 3- 20 SYNTHESE DU ME-THF A PARTIR DE SUCRES.....	164
FIGURE 3- 21 CONVERSION FTIR POUR LA REACTION D-EUG-PRI EN ME-THF A 60°C ET A 80°C	165
FIGURE 3- 22 CHROMATOGRAMME GPC EN FONCTION DU TEMPS A 60°C ET A 80°C DANS LE ME-THF.....	165
FIGURE 3- 23 REPRESENTATION DE LA REACTION CARBONATE CYCLIQUE ET AMINE	166
FIGURE 3- 24 $11 - p = f(t)$ A 60°C ET 80°C SUIVI PAR IRFT (ROUGE) ET RMN ¹ H (BLEU)	167
FIGURE 3- 25 REACTION D-EUG-TAEA	168
FIGURE 3- 26 REACTION D-EUG-DEC-TAEA	168
FIGURE 3- 27 TGA DU D-EUG/TAEA AVANT ET APRES SECHAGE A 100°C.....	169
FIGURE 3- 28 DSC AVANT ET APRES SECHAGE DU D-EUG-TAEA	170
FIGURE 3- 29 DMA AVANT (EN BLEU) ET APRES (EN VERT) SECHAGE DU D-EUG-TAEA. MONTRANT LE MODULE DE PERTE (A) ET LA TAN DELTA (B)	171
FIGURE A- 1 VOIE SYNTHETIQUE COMPLETE POUR LA MODIFICATION DE L'EUGENOL EN CARBONATE BISCYCLIQUE D'EUGENOL	190
FIGURE A- 2 VOIE SYNTHETIQUE DU MODELE SIMPLE ENTRE CARBONATE CYCLIQUE ET PHENYLETHYLAMINE.....	193
FIGURE A- 3 PRODUITS DE LA REACTION ENTRE LA PHENYLETHYLAMINE ET LE D-VME (A) ET D-EUG (B).....	194
FIGURE A- 4 PROFIL 1H RMN POUR LA REACTION ENTRE D-VME-PHÈT FAITE EN TUBE SCELE	194
FIGURE A- 5 PROFIL 1H RMN POUR LA REACTION ENTRE D-EUG-PHÈT FAITE EN TUBE SCELE	195
FIGURE A- 6 PROFIL HRMS POUR LA REACTION ENTRE D-EUG-PHÈT FAITE EN TUBE SCELE..	195
FIGURE A- 7 DETAIL DES PICS HRMS POUR LA REACTION ENTRE D-EUG-PHÈT FAITE EN TUBE SCELE	196

FIGURE A- 7 PROFIL 1H RMN POUR LA REACTION ENTRE D-VME-PHET FAITE EN TUBE SCELE	197
FIGURE A- 6 PLAQUE CCM UTILISEE POUR ANALYSE TLC-MS.....	202
FIGURE A- 7 IDENTIFICATION DE D-EUG EN HRMS.....	202
FIGURE A- 8 ATTRIBUTION DE PICS RMN POUR L'ACETYL EUGENOL APRES LAVAGE	205
FIGURE A- 9 ATTRIBUTION DES PICS POUR ACETYL EUGENOL OXYDE APRES LAVAGE.....	206
FIGURE A- 10 ATRIBUTION DES PICS POUR LE PRODUIT ME-EUG ISSU DE LA SYNTHESE D'ALKYLATION DIRECTE DE L'EUGENOL.....	207
FIGURE A- 11 ATTRIBUTION DES PICS POUR LE PRECURSEUR EUGENOL DIEPOXY (E-EUG) APRES PURIFICATION.....	208
FIGURE A- 12 ATTRIBUTION DE PIC POUR EUGENOL DICARBONATE D-EUG PRODUIT DANS LE REACTOR RC1 METTLER TOLEDO.....	209
FIGURE A- 13 REACTION CHLORURE DE CHOLINE ET IMIDAZOLE.....	210
FIGURE A- 14 THERMOGRAMMES EN DSC POUR LA COMBINAISON D-EUG-DEC (A) ET D-VPE- DEC (B) CATALYSEE ET NON CATALYSEE.....	211
FIGURE A- 15 THERMOGRAMMES POUR LA COMBINAISON D-VPE-PRI PREMIERE MONTEE (A), 2 ^{EME} MONTEE ET DESCENTE, PRODUIT NON CATALYSE (B) 2 ^{EME} MONTEE ET DESCENTE, PRODUIT CATALYSE (C).....	212
FIGURE A- 16 PROFIL 1H RMN POUR LES COMBINAISONS NON CATALYSEES DE D-VME AVEC LES DIFFERENTES DIAMINES	213
FIGURE A- 17 PROFIL 1H RMN POUR LES COMBINAISONS CATALYSEES DE D-VME AVEC LES DIFFERENTES DIAMINES	213
FIGURE A- 18 PROFIL 1H RMN POUR LES COMBINAISONS NON CATALYSEES DE D-EUG AVEC LES DIFFERENTES DIAMINES	214
FIGURE A- 19 PROFIL 1H RMN POUR LES COMBINAISONS CATALYSEES DE D-EUG AVEC LES DIFFERENTES DIAMINES	215
FIGURE A- 20 THERMOGRAMMES TGA DES MATERIAUX RETICULES	216
FIGURE A- 21 DSC 2 ^{EME} MONTEE ET DESCENTE POUR LES DIFFERENTS COMBINAISONS RETICULEES.....	216

Liste des Tableaux

TABLEAU 0- 1 AVANTAGES DE NIPU'S PAR RAPPORT AUX PU'S REF (51)	57
--	----

Tableau 1- 1 Résultats pour les réactions d'alkylation directe de carbonate d'épichlorohydrine à Bisphénol A 85

TABLEAU 1- 2 RESULTATS POUR LA CARBONATATION DE E-VME ET E-EUG AVEC 2-AMINOPYRIDINE COMME CATALYSEUR 89

TABLEAU 1- 3 CONDITIONS ET RESULTATS DE LA CARBONATATION POUR E-EUG, E-VME ET E-VPE..... 90

Tableau 2- 1 Réactifs utilisés pour les réactions en RC1 96

TABLEAU 2- 2 DESCRIPTION DES TERMES DE L'EQUATION DU BILAN THERMIQUE..... 100

TABLEAU 2- 3 ETAT PHYSIQUE DE BRUT REACTIONEL POUR TOUTES LES ETAPES DE LA VOIE DE SYNTHESE 1..... 102

TABLEAU 2- 4 CARACTERISTIQUES GENERALES DU REACTEUR RC1 METTLER TOLEDO@... 103

TABLEAU 2- 5 REACTIFS POUR L'ETAPE D'ACETYLATION 109

TABLEAU 2- 6 RESULTATS CALORIMETRIQUES POUR LA REACTION D'ACETYLATION D'EUGENOL 112

TABLEAU 2- 7 REACTIFS POUR L'ETAPE D'OXYDATION 115

TABLEAU 2- 8 RESULTATS CALORIMETRIQUES POUR LA REACTION D'OXYDATION D'ACETYL EUGENOL 118

TABLEAU 2- 9 RESULTATS CALCULES POUR LE RENDEMENT DE ACETYL EUGENOL OXYDE A PARTIR DE L'ANALYSE RMN 119

TABLEAU 2- 10 REACTIFS UTILISES POUR L'ETAPE D'EPOXYDATION..... 121

TABLEAU 2- 11 RESULTATS CALORIMETRIQUES POUR LA REACTION D'EPOXYDATION D'ACETYL EUGENOL OXIDE 124

TABLEAU 2- 12 REEACTIFS UTILISES POUR LA REACTION D'ALKYLATION DIRECTE D'EUGENOL 127

TABLEAU 2- 13 RESULTATS CALORIMETRIQUES POUR LA REACTION D'ALKYLATION ENTRE L'EUGENOL ET L'EPICHLOROHYDRINE 131

TABLEAU 2- 14 RESULTATS CALORIMETRIQUES POUR L'OXIDATION D'EUGENOL MONOPOXY 135

TABLEAU 3- 1 CARACTERISTIQUES GENERALES DES CARBONATES CYCLIQUES SYNTHETISES 143

TABLEAU 3- 2 TEMPERATURES DE DEGRADATION PAR TGA DES CARBONATES CYCLIQUES SYNTHETISES.....	144
TABLEAU 3- 3 RESULTATS CALORIMETRIQUES POUR LES CARBONATES CYCLIQUES SYNTHETISES	146
TABLEAU 3- 4 CARACTERISTIQUES PRIAMINE® 1075	150
TABLEAU 3- 5 REACTIONS CONCERNANT LE D-VME AVEC LES DIFFERENTES AMINES	154
TABLEAU 3- 6 AMINOLYSES AVEC D-VME, SANS TBD. CONVERSION RMN 1H, M_w , PROPRIETES THERMIQUES DU MATERIAU.....	156
TABLEAU 3- 7 RESULTATS EN DSC ET CONVERSION EN RMN POUR L'AMINOLYSE AVEC D-EUG	158
TABLEAU 3- 8 HBA ET HBD UTILISES DANS CE TRAVAIL POUR PREPARER LES DES	161
TABLEAU 3- 9 RESULTATS DE CONVERSION POUR LA COMBINAISON D-EUG + PRIAMINE® .	161
TABLEAU 3- 10 RESULTATS DE CONVERSION POUR LA COMBINAISON D-EUG+DECANEDIAMINE	162
TABLEAU 3- 11 RESULTATS DE STABILITE THERMIQUE DES PRODUITS FAITS EN MILIEU SOLVANT	163
TABLEAU 3- 12 SUIVI CINETIQUE PAR RMN, GPC ET FTIR POUR COMBINAISON D-EUG + PRIAMINE® DANS LE METHYL-THF	164
TABLEAU 3- 13 CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES FILMS SYNTHETISES	169
TABLEAU 3- 14 RESULTAT DE TAUX DE GONFLEMENT ET D'EXTRACTION POUR LES SYSTEMES RETICULES.	170
TABLEAU 3- 15 COMPILATION DES RESULTATS CALORIMETRIQUES APRES TAUX DE GONFLEMENT POUR LES COMBINAISONS RETICULEES.....	171
Tableau A- 1 Spécifications de le spectromètre HRMS	201
TABLEAU A- 2 RESUME DES MASSES IDENTIFIEES PAR TLC-MS POUR L'ECHANTILLON BRUT D'EUGENOL EPOXY.....	203
TABLEAU A- 3 RESUME DES MASSES IDENTIFIEES PAR TLC-MS POUR L'ECHANTILLON BRUT DE DICARBONATE D'EUGENOL.	204

Le contexte : Synthèse de bis-carbonates cycliques à cœur aromatique pour la formation des polymères biosourcés

Les niveaux de dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère ont augmenté de manière alarmante au cours des dernières décennies, atteignant des niveaux tels que la couche d'ozone ne peut plus évacuer la chaleur de manière naturelle et adéquate. Cela témoigne, entre autres, des diverses catastrophes naturelles qui pourraient se produire dans un avenir pas si lointain à la suite de la rupture du bon équilibre entre les différents gaz à effet de serre. Une responsabilité majeure réside dans le fait que ce déséquilibre est d'origine anthropomorphique et qu'il s'accroît.

Ce paradigme est en partie dû à la dépendance de nombreux secteurs de la vie quotidienne aux combustibles fossiles, qui sont encore en tête dans des domaines clés comme l'énergie, l'agriculture et l'industrie en général.

D'autre part, nous pouvons mettre en balance les efforts de différents groupes de recherche dans divers pays du monde, à une transition vers les sources renouvelables qui cherche principalement à rompre la dépendance aux ressources fossiles et/ou non renouvelables. Dans ce cadre, une alternative prometteuse est de valoriser ces émissions excessives de dioxyde de carbone, c'est-à-dire de les utiliser comme matières premières dans des réactions permettant la formation de produits à haute valeur ajoutée. L'autre axe fondamental dans le cadre de cette thèse est le remplacement de la voie classique d'obtention des polyuréthanes, par une voie alternative consistant en la synthèse de polyuréthanes sans isocyanates, ou NIPUs (non-isocyanate polyurethanes, en Anglais).

Cette dernière est obtenue par une réaction de polyaddition, en faisant réagir des amines bifonctionnelles avec des carbonates cycliques, les premières fournissant un segment "souple", les seconds un segment rigide présentant deux particularités : une nature aromatique et une teneur en dioxyde de carbone, ayant été obtenus par cycloaddition de dioxyde de carbone sur des époxydes d'origine naturelle car dérivés de sources telles que les huiles végétales ou bien de la lignine, un mélange complexe de composés que l'on trouve facilement dans la biomasse solide, comme le bois, dont certains composés sont extraits industriellement et qui sont abordés dans le cadre de cette thèse, en raison de leur nature aromatique, de leur accessibilité économique et de leur réactivité facile dans des conditions souhaitables.

Cadre et objectifs scientifiques

Dans le cadre de cette étude, le captage et la valorisation chimique du CO₂ sont obtenus à partir d'une réaction de cycloaddition avec des époxydes. L'activation de cette réaction est réalisée à partir de la voie catalytique mise en évidence par le groupe de chercheurs du laboratoire de Chimie Organique Bioorganique Réactivité et Analyse (COBRA), basée sur la réactivité des amines hétérocycliques avec le CO₂.

L'objectif est de capter le CO₂ sous forme de carbamate à l'aide d'un catalyseur aminé (amine hétérocyclique), puis le faire réagir avec un époxyde pour former directement un carbonate cyclique. Cette voie développée en absence de solvants ou d'espèces co-catalytiques, aboutit à un procédé plus respectueux de l'environnement.

Des expériences préalablement menées par le laboratoire COBRA puis avec le LSPC, ont établi la faisabilité des réactions pour des époxydes simples, comme l'épichlorohydrine ou le phényl oxirane. Une description de ces résultats obtenus à l'échelle laboratoire et des conditions qui ont motivé le choix du système d'étude, est présentée dans le **chapitre 1** de ce mémoire. Le système de valorisation chimique à l'aide d'amines hétérocycliques présente un grand potentiel pour la production de carbonates cycliques à l'échelle industrielle. L'absence de solvants ou co-catalyseurs pendant la réaction offre la possibilité d'envisager des opérations de séparation et de purification plus simples en aval, ainsi que les caractérisations des produits synthétisés.

Le **chapitre 2** est consacré à l'étude des conditions opératoires et à la modélisation de la cinétique de la réaction chimique. Des mécanismes de réaction probables, incluant le mécanisme proposé par le laboratoire COBRA, sont étudiés pour la modélisation de la cycloaddition entre le CO₂ et un époxyde synthétisé à base d'un substrat biosourcé, catalysé par la 2-aminopyridine. L'objectif de cette partie est de mieux comprendre les interactions chimiques entre les espèces, d'optimiser les conditions opératoires afin de proposer une alternative simplifiée pour la modélisation des cinétiques complexes. Nous discuterons de ces questions et des effets possibles sur les rendements et la pureté des monomères synthétisés. Nous avons pu réaliser différentes synthèses sur des époxydes commerciaux, mais dans ce chapitre nous modifierons la molécule de base pour synthétiser le précurseur à l'échelle pilote (>100 g). Des aspects tels que la chaleur spécifique, les conditions de réaction, l'inertie, la vitesse d'agitation et le mode thermodynamique devront être pris en compte.

Les interactions entre les carbonates cycliques synthétisés sont décrites dans les chapitres 1 et 2 de ce manuscrit avec les différents types d'amines ainsi que les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux résultants sont décrites dans le **Chapitre 3** de ce mémoire. Cette étude est menée en collaboration avec le groupe de chercheurs de l'équipe des Matériaux Macromoléculaires du laboratoire de Polymères, Biopolymères et Surfaces (PBS). L'objectif est d'étudier de telles interactions, ainsi que les propriétés mécaniques, chimiques et possibles applications pour les matériaux synthétisés.

Enfin, nous exposerons les conclusions générales et les perspectives, présentées dans une séquence logique, en suivant l'ordre de chaque objectif, comme une manière de répondre aux questions posées pour chaque problématique soulevée tout au long de cette étude.

Un chapitre d'annexes comprenant les modes opératoires, les méthodes analytiques et les spectrogrammes respectifs correspondant aux expériences pourront être consultés à tout moment.

Cadre Bibliographique

Problématique du CO₂ du point de vue du développement durable

L'organisation des Nations Unies, dans leur rapport de 1987 (United Nations, 1987) intitulé « Notre avenir commun », introduit le concept de développement durable et reconnaît également l'énergie durable comme l'un de ses principaux objectifs. Quatre ans plus tard, la même institution a souligné la nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre dans le cadre de sa convention sur le changement climatique et du protocole de Kyoto. En 2000, le concept de développement énergétique durable a été introduit par le rapport d'évaluation de l'énergie dans le monde (IISD, 2001), et a été repris et mis en avant l'année suivante lors de la 9^{ème} Commission pour le développement durable (CSD9)(9th Commission for Sustainable Development, 2001). Il a été complété par différentes commissions, organismes et initiatives au cours des 15 années suivantes, pendant lesquelles différents indicateurs ont été introduits, notamment un ensemble d'indicateurs pour le développement énergétique durable présenté par des organismes tels que l'AIE (Agence internationale de l'Énergie), l'UNDESA (Département des affaires économiques et sociales des Nations Unies), l'AIEA (l'Agence Internationale de l'Energie Atomique), Eurostat et l'AEE (Association of Electric Engineers) en 2005.

Grâce à ces efforts, quatre thèmes interdépendants ont été identifiés en rapport avec la réalisation de l'ODD7 (Objectif de développement durable 7: Énergie propre et d'un coût abordable), désormais reconnu, dont l'objectif reste le même aujourd'hui, à savoir assurer la durabilité énergétique de la manière la plus efficace possible à tous les niveaux. Ces axes sont l'approvisionnement durable en énergie, l'accès à des services énergétiques modernes et abordables, la sécurité énergétique et la consommation durable d'énergie. Ce dernier point est directement lié à la réduction des gaz à effet de serre et à l'utilisation des ressources fossiles. Par exemple, dans les pays en voie de développement, l'accès aux services énergétiques modernes fait souvent défaut à de nombreux ménages, ce qui conduit à l'utilisation du charbon ou à la dépendance aux combustibles fossiles pour répondre à leurs besoins énergétiques, mais c'est un défi pour le respect de la DCG7 en termes d'émissions de gaz à effet de serre.

L'une de ces sphères est la sphère environnementale, qui est considérée d'une importance vitale en raison de sa signification pour les sociétés actuelles dans leur ensemble. On peut s'attendre à ce qu'après la croissance économique mondiale et l'ère de la révolution industrielle, certains moyens soient devenus essentiels pour faciliter le modus vivendi des populations du monde entier, mais cela a également entraîné une utilisation excessive des ressources naturelles et, plus encore, des ressources non renouvelables dont la disponibilité et l'utilisation sont limitées. À cela s'ajoutent les complications que nous connaissons dans l'industrie comme des processus polluants, précisément à cause de l'utilisation de certains agents d'origine fossile, qui conduisent non seulement à une dégradation de l'environnement, mais aussi à l'épuisement de ces ressources non renouvelables et aux problèmes que l'utilisation de produits chimiques classiques dérivés du pétrole, dont la plupart sont toxiques, causent à la santé et à la sécurité de la population.

Ce qui précède fait partie des motivations de la communauté scientifique pour chercher des moyens de substituer ces produits pétrosourcés par d'autres issus de ressources renouvelables, afin de préserver les ressources existantes d'une manière plus respectueuse de l'environnement et de la santé des personnes, avec des implications économiques positives pour les processus en général.

Sur le podium des sources d'énergie les plus utilisées dans le monde figurent le pétrole, le charbon et le gaz naturel, trois types de combustibles fossiles.

Dernières émissions de dioxyde de carbone

Le scénario "émissions nettes nulles d'ici à 2050" (NZE) (*Net Zero by 2050 - A Roadmap for the Global Energy Sector*, s. d.) est conçu pour montrer ce qui est nécessaire dans les principaux secteurs, par différents acteurs, et à quel moment, pour que le monde atteigne des émissions nettes de CO₂ liées à l'énergie et aux processus industriels d'ici à 2050.

Ce scénario vise également à minimiser les émissions de méthane du secteur de l'énergie. Ces dernières années, le secteur de l'énergie était responsable des trois quarts des émissions mondiales de la part anthropique des gaz à effet de serre (GES). Parallèlement aux mesures visant à réduire toutes les autres sources d'émissions de GES, la réalisation d'émissions nulles de CO₂ dans le secteur de l'énergie d'ici à 2050 est compatible avec une probabilité d'environ 50 % de limiter l'augmentation de la température moyenne mondiale à long terme à 1,5 °C. (*IPCC_AR6_WGIII_FinalDraft_Chapter01.pdf*, s. d.)

Le dioxyde de carbone est, parmi d'autres (CO, CO₂, CH₄), une des sources de carbone en C¹ les plus intéressantes car elle est renouvelable, non toxique, ininflammable, facilement disponible et relativement bon marché. Il peut être converti en carburants, matériaux et produits chimiques à valeur ajoutée, en remplacement d'autres substances moins respectueuses de l'environnement. (Bondarenko et al., 2019a)

Les émissions mondiales de CO₂ ont diminué de 5,8 % en 2020 par rapport à 2015, soit près de 2 Gt de CO₂, le chiffre le plus important jamais enregistré et près de cinq fois supérieur à la baisse de 2009 qui a suivi la crise financière mondiale. En 2020, les émissions de CO₂ ont diminué plus que la demande d'énergie en raison de la pandémie, qui a affecté la demande de pétrole et de charbon plus que les autres sources d'énergie, tandis que les énergies renouvelables ont augmenté. (Sundquist, 1993), (Shobhakar Dhakal et al., s. d.)

Les émissions mondiales de CO₂ liées à l'énergie ont augmenté de 0,9 % ou 321 Mt en 2022, atteignant un nouveau sommet de plus de 36,8 Gt. L'augmentation de l'année dernière fait suite à deux années d'oscillations exceptionnelles des émissions liées à l'énergie. Les émissions ont diminué de plus de 5 % en 2020, la pandémie de grippe aviaire ayant réduit la demande d'énergie. En 2021, les émissions ont rebondi pour dépasser les niveaux d'avant la pandémie, en augmentant de plus de 6 %, parallèlement à la relance économique et à la mise en place de vaccins.

Les émissions totales de gaz à effet de serre liées à l'énergie ont augmenté de 1,0 % pour atteindre un niveau record de 41,3 Gt CO₂-eq. Les émissions de CO₂ provenant de la combustion d'énergie et des procédés industriels représentaient 89 % des émissions de gaz à effet de serre liées à l'énergie en 2022. (International Energy Agency, 2023)

Il existe une forte divergence entre les perspectives d'émissions dans les économies avancées, d'une part, et les économies de marché émergentes et en développement, d'autre part. Dans les économies avancées, malgré un léger rebond au début des années 2020, les émissions de CO₂ devraient être réduites d'environ un tiers entre 2020 et 2050, grâce à l'impact des politiques et des progrès technologiques en matière de réduction de la demande d'énergie et de passage à des carburants plus propres. Dans les marchés émergents et les économies en développement, la demande d'énergie continue de croître fortement en raison de l'augmentation de la population, de la forte croissance économique, de l'urbanisation et de l'expansion des infrastructures; ces effets l'emportent sur les améliorations de l'efficacité énergétique et le déploiement de technologies propres. (International Energy Agency, 2020).

Cycle du carbone

Le CO₂ est le point central du cycle du carbone. Toute matière organique, animale ou végétale, est vouée à la décomposition et la transformation ultime en CO₂. Le dioxyde de carbone, indispensable à la vie sur Terre car vital pour les végétaux, est consommé par les plantes et les algues pour se retrouver sous une forme réduite, incorporée à la biomasse, principalement sous forme de cellulose et de lignine. Ainsi, il a été montré dans les travaux de Ainsworth & Long, 2005 que, depuis un siècle environ, l'augmentation importante du taux de CO₂ atmosphérique avait entraîné une augmentation de la photosynthèse, donc de la vitesse de croissance des végétaux d'environ 30%. (Ainsworth & Long, 2005) Ce phénomène est appelé fertilisation par le CO₂. Ainsi, la déforestation causée par l'extension des surfaces cultivées à des fins vivrières ou de production d'agro-carburants, ou encore par l'extension des zones urbaines, contribue très largement à limiter le captage du CO₂ atmosphérique par les plantes.

Le cycle du carbone intervient dans certains processus bien connus comme la photosynthèse et la respiration, la décomposition de la matière organique, ou encore les échanges gazeux organiques et les processus de combustion naturelle ou artificielle.

Tous ces processus se produisent en même temps et sont tous constitutifs d'un cycle délicatement équilibré, permettant la circulation du carbone sous différentes formes en tant que partie de substances de natures différentes. Toute perturbation est considérée comme un risque important pour la durabilité de divers environnements, le carbone étant un élément constitutif d'un large éventail de composés essentiels à notre vie quotidienne. La Figure 0- 1 est une représentation de la perturbation du bilan de carbone dû aux émissions anthropogéniques. Chaque flèche représente les flux d'échange entre le CO₂ et les différents substrats.

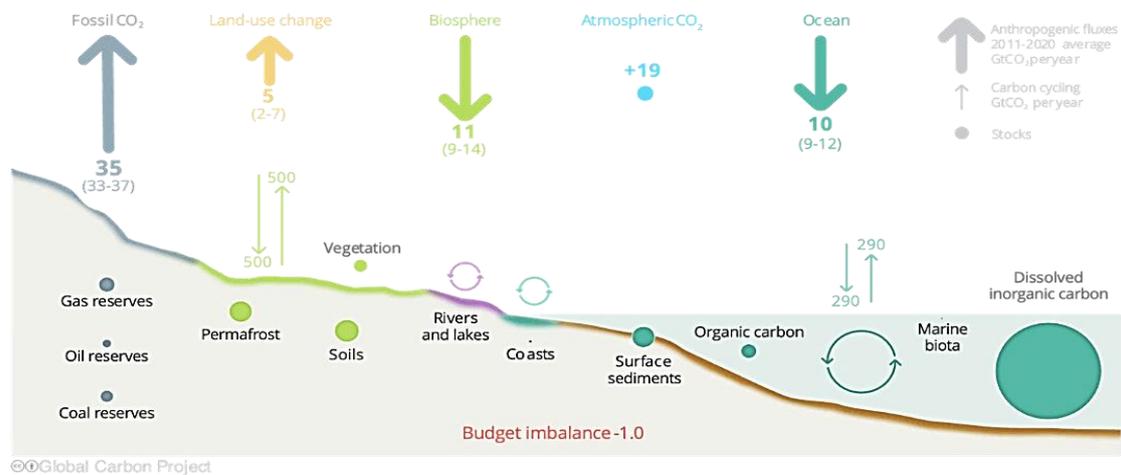


Figure 0- 1 Représentation de la perturbation du bilan de carbone due à l'intervention humaine.
Ref (Friedlingstein et al., 2022)

Ce sont ces perturbations qui ont été observées au cours des dernières décennies, voir Figure 0- 1 et c'est surtout l'excès de processus anthropologiques qui contribue le plus aux perturbations auxquelles on attribue actuellement les effets du changement climatique, un phénomène essentiellement défini comme la dégradation des conditions optimales dans certains milieux environnementaux vitaux, dans lesquels l'excès de gaz à effet de serre, surtout le dioxyde de carbone, dont les niveaux atmosphériques ont atteint un niveau de plus en plus élevé au fil des ans, contribue pour une grande part à l'impact négatif de ce phénomène. Ces émissions de CO₂ sont soit diffuses (nombreuses sources à faible concentration), soit concentrées. Ces dernières, provenant principalement du secteur industriel et de la production d'énergie, pourraient être utilisées comme matière première lorsque les systèmes de captage du CO₂ seront opérationnels (ADEME, 2010).

Le rapport annuel 2022 du GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) sur les perturbations des cycles biogéochimiques des différents gaz à effet de serre fournit des arguments sur l'influence de l'activité humaine sur ces valeurs élevées. Les concentrations atmosphériques actuelles des trois GES sont plus élevées que jamais au cours des 800 000 dernières années, atteignant 409,9 parties par million (ppm) de CO₂, 1866,3 parties par milliard (ppb) de CH₄ et 332,1 ppb de N₂O en 2019. Les concentrations actuelles de CO₂ dans l'atmosphère Figure 0- 2 en violet, sont également sans précédent au cours des deux derniers millions d'années. Les mesures effectuées dans la calotte glaciaire ont montré que la température à la surface de la Terre a toujours été fluctuante, voir Figure 0- 2 en bleu, de même que le taux atmosphérique de CO₂.

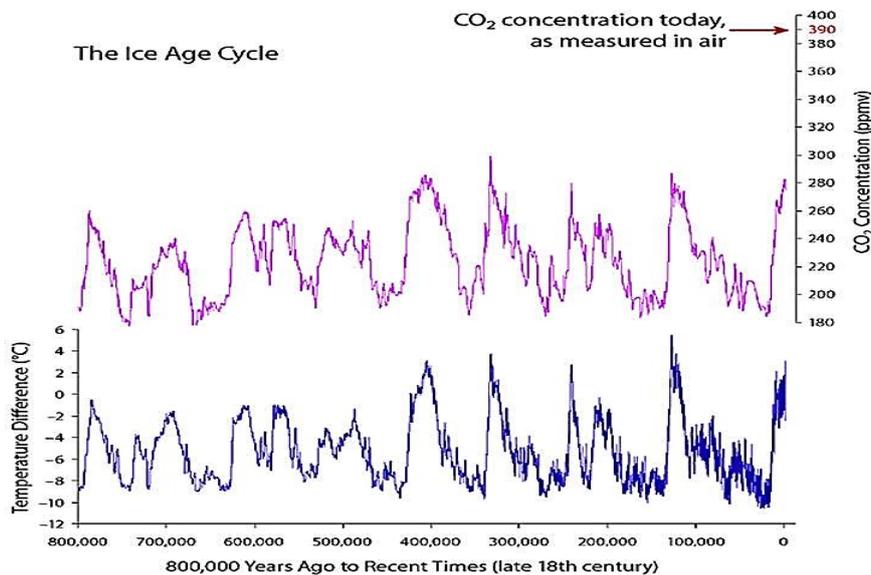


Figure 0- 2 Record de concentration du dioxyde de carbone à partir du 18ème siècle jusqu'à présent (Lüthi et al., 2008), (Jouzel et al., 2007)

Cette évaluation repose sur de multiples sources de données, notamment les gradients atmosphériques et les données isotopiques et d'inventaire. Au cours de la dernière décennie, les émissions anthropiques annuelles moyennes de CO₂, CH₄ et N₂O ont atteint les niveaux les plus élevés de l'histoire de l'humanité, avec respectivement $10,9 \pm 0,9$ pétagrammes de carbone par an (PgC an⁻¹, 2010-2019), 335-383 téragrammes de méthane par an (TgCH₄ an⁻¹, 2008-2017) et 4,2-11,4 téragrammes d'azote par an (TgN an⁻¹, 2007-2016). (Eyring, Veronica & Nathan P. Gillett, s. d.)

En ce qui concerne les conséquences océaniques, le GIEC déclare : "Les modèles du système terrestre (MSE) prévoient une diminution de l'oxygène de subsurface (100-600 m) de 32 à 71 % supérieure, selon le scénario, à celle indiquée dans le rapport spécial sur l'océan et la cryosphère (SROCC) pour la période 2080-2099. Ceci est attribué à l'effet du réchauffement accru de la surface dans les modèles CMIP6, qui augmente la stratification de l'océan et réduit la ventilation". (Canadell, Joseph et al., s. d., p. 677) Les projections inquiétantes pour les 100 prochaines années montrent que le scénario le plus pessimiste de ces dernières décennies est celui auquel nous sommes parvenus aujourd'hui, ce qui, à moyen terme, mettrait gravement en danger un large éventail de réserves naturelles, affectant la qualité des ressources de base et donc la qualité de vie dans de nombreux écosystèmes.

Au cours des six dernières décennies, la fraction moyenne des émissions anthropiques de CO₂ qui s'est accumulée dans l'atmosphère (appelée fraction atmosphérique) est restée presque constante, à environ 44 %. Les puits de CO₂ océaniques et terrestres ont continué de croître au cours des six dernières décennies en réponse à l'augmentation des émissions anthropiques de CO₂. La variabilité interannuelle et décennale des puits océaniques et terrestres régionaux et mondiaux indique que ces puits sont sensibles aux conditions climatiques et donc au changement climatique. (Canadell, Joseph et al., s. d., p. 676)

Nature du dioxyde de carbone en tant que molécule

Le dioxyde de carbone a été découvert en 1638 par le médecin belge Jan Baptist Van Helmont. Vers 1750, il a été étudié par Joseph Black, un chimiste et physicien écossais. Joseph Priestley, un berger anglais, a isolé le dioxyde de carbone en 1766 et, en 1776, le chimiste français Antoine Laurent de Lavoisier a démontré la production de CO₂ lorsque le carbone brûle en présence d'oxygène.

Le dioxyde de carbone est une molécule symétrique et linéaire comme montré dans la Figure 0- 3. C'est une substance abondante et très bon marché qui devient toxique à des concentrations supérieures à 3 % dans l'air. Cependant, en raison de sa faible réactivité, peu de procédés industriels utilisent le dioxyde de carbone comme matière première. C'est l'état d'oxydation ultime du carbone, le dernier stade de tout atome de carbone organique sur Terre, en équilibre avec les carbonates minéraux de la croûte terrestre. Le CO₂ est l'intermédiaire essentiel du cycle du carbone, dans lequel des processus de réduction ont lieu pendant la photosynthèse. En raison de sa stabilité, le développement de procédés industriels utilisant cette molécule comme matière première constitue un obstacle majeur pour l'industrie. C'est une molécule dont l'enthalpie de formation ($\Delta G_f^\circ = - 394,4 \text{ kJ/mol}$) nécessite un apport important d'énergie d'activation pour la faire réagir (Sakakura et al., 2007).

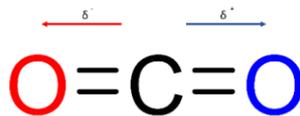


Figure 0- 3 Représentation de la Structure moléculaire du CO₂

A partir de sa structure moléculaire, certaines propriétés macroscopiques peuvent être énoncées :

- Le CO₂ représente le degré ultime d'oxydation du carbone. Il s'agit d'une molécule très stable et relativement inerte chimiquement ;
- C'est un gaz faiblement acide, légèrement soluble dans l'eau ;
- Il peut être légèrement corrosif en présence de vapeur d'eau, en particulier pour la pierre calcaire ;
- En fonction du pH des solutions aqueuses, le dioxyde de carbone, après dissolution, forme des carbonates et des bicarbonates plus ou moins solubles dans l'eau. Selon le pH, on aura en solution aqueuse les formes CO₂.

- Selon son état, le dioxyde de carbone a différentes applications : sous forme gazeuse, il est utilisé pour carbonater les boissons et pour créer des couches isolantes dans le bâtiment, l'industrie alimentaire ou dans le génie mécanique. Le CO₂ liquide est utilisé comme réfrigérant, glace sèche ou agent propulseur. À l'état solide, il est appelé "carbo-glace" ou "glace sèche" et est utilisé pour le décapage cryogénique, la conservation des produits périssables, etc. Depuis quelques années, il est utilisé pour les extractions (café, arômes, etc.) sous forme de fluide supercritique.

Valorisation du dioxyde de carbone

Parmi les nombreux gaz à effet de serre (méthane, produits fluorés : CFC's, SF₆...), le CO₂ a été identifié comme une source qui peut être transformée en produits chimiques de grande valeur. Des procédés ont été étudiés pour le retenir géologiquement et éviter les émissions excessives de ce gaz dans l'atmosphère. Cependant, en raison de la grande stabilité de cette molécule, les réactions utilisant le dioxyde de carbone comme matière première nécessitent des conditions difficiles, telles que des pressions et des températures élevées ou des réactifs très énergétiques. Cette molécule est un bloc de construction utile C1 et devrait fournir une alternative aux produits chimiques à base de pétrole. Plus récemment, la recherche s'est concentrée sur la valorisation du CO₂. Cette option considère le CO₂ comme une matière première pour la production de composés chimiques utiles, valorisant ainsi ce qui serait autrement un "produit final" (Contreras Moreno et al., 2017).

Il existe également de nombreuses façons d'utiliser le CO₂. Ainsi, à partir du dioxyde de carbone, il est possible de produire de l'énergie (méthanisation, algofuels, synthèse du méthanol, etc.) et des intermédiaires chimiques (réactions de synthèse organique : production d'urée ou de polymères, etc.)(record & Dumergues, 2016).

Au final, toutes les transformations par une voie autre que biochimique impliquent une consommation d'énergie thermique ou d'électricité, que ce soit pour produire des agents réducteurs (H₂, silanes...) ou d'autres molécules hautes en énergie. On peut alors voir le CO₂ comme un intermédiaire dans un cycle du carbone anthropique, où il serait, par réduction, un élément de stockage d'énergie. De nombreuses recherches sont en cours dans ce sens, en particulier en ce qui concerne l'acide formique, "stockage d'hydrogène sous forme liquide". La valorisation du dioxyde de carbone implique son utilisation dans différents processus qui peuvent générer de la valeur par les trois principales voies : physique, chimique et biologique. Comme on peut visualiser dans la Figure 0- 4

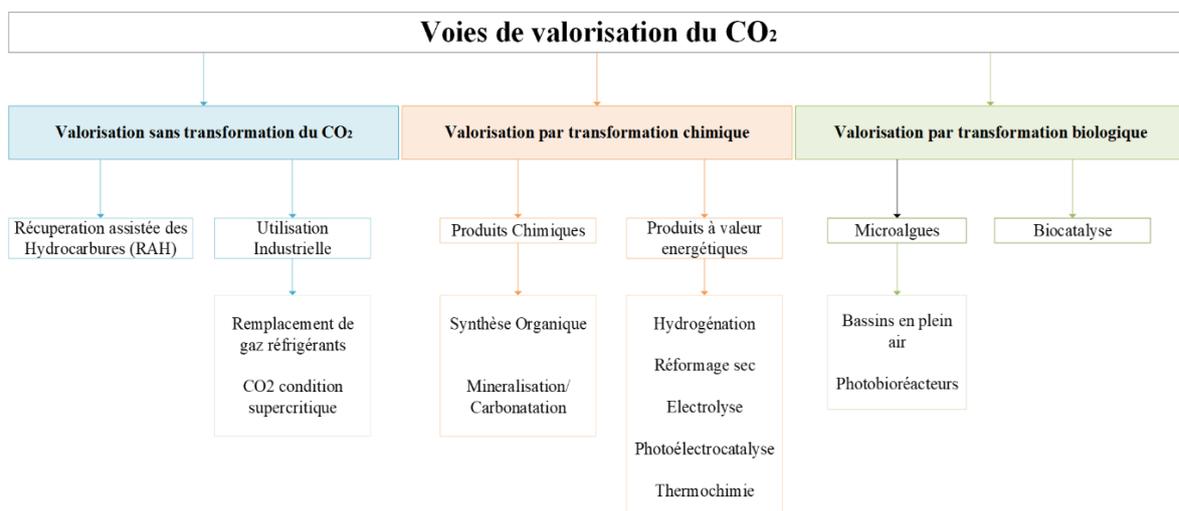


Figure 0- 4 Voies de Valorisation de CO₂

1. Récupération physique

Si l'on considère la récupération physique du dioxyde de carbone, la molécule ne subit aucune transformation. Compte tenu de ses propriétés physiques, le CO₂ peut être utilisé dans deux contextes différents : la récupération assistée du pétrole (EOR pour Enhanced Oil Recovery) ou les applications industrielles.

La récupération assistée du pétrole (EOR) consiste à injecter du CO₂ dans les réservoirs de pétrole ou de gaz pour en améliorer l'extraction. Il faut entre 0,24 et 0,42 tonne de CO₂ pour récupérer un baril de pétrole, ce qui représente environ 1,7 à 3,0 tonnes de CO₂ par tonne de pétrole. Actuellement, la consommation mondiale de CO₂ pour la EOR est estimée à environ 72 millions de tonnes par an (76 % de ressources naturelles) (record & Dumergues, 2016). Cette application est principalement utilisée aux États-Unis, où 56 millions de tonnes de CO₂ ont été utilisées en 2008, dont 83 % provenaient de ressources naturelles (*Panorama des voies de valorisation du CO₂*, s. d.), (Bondarenko et al., 2019b)

L'utilisation industrielle du CO₂ correspond aux utilisations du CO₂ lorsqu'il n'est pas utilisé comme réactif. Le CO₂ est ensuite utilisé pour ses propriétés physiques ou chimiques. C'est ce qu'on appelle le "CO₂ commercial". Le CO₂ est vendu par l'industrie des gaz industriels et provient principalement des usines de production d'ammoniac ou des réservoirs de stockage de CO₂.

État de l'art du Captage, Stockage et Utilisation de Carbone

Le captage, l'utilisation et le stockage du carbone (CCUS, pour Carbon Capture, Storage and Utilisation, en anglais) devront constituer un pilier essentiel des efforts visant à placer le monde sur la voie des émissions nettes nulles. Un système d'énergie net zéro exige une transformation profonde de la façon dont nous produisons et utilisons l'énergie, qui ne peut être réalisée que par un large éventail de technologies. Avec l'électrification, l'hydrogène et la bioénergie durable, le CCUS aura un rôle important à jouer. C'est le seul groupe de technologies qui contribue à la fois à la réduction des émissions directes dans les secteurs clés et à l'élimination du CO₂ pour compenser les émissions qui ne peuvent être évitées, un élément essentiel des objectifs "net zéro".

Le renforcement des incitations à l'investissement et des objectifs climatiques donne un nouvel élan au CCUS. Après des années de progrès lents et d'investissements insuffisants, l'intérêt pour le CCUS commence à croître. Au cours des trois dernières années, des plans pour plus de 30 installations commerciales en Finlande et en Chine, par exemple ont été annoncés. Les projets qui sont proches d'une décision finale d'investissement représentent un investissement potentiel estimé à environ 27 milliards USD, soit plus du double de l'investissement prévu en 2017. Cette réserve de projets est de plus en plus diversifiée (production d'électricité, installations de production de ciment et d'hydrogène, sites industriels, etc.)(International Energy Agency, 2020)

Le captage du CO₂ est une étape nécessaire pour au moins deux raisons :

En moyenne, les gaz de combustion contiennent 3 à 15 % de dioxyde de carbone. En séparant le CO₂, les volumes à transporter sont réduits, ce qui diminue les coûts ;

Les sites de stockage géologique, adaptés au stockage du CO₂, nécessitent un certain nombre de caractéristiques, ils sont donc limités. Il est donc nécessaire de ne stocker que le dioxyde de carbone pour optimiser la capacité de stockage existante.

En raison de leur coût d'investissement élevé, les techniques de piégeage du CO₂ sont plus adaptées aux sources de grande taille et concentrées qu'aux sources à faible débit.

Les centrales électriques (notamment les centrales au charbon) et, dans une moindre mesure, certaines autres installations industrielles (aciéries, cimenteries, raffineries, usines d'engrais, installations industrielles, etc.) sont les principales sources d'émissions de CO₂. Ces installations sont, à ce jour, celles pour lesquelles le captage du CO₂ semble le plus intéressant.

Le captage du CO₂ peut être effectué par trois procédés selon le type d'installation : post-combustion, précombustion et oxy-combustion(record & Dumergues, 2016) (Figure 0- 5).

La postcombustion est la méthode la mieux contrôlée mais la plus coûteuse. Elle consiste à séparer le dioxyde de carbone, contenu dans les gaz de combustion, des émissions primaires, qui sont principalement constituées d'azote et d'un résidu d'oxygène, et contiennent des concentrations de CO_2 de 3 à 15 %. Elle s'applique généralement aux installations industrielles existantes ou nouvelles. En particulier, le piégeage par absorption dans un solvant organique basique (monoéthanolamine, MEA) peut être utilisé dans les centrales électriques récentes alimentées au charbon pulvérisé ou dans les centrales à cycle combiné au gaz naturel.

La précombustion transforme le CO_2 à la source (charbon, biomasse, etc.) en un gaz de synthèse contenant principalement du monoxyde de carbone (CO) et de l'hydrogène (H_2) au moyen d'une étape de reformage en présence de vapeur ou par oxydation partielle avec de l'oxygène. Une deuxième étape de conversion du CO en présence d'eau permet de séparer le CO_2 pour le stocker et de produire de l'hydrogène qui peut être utilisé pour produire de l'énergie (électricité ou chaleur). La précombustion serait intéressante pour les centrales à cycle combiné avec gazéification intégrée.

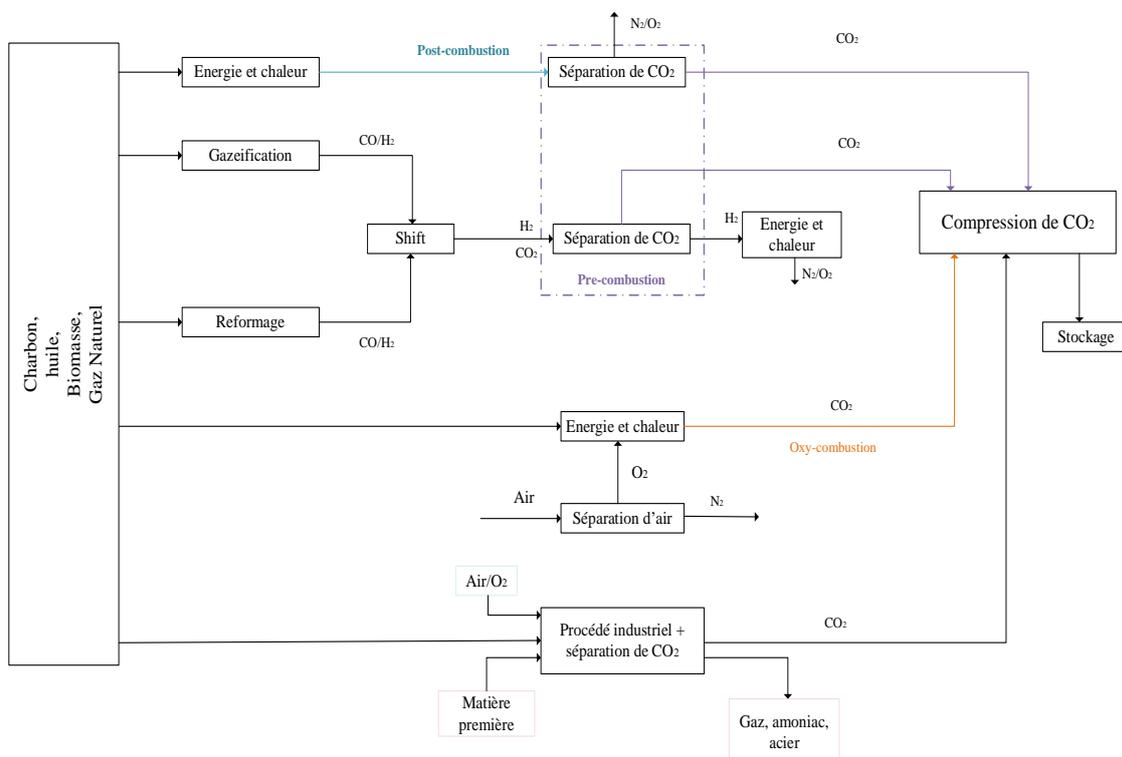


Figure 0- 5 Procédés de captage et stockage du CO_2

L'oxycombustion est une technique encore en phase de démonstration qui pourrait être adaptée aux installations existantes. L'objectif est de produire une fumée à forte concentration en CO₂ (80-90% en volume). Pour ce faire, la combustion doit être effectuée avec de l'oxygène pur au lieu de l'air normalement utilisé. Cela permet d'éviter la présence de niveaux élevés d'azote dans la fumée. La principale difficulté de cette technique est d'obtenir la production d'oxygène par séparation de l'air, ce qui est particulièrement coûteux. On peut considérer que c'est la voie de la "boucle chimique". Le principe de cette technique est d'apporter de l'oxygène au combustible par réaction avec un oxyde métallique (en utilisant des métaux comme la limaille de fer, par exemple). C'est la voie du processus industriel.

Actuellement, dans le domaine du CO₂, les acteurs industriels et académiques français sont bien positionnés dans le captage et le stockage du CO₂ (CSC). Cette technologie offre des perspectives importantes de réduction des émissions. La récupération du CO₂ semble être une voie complémentaire au CSC. En effet, le développement de la récupération parallèlement au CSC permettrait d'utiliser le CO₂ déjà capturé et concentré. Ce CO₂, disponible en grande quantité, pourrait être utilisé à court terme sur place ou, à plus long terme, à distance grâce à la construction d'un réseau de pipelines de CO₂, une fois les technologies de captage déployées. Inversement, l'absence ou l'échec du développement du CSC semble être une contrainte pour le développement de la récupération du CO₂. Par ailleurs, compte tenu des objectifs de réduction des émissions de CO₂, il convient de noter que le stockage géologique au fond des océans doit rester incontournable pour réduire les émissions de CO₂ et qu'il doit couvrir la majeure partie des émissions de CO₂ captées, les technologies de valorisation venant compléter le stockage. (ADEME, 2010)

Les technologies CCUS offrent une valeur stratégique importante dans la transition vers le net zéro:

Les technologies CCUS peuvent être adaptées aux installations électriques et industrielles existantes, qui pourraient encore émettre 8 milliards de tonnes (Gt) de dioxyde de carbone (CO₂) d'ici 2050.

Le CCUS peut s'attaquer aux émissions dans des secteurs où les autres options technologiques sont limitées, par exemple dans la production d'électricité et de gaz naturel.

Le CCUS peut éliminer le CO₂ de l'atmosphère en le combinant avec la bioénergie ou le captage direct dans l'air pour compenser les émissions qui sont inévitables ou techniquement difficiles à réduire. Dans ce domaine, il est difficile d'imaginer plus efficace que les végétaux.

Cependant, à l'heure actuelle, le captage et le stockage du carbone dans les centrales électriques à combustibles fossiles est la seule stratégie envisagée pour réduire les émissions de carbone, même si elle est très gourmande en énergie. Une alternative intéressante au captage et au stockage du dioxyde de carbone (CSC) pourrait être la fabrication de produits chimiques commercialement importants dans des conditions de réactions douces, ce qui permettrait simultanément de réduire les émissions de CO₂ dans l'atmosphère et de fournir une matière première alternative et renouvelable à l'industrie chimique. Toutefois, en raison de sa faible réactivité, très peu de procédés viables permettent de récupérer et d'utiliser le dioxyde de carbone comme une ressource durable. (North et al., 2010)

2. Valorisation biologique

Dans le cas de la valorisation biologique, le CO₂ est le nutriment nécessaire au développement de la biomasse. (Sundquist, 1993). Ainsi, la culture de microalgues, en réacteurs ouverts ou en systèmes fermés, permet d'obtenir des sources de lipides et de protéines pour l'alimentation humaine (chlorelle, spiruline) ou animale. Elle permet également la production de composés d'intérêt pour les produits pharmaceutiques et parapharmaceutiques. Dans le traitement des eaux usées domestiques ou industrielles, le CO₂ est consommé comme substrat par les micro-organismes dans les réactions de nitrification (oxydation de l'ammoniac gazeux en nitrates par des bactéries autotrophes) (Yang et al., 2021). La biocatalyse pour la synthèse de molécules utiles fait l'objet de recherches et de développements. Des études sur les photobioréacteurs destinés à la culture de microalgues pour la production d'énergie sont également en cours.

3. Valorisation chimique du CO₂

L'utilisation du CO₂ comme réactif chimique est un vaste champ d'étude. Elle consiste à insérer une molécule de CO₂ dans une chaîne carbonée (carboxylation) ou minérale (minéralisation) ou, à l'inverse, à réduire ce CO₂ en ajoutant de l'hydrogène, par exemple. Le principe consiste à synthétiser des molécules à haute valeur ajoutée à partir d'une molécule très stable thermodynamiquement. La conversion du CO₂ peut se faire sur la base de deux principes :

- Fonctionnalisation de la molécule avec de nouvelles liaisons covalentes (C-O, C-N, C-C).
- Réduction chimique vers des états plus hauts en énergie.

La Figure 0- 6 montre comment le dioxyde de carbone est considéré comme un réactif important pour l'obtention de toute une série de produits de grande valeur, par le biais de différentes voies de synthèse, certaines d'entre elles atteignant un niveau d'industrialisation.

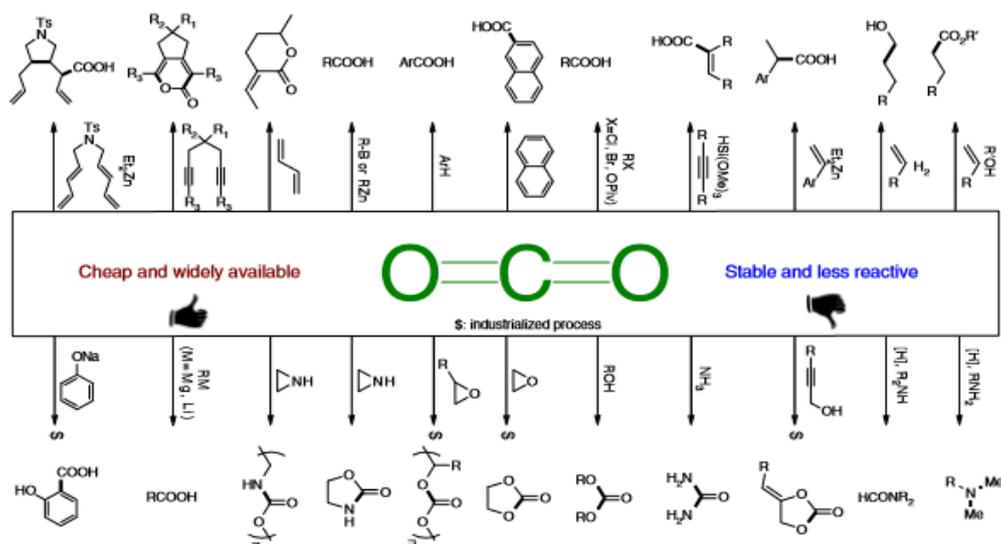


Figure 0- 6 Exemples représentatifs d'utilisation du CO₂ comme élément constitutif du C¹ dans la synthèse organique. Ref. (Liu et al., 2015)

La minéralisation du CO₂ consiste en une réaction entre le CO₂ et les oxydes de calcium ou de magnésium pour former des carbonates (MCO₃). Il s'agit de la réaction inverse de la fabrication de la chaux.

La réaction de carboxylation implique l'incorporation de CO₂ dans un substrat organique par deux voies de synthèse : la formation d'un groupe carboxyle par attaque nucléophile ou la formation d'un cycle à cinq chaînons par cycloaddition oxydative.

L'hydrogénation du CO₂ correspond à l'addition d'une ou trois molécules de dihydrogène à une molécule de CO₂ pour former respectivement de l'acide formique ou du méthanol. Ce processus nécessite une quantité suffisante d'énergie pour "briser" les liaisons stables de la molécule de CO₂ mais aussi pour produire le réactif H₂ pour la réaction. L'hydrogénation du CO₂ est d'autant plus intéressante d'un point de vue commercial que les produits obtenus sont récupérables et que l'énergie utilisée provient de ressources renouvelables qui reste très minoritaire.

Maturité Technologique des méthodes de valorisation chimique du CO₂

La grande majorité des voies de valorisation chimique du CO₂ en sont à une étape de recherche exploratoire ou de pilote. On dénote quatre voies ayant atteint l'échelle du démonstrateur (échelle 1 :1 par rapport au futur dimensionnement commercial) : la synthèse de méthanol en voie directe (CRI), la synthèse de polycarbonates polyols (Novomer, Bayer), le "concrete curing" (Carbon Cure) et la synthèse de carbonate de sodium en voie aqueuse (hors cas Solvay, utilisation de CO₂ concentré: Skyonic, démonstrateur en cours de construction). (1)

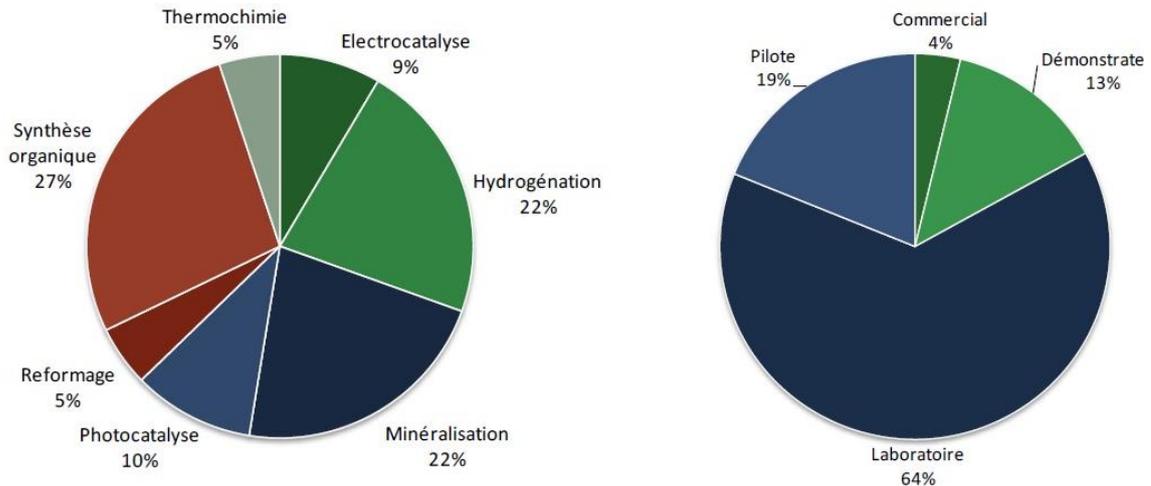


Figure 0- 7 Répartition de projets de valorisation de CO₂ par famille technologique et par niveau de maturité (ADEME, 2010).

Dans la Figure 0- 7 on peut observer que par filière technologique, la plupart des projets sont abordés par la voie de synthèse organique, minéralisation ou hydrogénation, parmi eux, le premier se distingue par ses avantages d'avoir différentes techniques d'utilisation du CO₂. Concernant le niveau de maturité des projets, on constate que très peu sont développés au niveau commercial, 64% au niveau du laboratoire.

Plusieurs projets sont toujours en cours pour explorer différentes façons de capter et d'utiliser le dioxyde de carbone, qui bien qu'il soit vrai qu'il s'agit d'un gaz disponible dans le commerce, il convient également de considérer sa haute stabilité chimique, sa haute énergie d'activation, des caractéristiques qui représentent un défi pour les différentes procédures envisagées jusqu'à présent.

Dans la Figure 0- 8, nous pouvons visualiser la quantité de CO₂ nécessaire à la production d'une tonne de certains produits chimiques de grande importance dans l'industrie (record & Dumergues, 2016).

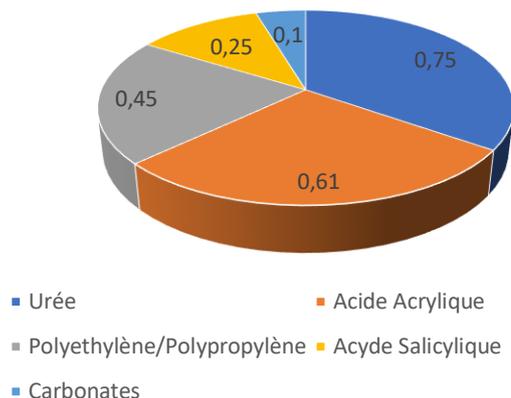


Figure 0- 8 Quantité nécessaire du CO₂ par tonne de produit chimique d'importance industrielle

Le reformage du méthane est un procédé qui produit un mélange de dihydrogène (H₂) et de monoxyde de carbone (CO) appelé "gaz de synthèse" qui peut être utilisé dans des synthèses telles que le méthanol, les hydrocarbures (par le procédé Fischer-Tropsch), l'acide acétique, l'ammoniac gazeux (par le procédé Haber-Bosch) ou l'hydrogène.

L'utilisation du CO₂ par électrolyse consiste en une réduction électrochimique: le CO₂ réagit successivement avec des électrons et des protons pour produire des hydrocarbures de synthèse et des composés oxygénés.

Actuellement, le principal procédé développé dans lequel le CO₂ est utilisé comme réactif sous conditions thermiques très dures est l'estérification de CO₂ par le méthanol pour former du carbonate de diméthyle ou DMC (dimethyl carbonate, en Anglais).

Il existe donc plusieurs façons d'obtenir un produit à partir de différentes voies de récupération du CO₂. Les comparaisons restent toutefois hasardeuses, car chaque méthode a ses particularités et ses limites. Le choix d'une technologie peut être basé, par exemple, sur:

- le degré de progrès technologique qui, en fonction de la rentabilité économique, rend ou non possible la production au niveau industriel ;
- le type de produits obtenus. Dans certains cas, un seul produit final est obtenu, tandis que dans d'autres, le processus génère de la chaleur et des coproduits récupérables ;

- le type de CO₂ utilisé, qui peut être économiquement favorable (par exemple, utilisation de CO₂ industriel avec un minimum de prétraitement) ou défavorable (nécessité d'utiliser du CO₂ de qualité alimentaire).
- disponibilité des intrants, du CO₂, de l'énergie, de la technologie, etc. autres : acceptabilité sociale, réglementations actuelles ou futures, potentiel du marché, etc. (record & Dumergues, 2016)

Les ressources naturelles : un monde de possibilités pour la chimie verte

Un axe important dans le cadre de ce travail de recherche est l'utilisation de sources renouvelables pour remplacer les matériaux fossiles. Cette démarche est motivée par les avantages des ressources déjà disponibles, car elles sont renouvelables et beaucoup d'entre elles sont économiquement accessibles. Ceci, ainsi que les diverses possibilités d'interaction grâce à leurs groupes fonctionnels et à leurs longues chaînes de carbone, permettent un large éventail d'applications. Ces composés comprennent les huiles végétales et diverses structures cycloaliphatiques et/ou aromatiques, par exemple les terpènes, les tanins et divers produits chimiques à base de lignine tels que la vanilline.

Un groupe privilégié à cet égard est celui des huiles végétales, qui présentent plusieurs avantages en termes de disposition et de variété des fonctions chimiques capables de réagir et de former des groupes stables avec divers réactifs courants. Ils ont une très grande importance industrielle et leur production relativement simple en fait une source naturelle à considérer pour les applications des polymères. Les huiles végétales sont composées de molécules de triglycérides contenant des fonctions qui peuvent réagir chimiquement pour introduire de nouveaux groupes fonctionnels. (Ghasemlou *et al.*, 2019)

La cellulose est utilisée par l'homme depuis des milliers d'années, et ses différents dérivés ont également une longue histoire dans l'industrie des plastiques. Bien qu'ils aient perdu de leur importance avec l'apparition des polymères synthétiques dans la seconde moitié du XXe siècle, les matériaux à base de cellulose ont gagné une nouvelle importance avec la prise en compte des aspects environnementaux au cours des dernières décennies.

La lignine est un polymère naturel dont on extrait, par différents procédés, diverses molécules de grand intérêt médical, commercial et industriel. Il s'agit d'un dérivé de la polymérisation radicalaire d'unités phénylpropylène substitués. La Figure 0- 9 met en évidence les quantités relatives de lignine et de polysaccharides végétaux dans plusieurs plantes agroénergétiques et ressources ligneuses clés. (Ragauskas *et al.*, 2014), (Rakotoveloa *et al.*, 2019)

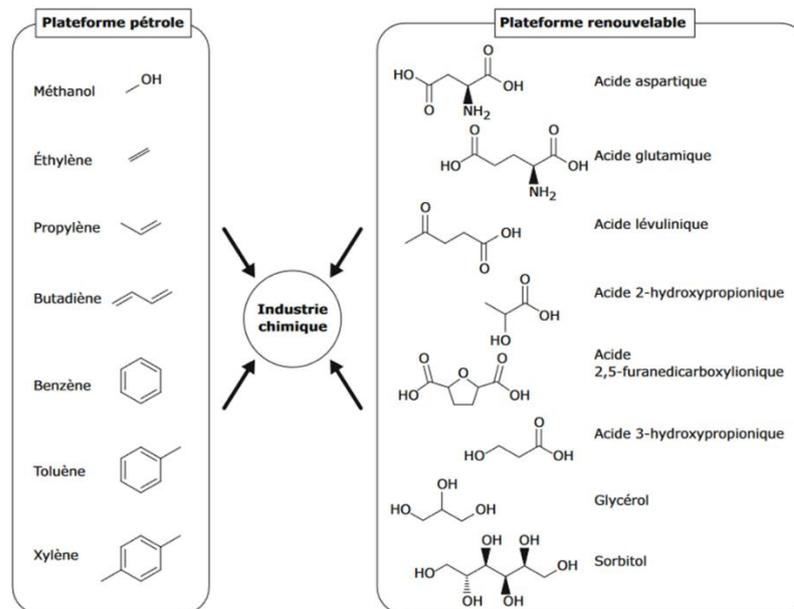


Figure 0- 9 Plateformes (pétrolière et renouvelable) utilisables en industrie chimique

L'utilisation de la lignine pour des applications matérielles et chimiques a gagné en intérêt ces derniers temps en raison de l'accent mis sur l'environnement et l'utilisation de la biomasse pour les matériaux renouvelables, ainsi que de la motivation à valoriser la lignine dans le cadre d'une bioraffinerie intégrée. Le grand potentiel d'utilisation de la lignine comme source sûre et renouvelable pour remplacer les produits dérivés du pétrole amène naturellement à se demander pourquoi une telle conversion à grande échelle n'a pas encore eu lieu. La réponse réside en grande partie dans la structure hétérogène et complexe de la lignine. La structure moléculaire de la lignine est principalement composée de trois unités phénylpropane : les unités guaiacyl ("lignine G"), syringyl ("lignine S") et p-hydroxyphényl ("lignine H"), qui diffèrent par le degré de substitution méthoxy sur le cycle phénolique. (Sternberg *et al.*, 2021)

Il existe un paradoxe important entre l'énorme quantité de matière (poly-)phénolique naturelle dans la biomasse - en particulier la lignine et les tanins - et son utilisation industrielle relativement peu développée par rapport aux ressources aliphatiques telles que les huiles végétales ou la cellulose. (Caillol, 2018, p. 2) Cependant, cela n'enlève rien à sa grande polyvalence pour la production de molécules de grand intérêt pour une gamme variée d'applications, comme le procédé d'obtention de la vanilline à partir de la lignine (lignine-to-vanilline), qui est un processus qui remonte au début des années 1930. Aujourd'hui, comme mentionné ci-dessus, seulement 15% de la production totale de vanilline provient de la lignine. (Silva et al., 2009). (Caillol, 2018, p. 4)

La nature multifonctionnelle de la lignine a historiquement donné lieu à de multiples flux de produits, qui nécessitent des procédures étendues de séparation et de purification, mais l'ingénierie des matières premières végétales pour une plus grande homogénéité structurelle et une fonctionnalité sur mesure réduit ce défi.

Synthèse et application des NIPU's

À tous les niveaux, on constate une prise de conscience croissante des conséquences du changement climatique et de l'empreinte carbone des matières premières typiques utilisées dans la synthèse des polymères. L'un des principaux piliers de ce que nous pouvons définir comme la vie quotidienne est l'utilisation de matériaux nécessaires à la vie de tous les jours, tels que les revêtements, les emballages, les matériaux de construction, les textiles, les équipements médicaux et d'innombrables autres matériaux que nous utilisons quotidiennement pour mener à bien différentes activités. La production mondiale de ces matériaux, en particulier des plastiques, est loin d'être circulaire, avec une contribution aux émissions de gaz à effet de serre de 3,4 % sur l'ensemble de leur cycle de vie. Il convient de noter qu'en 2019, ils ont généré 1,8 milliard de tonnes de GES, dont 90 % proviennent de combustibles fossiles. (OECD, 2022)

La grande polyvalence des polyuréthanes (PU) est liée à la diversité des structures chimiques des éléments constitutifs et aux voies de synthèse utilisées. La modulation de ces paramètres permet de contrôler les propriétés chimiques et physiques des matériaux finaux. (Carré et al., 2016)

Les polyuréthanes sont des composés polymères de grand intérêt pour diverses applications. Ils résultent de la combinaison dans un rapport stœchiométrique de molécules de diisocyanate avec deux fonctions amine, conduisant à des polycarbamates ou polyuréthanes, un matériau de poids moléculaire élevé.

Le premier PU a été synthétisé par Otto Bayer en 1937 Figure 0- 10, dans le but d'obtenir un matériau compétitif par rapport aux polyamides (plus connus sous le nom de Nylon) en utilisant du 1,6-hexaméthylène-di-isocyanate et du 1,4-butanediol. Aujourd'hui, ils constituent le groupe le plus important de matériaux de niche avec une très large gamme d'applications grâce à leurs propriétés "sur mesure".

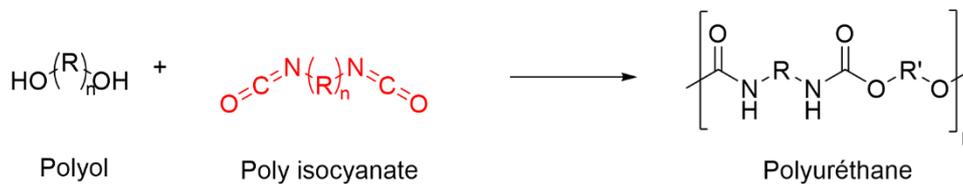


Figure 0- 10 Voie de synthèse classique pour la production de polyuréthane

Les PU industriels sont traditionnellement produits à faible coût à partir de la polyaddition de diols avec des diisocyanates en présence d'un catalyseur Figure 0- 10. La toxicité et la réactivité/sensibilité des isocyanates à l'humidité, ainsi que la toxicité inhérente et le risque de sécurité du phosgène dont ils sont dérivés, ont poussé la recherche vers des voies plus vertes, plus durables et plus respectueuses de l'environnement. (Cornille, Auvergne, *et al.*, 2017).

Voies de Synthèse de polyuréthanes

Les deux types de polyuréthane que l'on peut facilement rencontrer, sont les thermoplastiques et les thermodurcissables. Une caractéristique de leur structure chimique est le caractère aliphatique ou aromatique du polyuréthane en question. Classiquement, le premier contient une chaîne de carbone, cyclique ou non, le second contient un cycle benzénique.

Polyuréthane aliphatique

Si l'on considère la composition chimique du polyuréthane aliphatique, on constate qu'il contient de longues chaînes de molécules répétitives. Comme ces structures de chaînes peuvent être manipulées chimiquement pour les rendre plus ou moins flexibles et résistantes, ce matériau est polyvalent.

Polyuréthane aromatique

La structure du polyuréthane aromatique diffère de celle du polyuréthane aliphatique en fonction de la structure de l'isocyanate utilisé dans la production. Si l'isocyanate est aromatique, le matériau polymère devient aromatique. Les isocyanates aromatiques les plus courants sont le diisocyanate de toluène (TDI), le diisocyanate de diphenylméthane (MDI) et le diisocyanate de naphthalène (NDI).

Des travaux récents sur l'influence de l'utilisation d'isocyanates aliphatiques et aromatiques sur les propriétés finales des matériaux adhésifs sont présentés dans les travaux de Malik & Kaur, 2018 les études ont été menées sur différents adhésifs polyuréthane (PU) obtenus en faisant réagir un polyol polyéther-ester à base d'huile de canola et différents types de diisocyanates aliphatiques ou aromatiques disponibles dans le marché, Figure 0- 11.

Il a été constaté que les formulations possédant une partie aliphatique présentent une meilleure stabilité initiale, tandis que les formulations aromatiques présentent une meilleure résistance à la dégradation thermique à mi-parcours. En outre, l'adhésif PU contenant des isocyanates aliphatiques prend plus de temps pour durcir et présente une résistance verte moindre, mais il offre une meilleure résistance environnementale par rapport aux formulations contenant des isocyanates aromatiques. Enfin, l'adhésif synthétisé présente de bien meilleures performances dans différentes conditions que les adhésifs disponibles dans le commerce.

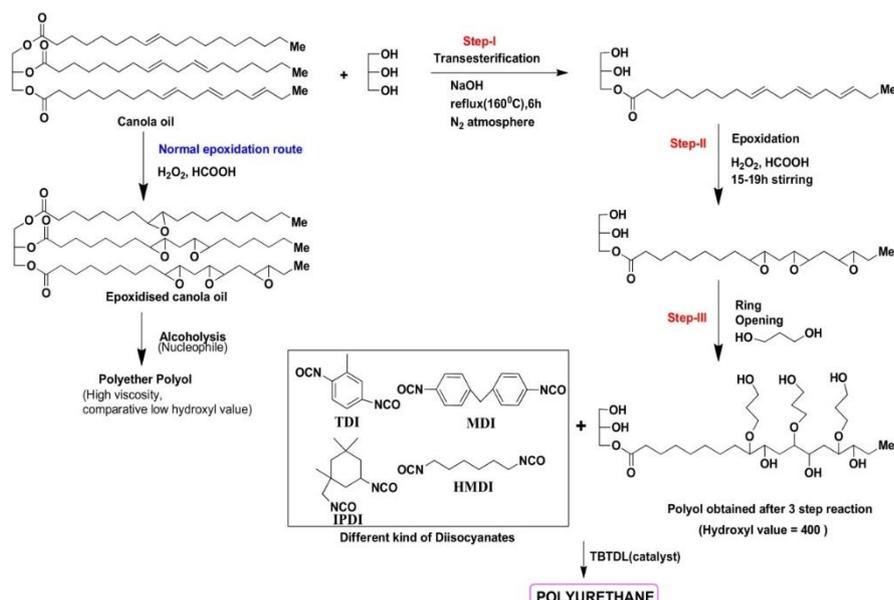


Figure 0- 11 Influence des isocyanates aliphatiques et aromatiques sur les propriétés du système adhésif PU à base de poly(ester d'éther) polyol, ref. (Malik & Kaur, 2018)

Au cours des deux dernières décennies, des efforts ont été déployés pour développer des voies plus respectueuses de l'environnement par la valorisation de la biomasse, avec des molécules économiquement intéressantes provenant de sources renouvelables telles que les sucres, les huiles végétales et la sciure de bois. Parmi ces voies, la plus explorée en raison du principe de non utilisation d'isocyanates (et donc de phosgène) est la polyaddition, utilisant des groupes carbonates et amines cycliques polyfonctionnels. On parle alors de NIPU (Non Isocyanate PolyUrethanes).

Au cours de ce travail, nous nous sommes particulièrement intéressés à la formation de polyuréthanes sans isocyanates ou NIPUs.

Voies de Synthèse pour Non-Isocyanate PolyUréthanes (NIPUs)

La Figure 0- 12 présente les quatre principales voies de synthèse des polyuréthanes sans isocyanate: polycondensation, polymérisation par ouverture de cycle, réarrangement et polyaddition. Parmi les quatre principales voies de synthèse des polyuréthanes, nous pouvons rencontrer de sérieux problèmes environnementaux, dûs à l'utilisation de phosgène ou de ses dérivés pour la synthèse des précurseurs, ce qui est vrai pour les trois premières voies.

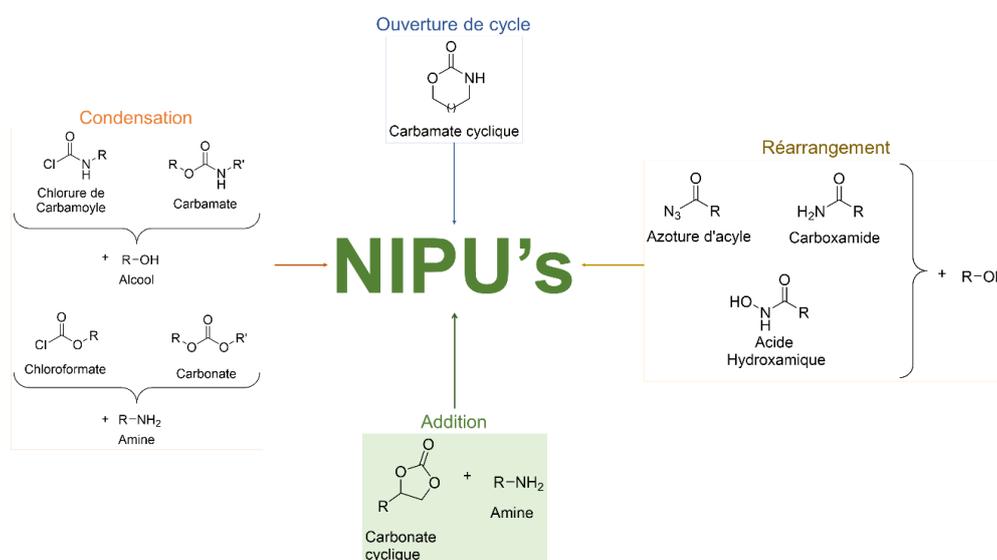


Figure 0- 12 Voies principales de synthèse de polyuréthanes sans isocyanates

La polycondensation a plusieurs voies utilisant les polychloroformates et les polyamines, le polycarbonate et les polyols ou même le chlorure de polycarbamoyle et les polyols afin de tenter de former des NIPU, cependant, la réaction a plusieurs limites telles que la formation de produits secondaires, HCl ou alcools, (Anderson, J. R *et al.*, s. d.) ce qui entraîne des limitations industrielles.

Concernant le réarrangement des azotures d'acyle, des carboxamides ou des azides hydroxamiques, on peut trouver dans la littérature des travaux comme ceux de Palaskar *et al.*, 2010, Neumann *et al.*, 2011, More *et al.*, 2012 dont les réactions produisent en effet de l'isocyanate in-situ donc, même si les polyuréthanes sont produits en présence d'alcools, cette voie n'est pas exempte d'isocyanate et de plus les azides sont des substances très nocives.

Même si les NIPUs produits pour la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) des carbamates (Neffgen *et al.*, 1997) cycliques aliphatiques ou des aziridines (Ihata *et al.*, 2004) n'entraînent pas la libération de produits secondaires, ces réactions sont effectuées à haute température (100°C – 120°C), ce qui n'est pas idéal pour les applications industrielles et, habituellement, les polycarbamates sont produits à partir du phosgène.

Un des objectifs de cette thèse est la production de NIPUs dont la synthèse est respectueuse de l'environnement, avec des réactifs économiquement intéressants, dont les conditions réactionnelles sont sûres et dont les matériaux produits ont des propriétés mécaniques intéressantes.

Les difficultés et les risques liés à l'application de ces voies de synthèse font qu'elles ne répondent pas à ces exigences, elles sont donc exclues dans le cadre de cette thèse. A la place, il est décidé d'explorer la polyaddition comme voie de synthèse des NIPUs pour les raisons suivantes:

- L'utilisation de phosgène et d'isocyanates est évitée, de sorte que les monomères sont des réactifs à faible toxicité.
- L'absence de composés organiques volatils au cours du processus de réaction les rend utiles dans des applications industrielles intéressantes telles que les revêtements.
- Le polymère résultant est appelé poly(hydroxyuréthane) PHU en raison de la présence de groupes hydroxyles primaires et secondaires accrochés à la chaîne principale du polymère. La présence de ces fonctions peut avoir une influence en créant des ponts hydrogène avec les groupes carbamates, ce qui permet une résistance chimique aux solvants non polaires.

En raison de la nature des carbonates cycliques, nous pouvons considérer la polyaddition comme une voie de synthèse prometteuse qui permet de réduire les émissions de dioxyde de carbone, car ils sont produits par la réaction de cycloaddition entre le dioxyde de carbone et les époxydes, ce qui permet à son tour de séquestrer le dioxyde de carbone à l'intérieur du matériau" Parmi les NIPUs, les PHUs (PolyHydroxyUrethane) sont un type de NIPUs obtenu par réaction entre des carbonates cycliques et des amines qui produisent des unités répétitives d'hydroxyuréthane.

Enfin, récemment, les nouveaux termes HUMs (Hydroxy Urethane Modifier) et H-NIPUs (Hybrid Non-Isocyanate PolyUrethane) sont apparus dans la littérature afin de décrire respectivement les monomères et les copolymères de NIPU avec d'autres polymères tels que les polyacrylates ou les polyépoxydes. "(Cornille *et al.*, 2017, p. 538) Ces NIPU sont plus précisément des polyhydroxyuréthanes (PHU), qui proviennent de l'ouverture du cycle de cyclocarbonates à cinq, six, sept ou huit chaînons après aminolyse, ce qui entraîne la formation d'unités uréthanes répétitives avec des groupes hydroxyles primaires ou secondaires en position β . polymère.

Mécanisme de la réaction de polyaddition

Le mécanisme est relativement simple. D'une part, les amines sont des espèces nucléophiles, en raison de leur atome d'azote qui leur confère une grande réactivité, d'autre part, le carbonate cyclique fournit le centre électrophile, ce qui le rend susceptible d'être attaqué par l'amine. Garipov *et al.*, 2003 (Figure 0- 13) ont proposé un mécanisme en trois étapes pour expliquer cette voie de réactivité.

- Attaque nucléophile de l'amine sur le carbonate, donnant lieu à un intermédiaire de structure tétraédrique.
- Une amine secondaire déclenche le processus de déprotonation de l'intermédiaire formé lors de la première étape.
- La rupture de la liaison C-O donnant naissance à l'hydroxyuréthane.

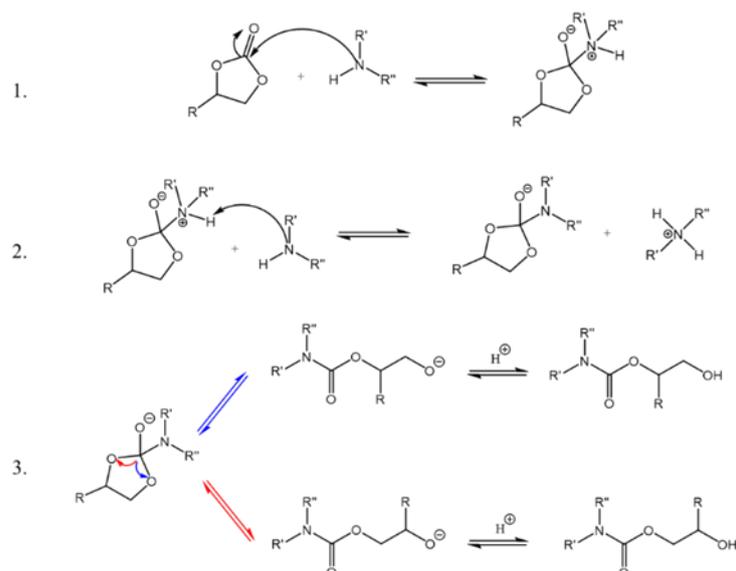


Figure 0- 13 Mécanisme de réaction entre amines et carbonates cycliques, ref. (Garipov *et al.*, 2003a)

Généralement, en raison du faible potentiel énergétique des alcools secondaires, la sélectivité est favorisée pour ces alcools par rapport aux alcools primaires (Steblyanko *et al.*, 2000).

Certains aspects influençant la réaction entre les amines et les carbonates cycliques sont décrits dans la littérature, à savoir la nature des amines et des carbonates cycliques, les mécanismes catalytiques, l'influence des solvants sur la réaction et les conditions de réaction.

Nature des carbonates cycliques

Les travaux de Steblyanko *et al.*, 2000 ont comparé des carbonates cycliques à cinq, six et sept liaisons carbone-carbone, avec différentes amines aliphatiques correspondant à leur structure (Tomita *et al.*, 2001), les résultats révélant des constantes cinétiques plus élevées avec l'augmentation des liaisons carbone. Une étude approfondie constitue le travail de Lamarzelle *et al.*, 2016 ou encore les travaux de He *et al.*, 2010 avec la comparaison de carbonates cycliques, également à 5 et 6 liaisons carbone, avec le même substituant, trouvant une plus grande stabilité du cycle dans ce dernier, ce qui coïncide avec les travaux de Ochiai *et al.*, 2005 observant une grande différence dans la réactivité (Ochiai *et al.*, 2005). Cependant, la formation de carbonates cycliques de plus de 6 carbones implique l'utilisation de phosgène ou de ses dérivés tels que l'éthylchloroformate, qui sont très nocifs.

D'autre part, des carbonates encore moins réactifs, y compris des carbonates à cinq chaînons, ont été largement étudiés dans la littérature parce qu'il est possible de les obtenir par modification d'alcools, d'oléfines, d'halohydrines et de carbonates halogénés. L'aminolyse de ce type de carbonate donne généralement un polythiouréthane (PTU) avec des groupes thiols suspendus à la chaîne au lieu de groupes hydroxy.

Influence des solvants

Une grande partie des réactions de polyaddition ont lieu en masse, c'est-à-dire sans solvant, cependant, dans la littérature, on trouve des travaux comme ceux de Tomita *et al.*, 2001, qui ont montré que la polarité joue un rôle important, faisant de la première étape l'étape limitante de la réaction dans le cas de l'utilisation de solvants protiques.

La deuxième étape de la réaction (déprotonation de l'intermédiaire tétraédrique) est limitante tant qu'il y a une augmentation de la charge positive du carbonate de carbonyle, dûe aux ponts hydrogène entre les molécules de solvant et l'oxygène présent dans le carbonate cyclique. On sait également que le solvant peut non seulement influencer le carbonate cyclique, mais aussi le comportement de l'amine, car il affecte sa basicité (Froidevaux *et al.*, 2016). Ainsi, l'influence du solvant sur la nucléophilie des amines dépend de l'ordre suivant : solvant polaire aprotique > solvant apolaire > solvant polaire protique.

Influence de la structure de l'amine

Outre l'influence du carbonate, un autre paramètre très important est la nature de l'amine et sa distribution moléculaire. Des travaux tels que ceux de Diakoumakos & Kotzev, 2004, qui ont étudié le modèle de réactivité de Grievov sur des carbonates à cinq chaînons avec différentes amines à température ambiante, ont révélé que les amines aromatiques primaires et secondaires ne sont pas réactives avec les carbonates cycliques à température ambiante. Toutefois, les amines primaires présentent une bonne réactivité, qui est à son tour influencée par le substituant accompagnant le groupe amino. Des groupes tels que les groupes imino, les polyamines et les groupes attracteurs d'électrons ont tendance à favoriser le caractère nucléophile de l'amine, ce qui la rend plus réactive.

Il convient également de noter qu'il existe des amines de sources naturelles à considérer pour leur aminolyse avec des carbonates cycliques (Froidevaux et al., 2016) mettant en évidence deux principales façons de les obtenir, la première en utilisant des ressources naturelles telles que la polylysine, les acides aminés ou le chitosane, qui contient des fonctions azotées. La seconde voie est la modification de composés naturels tels que les terpènes, les composés d'huiles végétales ou les sucres.

Dans le cadre de cette thèse, une diamine dérivée de la modification d'huiles végétales, la priamine, une diamine liquide, aliphatique et cyclique, est étudiée, étant disponible dans le commerce, elle s'est avérée utile dans la production de matériaux tels que les revêtements, les glaçures et les mousses. Son seul producteur à ce jour est Croda.

Des équipes telles que Dworakowska et al ont utilisé ces dimères diamines comme agent de durcissement de monomères époxydiques tels que le cardanol époxydé, pour la réalisation de mousses polyépoxydiques.

L'un des avantages des diamines hydrophobes et apolaires est qu'elles confèrent d'excellentes propriétés de barrière aux revêtements tout en offrant une excellente flexibilité et une résistance aux chocs aux matériaux. Un autre avantage important de la diamine dimère est sa faible viscosité qui permet de l'utiliser dans des formulations à haute teneur en solides et même sans solvant.

Une autre diamine également dérivée d'acides gras est le diaminodécane, une amine à chaîne aliphatique courte et biosourcée qui a montré une bonne compatibilité pour son utilisation dans la préparation de polyamides, (Lv *et al.*, 2022). NIPU's thermoplastiques elastomères, (Kébir *et al.*, 2017), ou comme constitutif de matériaux bioplastiques pour les emballages alimentaires

Avantages et défis de la synthèse des NIPU's

L'une des principales raisons qui motivent de plus en plus d'efforts pour la synthèse et la maturation technologique concernant la synthèse des NIPU est le remplacement des méthodes classiques de production de polyuréthanes actuellement commercialisées par d'autres impliquant des sources renouvelables, moins toxiques et de synthèse facile, créant ainsi un équilibre entre l'optimisation des paramètres industriels, économiques et environnementaux de la production de polymères. L'objectif ultime est que les NIPU puissent remplacer les PU dans un nombre croissant d'applications:

Cette méthode n'est pas sans difficultés, les polyuréthanes sont actuellement produits en raison de leur grande réactivité, c'est pourquoi la méthode traditionnelle est désormais adoptée et normalisée. En effet, les NIPUS n'impliquent pas l'utilisation de substances nocives, ce qui est un avantage environnemental, mais les carbonates cycliques ont besoin d'amines fortement nucléophiles pour réagir, dans des conditions qui, bien que moins extrêmes que dans des cas tels que la polymérisation par ouverture de cycle, impliquent une étude approfondie de la réactivité des polyuréthanes, Cela signifie que la réactivité et la sélectivité des réactions de polyaddition sont limitées par de nombreux facteurs qui doivent être contrôlés afin d'obtenir des produits efficaces présentant des propriétés mécaniques intéressantes.

Applications de NIPU's

Les polyuréthanes sans isocyanate sont des matériaux prometteurs dans de nombreuses applications et gagnent de plus en plus de terrain sur les polyuréthanes. Cela est dû à plusieurs propriétés communes : faible réactivité à l'humidité, stabilité thermique élevée, en particulier dans le cas des matériaux réticulés. Ils possèdent également des propriétés surprenantes telles que la mémoire de forme, la retraçabilité et les propriétés d'auto-réparation.

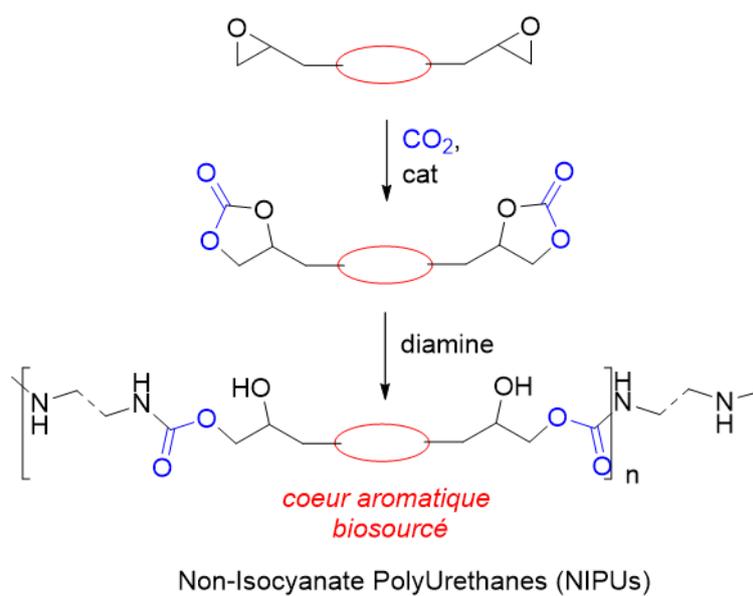
Ces propriétés font que les NIPU's gagnent de plus en plus en visibilité et en popularité, car ils sont faciles à synthétiser et présentent ces propriétés, ce qui les rend durables. Nous pouvons établir certaines comparaisons des NIPU's par rapport aux PU's, Tableau 0- 1

Tableau 0- 1 Avantages de NIPU's par rapport aux PU's ref (Khatoon et al., 2021)

Propriété	NIPU	PU Classique
Adhesion	propriétés adhésives élevées grâce aux groupes β -hydroxy	Moins de propriété adhésive
Résistance	Résistance supérieure aux produits chimiques résistance à l'abrasion	Présente une résistance <30-50%.
	Excellente stabilité thermique et chimique grâce à la liaison hydrogène inter et intramoléculaire.	La présence d'urée et d'allophanate sont responsables d'une moindre stabilité thermique et stabilité thermique et chimique
Sécurité Environnementale	Plus sûr car il n'utilise pas d'isocyanates toxiques	Isocyanate hautement toxique

Le fait d'incorporer une molécule de CO₂ par liaison carbamate présente des aspects intéressants : séquestration du CO₂ dans le polymère, sous une forme durable : matériaux de construction, conservateurs alimentaires. Un exemple concret est son utilisation dans la conception de produits tels que les carbonates (Diakoumakos & Kotzev, 2004) et les carbamates (Kébir *et al.*, 2017), (Sopeña *et al.*, 2016). Le dioxyde de carbone est avantageux car c'est une molécule très disponible dans l'industrie, il représente un avantage encore plus important associé à des molécules naturelles ou renouvelables, permettant la substitution de réactifs chimiques d'origine fossile.

Chapitre 1. Synthèse de monomères bi-cyclocarbonates biosourcés



Le contexte : Synthèse de bis-carbonates cycliques à cœur aromatique

I.1. La lignine : une ressource importante de composés aromatiques naturels

Au sein de la biomasse, les composés aromatiques sont assez peu répandus comparés aux oses et polyoses. Parmi les composés extractibles, on peut citer les tannins, comprenant par exemple des dérivés de l'acide gallique ou des flavanols.

Cependant, un biopolymère représente à lui seul l'écrasante majorité des composés aromatiques naturels: la lignine.

Le bois est la principale source de lignine dans le monde. Le terme générique "lignine" décrit un large groupe de biopolymères aromatiques, la deuxième classe de biopolymères la plus abondante sur terre après la cellulose (Tribot *et al.*, 2019). Il représente environ 30 % du poids du bois, tout en lui conférant sa rigidité et ses propriétés antimicrobiennes. Comme la lignine se combine avec la cellulose et l'hémicellulose dans la biomasse, elle constitue un facteur limitant dans la conversion biochimique du bois en pâte à papier ou en biocarburants de deuxième génération. Ces procédés génèrent une grande quantité de lignine comme sous-produit, qui est principalement utilisée comme combustible pour produire de l'énergie.

La lignine est présente naturellement dans les plantes lignocellulosiques et représente environ 300 milliards de tonnes dans le monde, avec un taux de croissance annuel composé (TCAC) de 7 %. La lignine est incontestablement une matière première abondante sur Terre : pour une biomasse lignocellulosique totale de 1013 Mtonnes, environ 100 milliards de tonnes de lignine sont renouvelées chaque année dans la biosphère. La lignine industrielle produite annuellement ne représente que 1,5 à 1,8 milliard de tonnes. Actuellement, l'industrie papetière génère 70 millions de tonnes de lignine comme co-produit de son activité, en particulier dans les liqueurs de cuisson kraft. Environ 95 % de cette lignine est brûlée comme source de chaleur et d'énergie, procédé nécessaire à la régénération des réactifs de cuisson. (Rakotoveloa *et al.*, 2019). (Tribot *et al.*, 2019)

Sur cette immense quantité, environ 70 Mt/an sont des lignines techniques, provenant principalement de l'industrie de la pâte à papier.

En 2014, le marché mondial de la lignine était évalué à 775 millions de dollars et devait atteindre 900 millions de dollars en 2020. Le taux de croissance annuel entre 2018 et 2020 est estimé à 2,5 % (Kumar *et al.*, 2020a), (Tribot *et al.*, 2019). Cependant, la lignine est de plus en plus considérée comme un candidat important pour remplacer les produits pétroliers dans la fabrication de produits organiques tels que les intermédiaires chimiques et les matériaux. En effet, l'épuisement des réserves de combustibles conventionnels a nécessité l'exploration de ressources renouvelables.

Une structure probable, représentative de la lignine, avec certains de ses composants et liaisons importantes, est présentée dans la Figure 1- 1

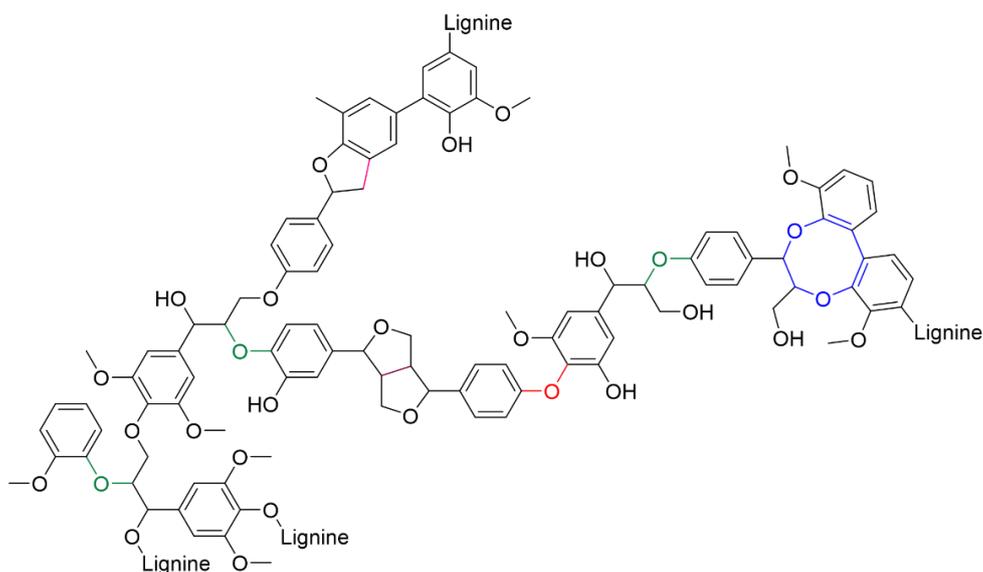


Figure 1- 1 Structure représentative de la Lignine. Adaptation de ref. (Kumar et al., 2020b)

Nous pouvons identifier dans cette structure, mise en évidence par des couleurs, certaines liaisons importantes, qui constituent une source renouvelable importante pour l'obtention de fragments chimiques à cœur aromatique Figure 1- 2

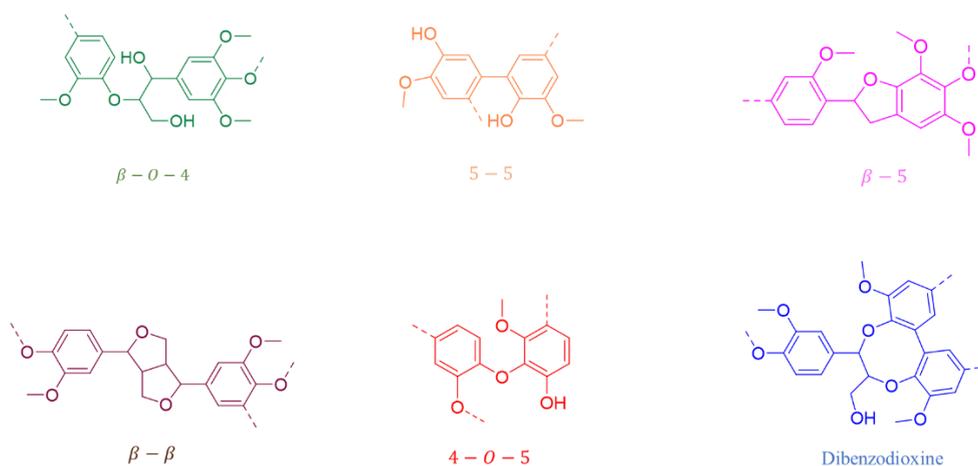


Figure 1- 2 Liaisons communes présentes dans la structure de la Lignine. Ref (Kumar et al., 2020b)

La lignine est principalement composée de trois unités structurales de base, à savoir le gaïacyle, le syringyle et le p-hydroxyphényle. Ces unités structurales sont reliées par des liaisons éther (60 %- 70 %, β -O-4, α -O-4, γ -O-4, 4-O-5, α -O- β , α -O- γ) et des liaisons carbone-carbone (30 %- 40 %, 5-5, β -5, β -1, β -6, α - β , β - β), comme le montre la Figure 1- 2 Le contenu des trois unités structurales et la diversification de leurs méthodes de connexion peuvent conduire à une grande variation de la structure lignine dans différentes biomasses.

En simplifiant encore davantage, nous trouvons comme synthons constitutifs de la lignine, les trois alcools 4-hydroxy-cinnamyls suivants, Figure 1- 3:

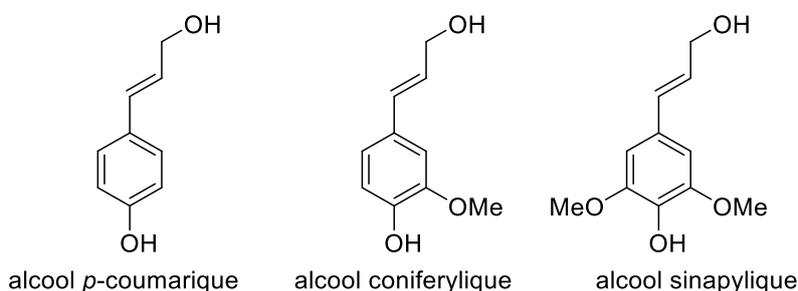


Figure 1- 3 Unités phénoliques majoritaires présentes dans la structure de la lignine

Bien entendu, aucun des ces composés ne se trouve sous forme libre dans le biopolymère, en revanche le traitement basique effectué lors de la séparation des héli-celluloses, cellulose et lignine dans l'industrie papetière conduit à la décomposition de la lignine en fragments plus petits, comprenant entre autres ces trois alcools. Le plus abondant d'entre eux est l'alcool coniférylique, dont l'oxydation fournit la vanilline.

Au stade la la fabrication du papier, le produit d'hydrolyse basique de la lignine est appelé "liqueur noire". Ce résidu fortement basique et très riche en matière organique est généralement brûlé sur le site. En revanche, avec la tendance actuelle au ressourcement des composés organiques au travers de la biomasse, l'oxydation de cette liqueur noire peut être vue comme une source d'approvisionnement intéressante en aldéhydes aromatiques, le composé phare de ce type de procédé étant la vanilline.

Dans ce contexte, l'utilisation durable des bioressources implique de produire des composés de consommation courante tels que les plastiques, les adhésifs, les produits chimiques ou les carburants. Par conséquent, la récupération de la lignine pourrait être économiquement viable étant donné son faible coût et sa disponibilité élevée en tant que sous-produit. L'ensemble du processus de valorisation ne peut être pleinement productif sans le développement de méthodologies rentables et respectueuses de l'environnement.

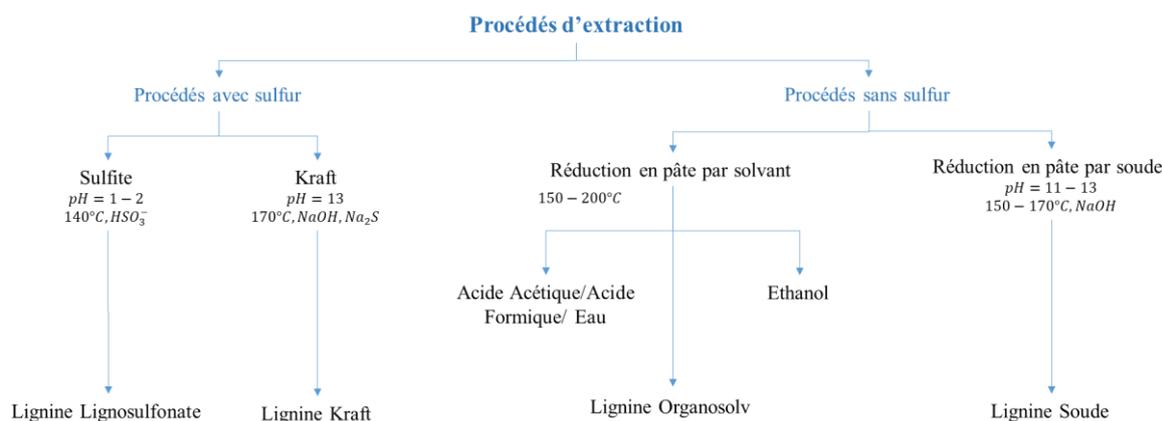


Figure 1- 4 Différents procédés de séparation de la lignine de la masse lignocellulosique et les procédés techniques de production de lignine correspondants.

Comme on peut le voir sur la Figure 1- 4, La biomasse lignocellulosique est transformée de telle manière que, selon le type de procédé, on obtient une lignine technique différente, destinée à un type d'application différent, car la réactivité de la lignine peut varier selon le type d'application souhaité. Laurichesse et Avérous (Laurichesse & Avérous, 2014) met en lumière les avancées récentes dans les procédés traditionnels et innovants d'extraction de la lignine.

Industriellement, seule la lignine provenant de la préparation de la pâte de bois au sulfite est utilisée pour préparer la vanilline, bien que ce type de lignine représente moins de 10 % des lignines totales extraites. Ainsi, les lignines kraft, qui représentent la grande majorité des lignines extraites, sont généralement brûlées pour récupérer l'énergie et assurer la viabilité économique du processus de production de la pâte à papier (Caillol, 2018).

La vanilline est un produit qui est actuellement fabriqué en traitant une solution aqueuse de lignine avec des oxydants à pH alcalin, à des températures et des pressions élevées, afin de dépolymériser la lignine et d'obtenir la vanilline Figure 1- 5. Cependant, étant donné que la lignine est un polymère naturel, ramifiée et amorphe, une grande complexité au niveau structurel est à prévoir, ce qui fait de la conception d'une méthode concrète pour la valoriser un défi pour la communauté scientifique (Flórez Montes & Rojas González, 2019) (Caillol, 2018).

Les chercheurs de Borregaard Ligno Tech Norway produisent des produits écologiques aux propriétés multifonctionnelles qui peuvent être utilisés dans des domaines importants de l'industrie. Cela présente l'avantage d'utiliser du bois de deuxième génération, biomasse qui n'entre pas en concurrence avec l'industrie alimentaire, tout en étant une source alternative renouvelable qui peut remplacer les matériaux fossiles à l'avenir.

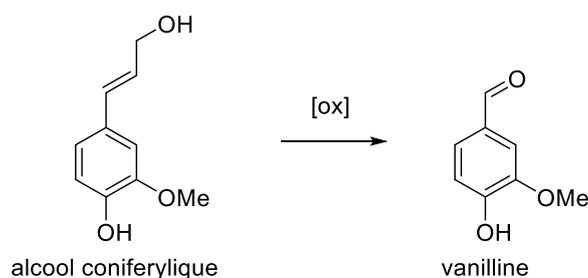


Figure 1- 5 Obtention de vanilline à partir d'alcool coniferylique

Dans le cadre d'une recherche de nouveaux monomères, un composé comme la vanilline présente plusieurs avantages très importants :

- Faible toxicité
- Disponibilité importante
- Composé difonctionnel, qui comporte deux sites réactifs, le phénol et l'aldéhyde.

Au cours des dernières décennies, de nombreux procédés d'oxydation ont été étudiés. Le procédé historique utilisant le nitrobenzène a été remplacé par une oxydation à l'air, généralement en présence de catalyseurs métalliques (Tarabanko & Tarabanko, 2017) comme le cuivre Cu^{II} .

Grâce à sa fonction aldéhyde, la vanilline peut facilement conduire à des composés symétriques comportant une fonction phénol qui permettra l'accrochage d'une fonction réactive en polymérisation.

Nous allons donc aborder au cours de ce chapitre la formation de dicarbonates cycliques à partir de diépoxydes, sur la base d'un cœur aromatique diphénol biosourcé (Figure 1- 6)

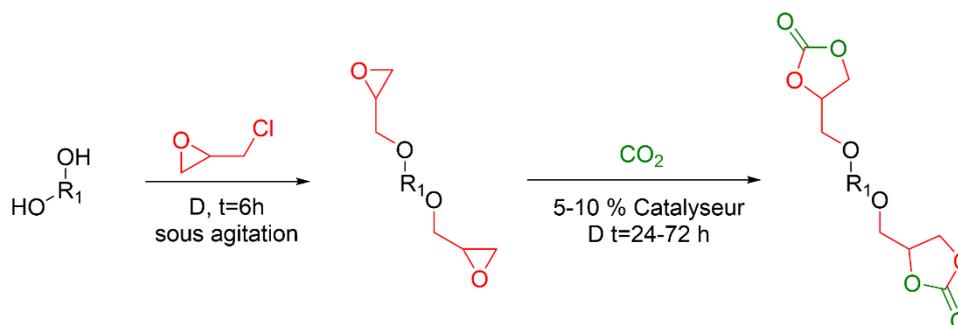


Figure 1- 6 Schéma général envisagé dans le cadre de cette thèse

Ainsi, la construction du cœur se fera grâce à une fonction acétal, issue de tétraols (Figure 1- 7):

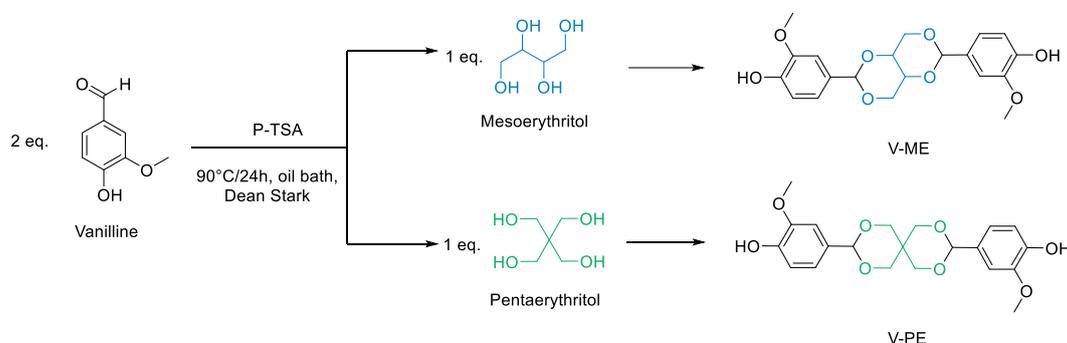


Figure 1- 7 Schéma d'obtention des cœurs de diol à base de vanilline. Réf. (Yuan et al., 2019)

La littérature fait état de la synthèse de ces composés dans le cadre de la fabrication de résines époxy. (Yuan *et al.*, 2019), Or, le laboratoire COBRA a mis au point ces dernières années une méthode de carbonatation d'époxydes en carbonates cycliques, utilisant CO₂ comme réactif, en présence de 2-aminopyridine en tant qu'organocatalyseur. Cette technique nous permet d'étendre les synthèses de diépoxydes à cœur aromatique biosourcé, à la formation de bis-cyclocarbonates utilisables en synthèse de polyuréthanes.

Une autre molécule naturelle bon marché comportant un noyau phénol, et qui sera utilisée dans le cadre de cette thèse pour effectuer cette voie de synthèse est l'eugéno, Figure 1- 8:

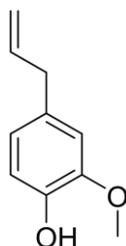


Figure 1- 8 Structure de la molécule eugéno

L'eugéno est un composé aromatique naturel, le principal constituant de l'essence d'une plante appelée clou de girofle. La méthode de séparation de cette huile est généralement décrite, lorsqu'elle est dissoute dans une solution d'hydroxyde de potassium à 10%, la lessive alcaline obtenue après décantation de la partie insoluble est traitée avec de l'acide chlorhydrique dilué, de sorte que l'eugéno pur précipite.

Il est à noter que l'eugéno est également utilisable dans la production de vanilline, en utilisant son isomère, l'isoeugéno, qui une fois transformé en acétate d'isoeugéno, est oxydé en acétate de vanilline fournissant la vanilline par coupure du groupe acétate, Figure 1- 9

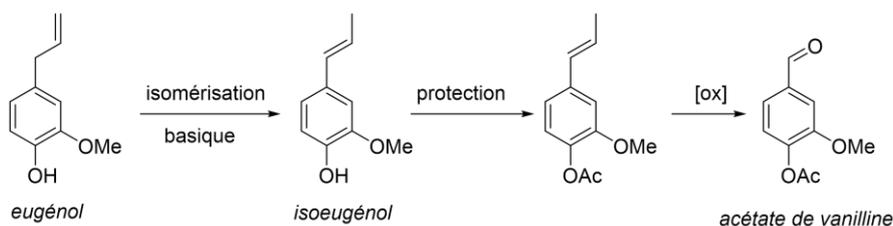


Figure 1- 9 Obtention d'acétate de vanilline à partir d'eugéno

I.2. Voies d'époxydation des molécules naturelles

Les époxydes sont des éthers cycliques à trois chaînons, dont la structure consiste en un atome d'oxygène lié à deux atomes de carbone, eux-mêmes liés par une liaison covalente Figure 1- 10.

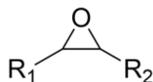


Figure 1- 10 Structure d'un époxyde

La méthode la plus classique pour former des époxydes consiste à oxyder les alcènes correspondants. On peut alors distinguer les méthodes de laboratoire des méthodes industrielles.

A l'échelle du laboratoire, les réactifs les plus classiques sont les peracides, en particulier l'acide méta chloro perbenzoïque ou m-CPBA. Ces réactifs sont très efficaces, en revanche leurs inconvénients majeurs sont le caractère potentiellement explosif de certains d'entre eux, également la production de sous-produit, l'acide correspondant, générant une quantité stoechiométrique de déchet.

Au niveau industriel, plusieurs procédés ne générant pas de déchets organiques ont été mis au point :

L'époxydation directe par l'oxygène sur catalyseur métallique :

L'époxyde le plus simple, l'oxyde d'éthylène (ou oxirane), peut être produit à l'échelle de la tonne par oxydation directe de l'éthylène avec de l'oxygène à haute température sur un catalyseur à l'argent, (Figure 1- 11) .

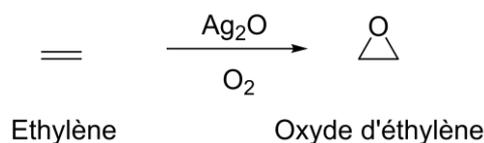


Figure 1- 11 Synthèse de l'oxyde d'éthylène

Industriellement, l'époxydation directe à l'oxygène n'est applicable qu'à l'oxyde d'éthylène, car les positions allyliques des époxydes substitués sont trop réactives et seraient oxydées en priorité. Figure 1- 11

Plusieurs stratégies ont alors été développées :

Epoxydation en milieu acide carboxylique, liquide : les acides formique et acétique sont classiquement employés, l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène ou eau oxygénée. Le peracide est formé in situ, mais il est consommé par la réaction d'époxydation ce qui évite son accumulation dans le milieu réactionnel. On peut citer par exemple les réactions d'époxydation d'huiles végétales comme l'huile de coton, par ce type de méthode (Kébir et al., 2018) (Pérez-Sena et al., 2018)

Utilisation des chlorhydrines : les produits de la chloration ou bromation dans l'eau sont appelés chloro et bromohydrines. Ils peuvent être traités avec une base, qui déprotone l'alcool. Une réaction S_N2 intramoléculaire a lieu : l'halogénure est expulsé comme groupe partant et un époxyde est formé. Cela peut être une alternative utile pour la synthèse des époxydes en évitant le peroxyacide (Artz et al., 2018) (Clayden et al., 2012). En revanche, cette méthode conduit à la formation stoechiométrique de sels, Figure 1- 12.

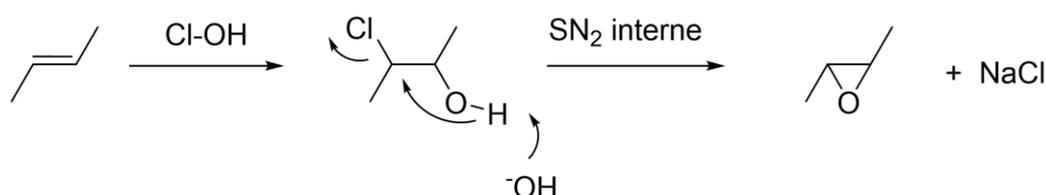


Figure 1- 12 Synthèse d'époxydes à partir de chlorohydrines

Epoxydation par un hydroperoxyde : une méthode astucieuse consiste à coproduire à la fois l'époxyde recherché ainsi que le sous-produit alcool, lui-même étant une molécule d'intérêt. Les époxydes tels l'oxyde de propylène ou ses homologues supérieurs sont généralement préparés en utilisant un hydroperoxyde (d'éthylbenzène ou de *tert*-butyle) comme agent d'époxydation. Le sous-produit obtenu est alors un alcool d'intérêt industriel. Par exemple, le schéma suivant décrit la production conjointe d'oxyde de propylène et de 2-phényl éthanol, lui-même précurseur du styrène, Figure 1- 13 :

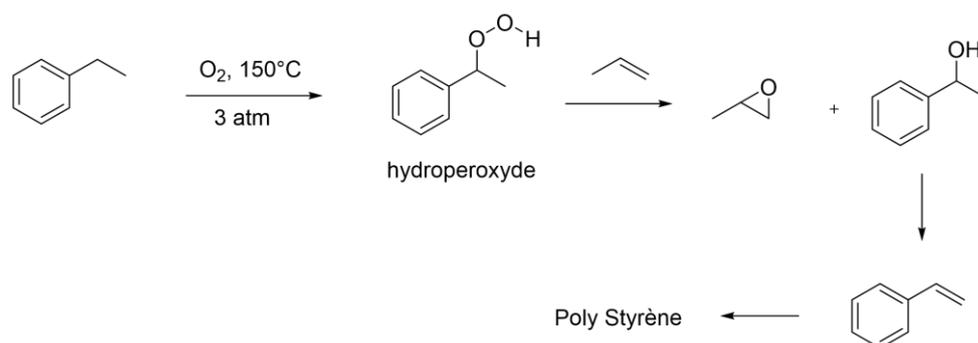


Figure 1- 13 Réaction de formation d'oxyde de propylène et 2-phényl-ethanol

Dans la suite de ce travail, nous utiliserons une méthode d'époxydation courante à l'échelle du laboratoire, le m-CPBA. Cette méthode n'est pas adéquate pour une application à grande échelle mais la nécessité d'obtenir l'époxyde rapidement nous a conduits à nous tourner vers ce réactif.

I.1.1. Carbonates cycliques

La finalité de ce travail de thèse est la préparation de polyuréthanes. Classiquement, ceux-ci sont préparés par addition d'un diol sur un diisocyanate, comme le montre Figure 1- 14 utilisant le méthylène diphenyl diisocyanate ou MDI :

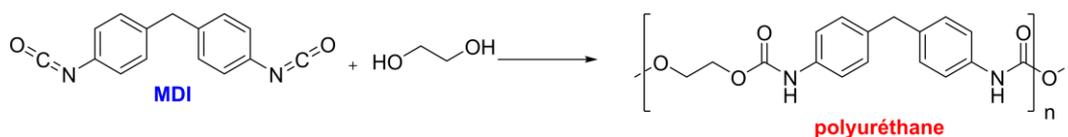


Figure 1- 14 Réaction de formation de polyuréthane à partir de méthylène diphenyl diisocyanate ou MDI

Cette réaction étant une addition, il n'y a aucun sous-produit lors de la polymérisation, du fait qu'aucun groupe partant n'est mis en jeu. Aucun résidu, si ce ne sont des traces de monomère ou de catalyseur de la polymérisation, n'est donc attendu dans le polymère. En outre, la réactivité des isocyanates permet d'obtenir des PU de forte masse moléculaire, ce procédé est très largement employé.

Néanmoins, plusieurs inconvénients apparaissent au cours de cette synthèse :

La préparation des isocyanates requière généralement du phosgène, composé particulièrement toxique, limitant de fait le nombre de sites de production (Figure 1- 15)

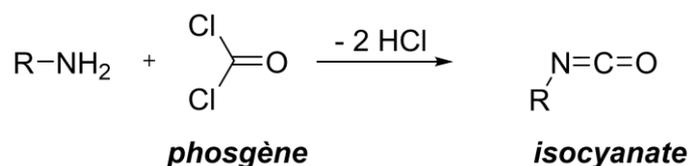


Figure 1- 15 Réaction de préparation d'isocyanate à partir de phosgène

Lors de cette étape, se forment effectivement des sous-produits (HCl/sels de neutralisation)

Les isocyanates eux-mêmes sont des composés électrophiles, ce qui les rend irritants, allergènes, sensibilisants, voire parfois très toxiques. Ainsi, du fait de la toxicité des isocyanates, nombre d'entre eux pourraient voir leur utilisation limitée voire interdite, appelant ainsi à leur remplacement progressif.

Or il existe peu de solutions viables pour remplacer les isocyanates dans la synthèse d'un carbamate. Dans le cas où l'on utilise un précurseur comportant un groupe partant, il sera formé une quantité stoechiométrique du sous-produit correspondant comme montré dans Figure 1- 16.

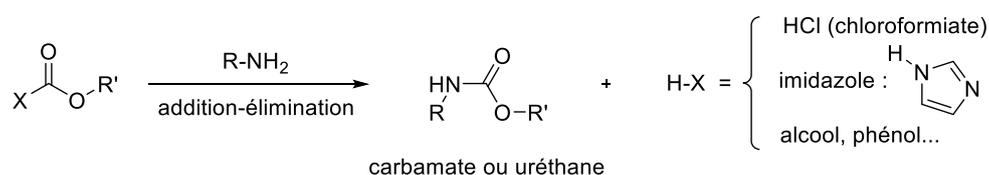


Figure 1- 16 Synthèse de carbamates par addition ou élimination entre amine et carbonate linéaire

Une autre voie, objet de ce travail de thèse, est celle des carbonates cycliques. Dans ce cas, une fonction supplémentaire, alcool secondaire ou primaire, apparaît lors de l'ouverture du carbonate. Nous parlons alors de Non-Isocyanate Poly Hydroxy Urethane ou NIPHU. Figure 1- 17

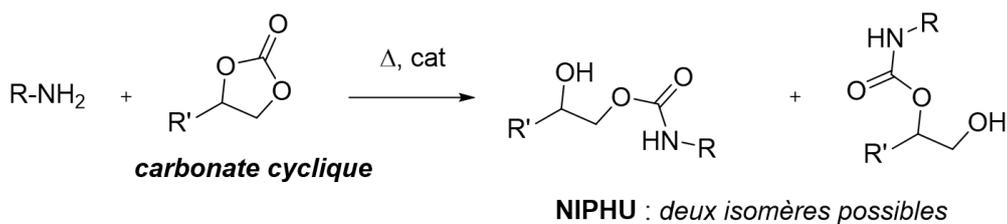


Figure 1- 17 Réaction de polyaddition entre carbonate cyclique et amine primaire

Plusieurs avantages sont à mettre en exergue :

Le carbonate cyclique peut être formé en incorporant une molécule de CO₂ (voir plus loin), contribuant ainsi à séquestrer le dioxyde de carbone dans des matériaux organiques d'usage pérenne, en particulier les colles, mousses, mastics et élastomères employés dans le secteur du bâtiment

Il ne se forme pas de sous-produit pouvant contaminer le polymère, puisque le groupe partant lui-même appartient au polymère.

En revanche, le revers de la médaille réside dans la faible réactivité des carbonates cycliques, d'autant que celle-ci décroît au cours de la polymérisation, du fait des liaisons hydrogène liées aux fonctions alcool, qui ralentissent la diffusion des molécules dans le milieu réactionnel, ce qui a pour effet de limiter de façon importante la masse molaire des polymères obtenus. On a alors fréquemment recours à l'ajout d'une triamine permettant de réticuler partiellement le polymère, restaurant ainsi ses propriétés mécaniques. D'autre part, la possible formation de deux isomères complique la structure du polymère et ses analyses. En effet, pour chaque monomère difonctionnel, l'alcool formé pouvant être primaire ou secondaire, trois possibilités sont attendues.

Enfin, la présence d'une fonction alcool peut conduire à une dégradation de la fonction carbamate par réaction intramoléculaire, correspondant à la réaction inverse de la formation du carbamate Figure 1- 18:

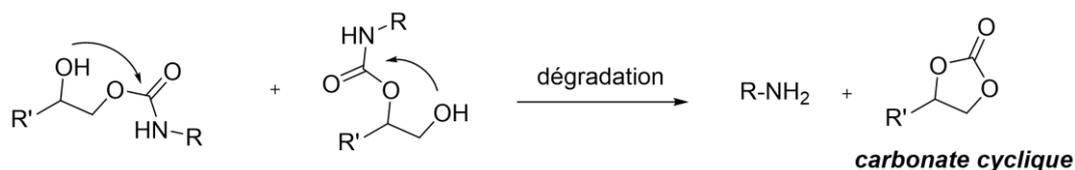


Figure 1- 18 Réaction de refermeture du carbonate cyclique par dégradation de la fonction carbamate

Néanmoins, les avantages des carbonates cycliques, en particulier leur caractère éco-responsable, font que cette fonction est à l'heure actuelle largement étudiée.

État des lieux de la synthèse des carbonates

Les carbonates cycliques sont utiles comme matières premières pour les polycarbonates et les polyuréthanes et comme intermédiaires pour plusieurs matériaux importants, comme les électrolytes et les éléments de batterie dans les piles à combustible, ou comme certains solvants organiques, tels que les carbonates d'éthylène et de propylène (Takaishi *et al.*, 2019).

D'autres utilisations variées existent, par exemple le carbonate de glycérol peut être utilisé comme agent tensioactif dans les produits cosmétiques (Sonnati *et al.*, 2013).

En raison de leur apparente facilité d'accès et de leur faible coût, leur faible toxicité et leur biodégradabilité, les carbonates organiques ont également été considérés comme des solvants "verts" dans les réactions organocatalytiques (Hernández & Juaristi, 2012).

Ci-dessous (Figure 1- 19), nous pouvons visualiser les différentes applications possibles pour l'utilisation des carbonates cycliques, démontrant qu'ils constituent une famille importante de composés pour le développement de multiples branches de l'industrie, dont les voies de synthèse incluent des sources renouvelables.

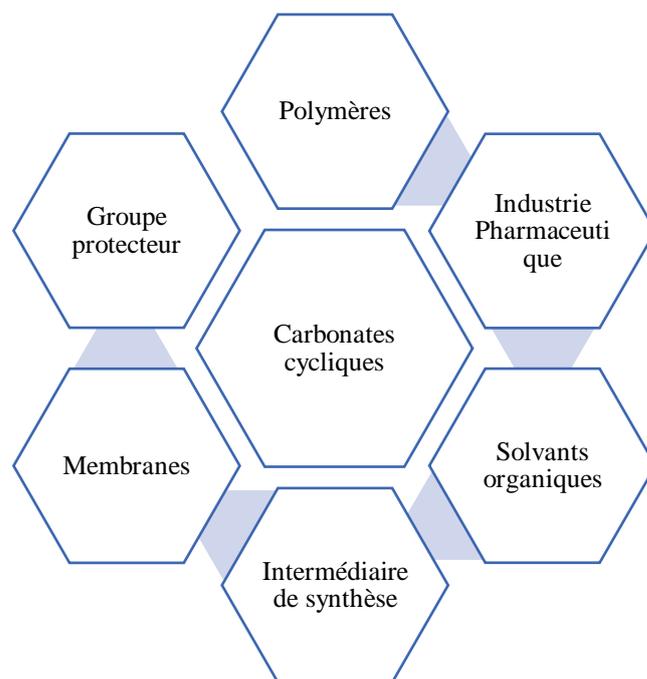


Figure 1- 19 Principales applications des carbonates cycliques dans l'industrie

Dérivés activés de l'acide carbonique

La synthèse traditionnelle des carbonates cyclique consiste en l'estérification d'un diol par un dérivé de l'acide carbonique.

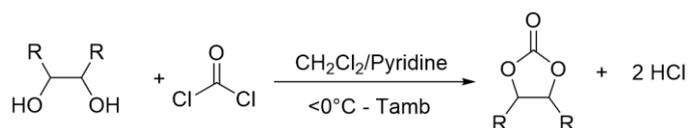


Figure 1- 20 Réaction globale de phosgéation pour la synthèse des carbonates cycliques

La Figure 1- 20 montre une représentation générale pour le cas de la phosgéation des alcools, depuis sa découverte en 1833, étant le moyen conventionnel pour la synthèse des carbonates cycliques. Généralement, le composé hydroxylé est dissous dans un solvant ou un mélange de solvants anhydres tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le benzène ou le toluène. La réaction a lieu à température ambiante ou à une température inférieure en présence d'une base, principalement la pyridine, qui joue le rôle de catalyseur nucléophile.

Afin d'éviter l'utilisation de phosgène, de nombreux substitués moins toxiques de cette molécule ont été étudiés (Figure 1- 21) :

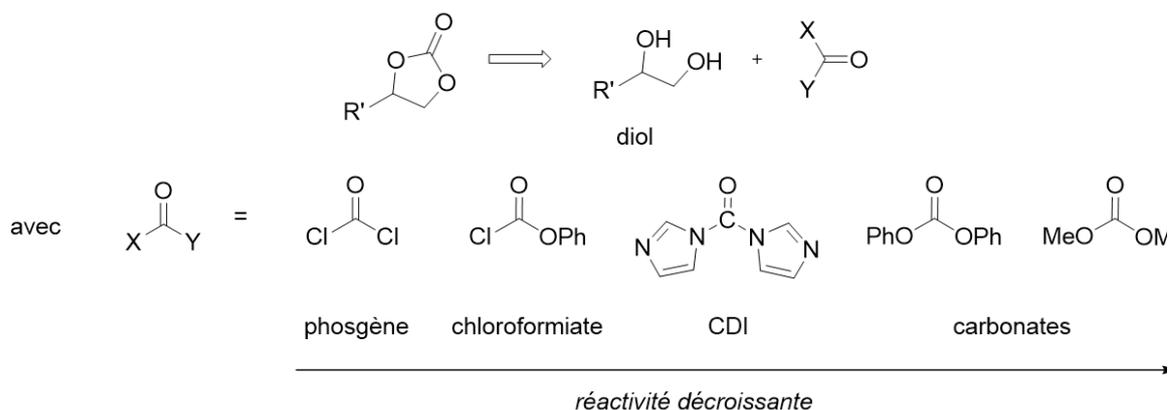


Figure 1- 21 Substituants alternatifs pour la réaction de phosgénation

Réaction avec les alcools propargyliques :

Récemment(Gennen et al., 2017) une réaction très intéressante a été publiée pour la synthèse des carbonates cycliques. Celle-ci consiste en l'utilisation d'un carbonate cyclique mixte alcool-énol, obtenu par réaction d'un alcool propargylique avec CO₂ en présence d'iodure de zinc (Hu et al., 2016):

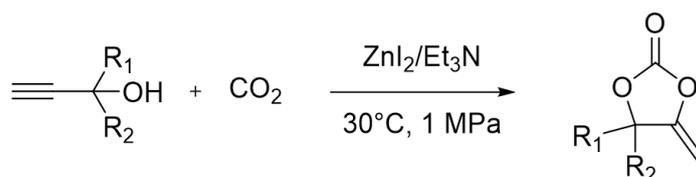


Figure 1- 22 Obtention d'un carbonate cyclique à partir d'un alcool propargylique et CO₂ catalysé par iodure de zinc

Ce carbonate d'énol présente une réactivité extrêmement intéressante: l'énol est un bien meilleur groupe partant qu'un alcool, ce qui a pour effet non seulement d'augmenter la réactivité du carbonyle mais également d'obtenir une régiosélectivité complète en faveur du céto-carbamate Figure 1- 22. En outre, lorsque le monomère est une diamine primaire, une cyclisation supplémentaire de l'azote du carbamate sur le carbonyle de la cétone conduit à une poly(β -hydroxy-2-oxazolidinone), Figure 1- 23 :

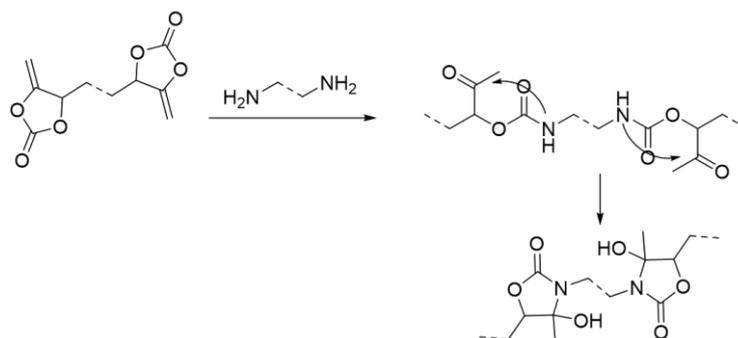


Figure 1- 23 Formation de poly(β -hydroxy-2-oxazolidinone) entre une diamine primaire et un carbonate cyclique

Carbonatation directe de diols :

La haute stabilité de CO₂ en fait un très mauvais agent d'acylation. Ceci implique que les réactions directes du dioxyde de carbone avec les alcools seront généralement très énergivores, nécessitant des conditions particulièrement dures. Cependant, au vu de l'enjeu de la production d'un tel synthon, des synthèses directes de carbonate de glycérol ont été mises au point. En particulier, deux revues récentes (Bregé *et al.*, 2022)(Lukato *et al.*, 2021) donnent un aperçu des différentes méthodes, employant généralement une catalyse par des métaux de transition (Sn, Ce...), il est également possible d'utiliser des conditions basiques déshydratantes(Takeuchi *et al.*, 2022).

Décomposition thermique des polycarbonates

Le recyclage de certains polycarbonates peut se faire par craquage thermique, les carbonates cycliques formés pouvant être récupérés par distillation. Seuls les carbonates d'alkyle présentant une longueur de chaîne adéquate permettront cette cyclisation. Figure 1- 24

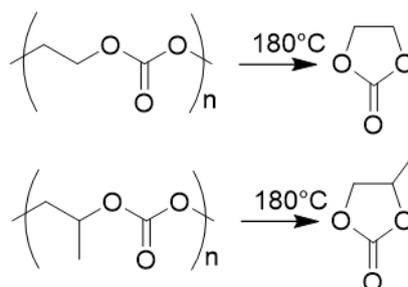


Figure 1- 24 Exemples d'obtention de carbonates cycliques par décomposition des polycarbonates

Les premiers exemples, décrits dans les années 1930 par Carothers, Hill et Spanagel, concernent l'obtention des carbonates cycliques par des réactions de dépolymérisation. (Carothers *et al.*, 1932) Si l'on poursuit la décomposition à plus haute température, le carbonate se décompose à son tour en libérant principalement du CO₂ et des époxydes.

I.3. Cycloaddition / extension de cycle, des époxydes en carbonates cycliques

Au cours de ce travail, nous avons opté pour la préparation des carbonates cycliques à partir des époxydes, par cycloaddition d'une molécule de CO₂, Figure 1- 25:

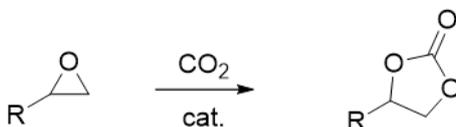


Figure 1- 25 Réaction classique de cycloaddition de CO₂

L'examen des travaux antérieurs montre que la synthèse du carbonate d'éthylène a été réalisée et achevée par Vierling dès 1943, il a fait réagir l'oxyde d'éthylène et le dioxyde de carbone en présence de dérivés du thallium comme catalyseurs, à raison de 0,001 à 1 % en poids, sur la base du mélange réactionnel, dans une plage de température allant de 120°C à 200°C. Le temps de séjour nécessaire dans le réacteur dépend de la température, d'une dizaine d'heures à basse température à quelques secondes à des températures plus élevées, de préférence dans la gamme de 0,1 à 20 minutes. Cependant, elle peut être prolongée sans risque de formation de sous-produits. Une pression comprise entre 2 et 100 bars est considérée comme adéquate. (Vierling, K., s. d. 1943),

Du fait de la disponibilité de nombreux époxydes à l'échelle industrielle, cette méthode est l'une des plus employées. D'un point de vue énergétique, l'époxyde est bien plus réactif qu'un diol, ce qui permettra l'emploi de conditions plus douces que l'estérification directe des diols par CO₂. De fait, une partie de l'énergie nécessaire à la production du carbonate a déjà été « incorporée » dans l'époxyde lui-même.

Le CO₂ est un synthon carboné qui pourrait constituer une alternative partielle aux produits dérivés du pétrole. En revanche, sa très grande stabilité et donc faible réactivité implique une compensation énergétique, soit un apport d'énergie élevé (pression, température), soit une réactivité élevée du partenaire de la réaction (ici, l'époxyde).

Cependant, les travaux concernant la chimie du CO₂ ont connu un essor récent du fait de préoccupations environnementales.

L'intérêt actuel porté à l'utilisation du CO₂ comme réactif a conduit à la publication d'un nombre très important d'articles consacrés à sa réactivité. Dans une approche durable de la conversion du CO₂, des effluents industriels contenant du CO₂ (mélange de gaz de combustion) pourraient être utilisés comme matière première pour former des substances à haute valeur ajoutée, comme les polymères. (Shaikh *et al.*, 2018)

Globalement, deux catégories de catalyseurs existent : les catalyseurs électrophiles, généralement des sels métalliques présentant un caractère acide de Lewis, et les catalyseurs nucléophiles.

L'addition de CO₂ sur les époxydes est généralement effectuée en présence d'un système catalytique qui peut initier la réaction en activant soit l'époxyde, soit le dioxyde de carbone, soit les deux en même temps. L'époxyde est généralement activé par l'interaction de l'atome d'oxygène avec un acide de Lewis, suivie d'une attaque nucléophile qui provoque l'ouverture du cycle époxyde.

Le CO₂ est une molécule linéaire et non polaire, bien que les deux liaisons C=O soient polaires, l'atome de carbone possède une charge partielle positive et les atomes d'oxygène une charge partielle négative. L'atome de carbone peut donc agir comme un électrophile et les atomes d'oxygène comme des nucléophiles : l'activation du CO₂ peut donc se produire par une attaque nucléophile et/ou électrophile.

Il découle de ces considérations que la plupart des systèmes catalytiques qui ont été étudiés pour cette réaction contiennent des sites acides de Lewis pour l'activation électrophile de l'époxyde et/ou du dioxyde de carbone et des sites de type base de Lewis qui agissent comme nucléophiles. Les deux sites peuvent appartenir à deux composés différents - par exemple, le métal d'un complexe en tant qu'acide de Lewis et l'anion d'un sel en tant que base de Lewis - ou ils peuvent être deux fonctions d'un seul composé, comme dans le cas d'un complexe contenant un centre métallique cationique et un ligand anionique. (Pescarmona & Taherimehr, 2012)

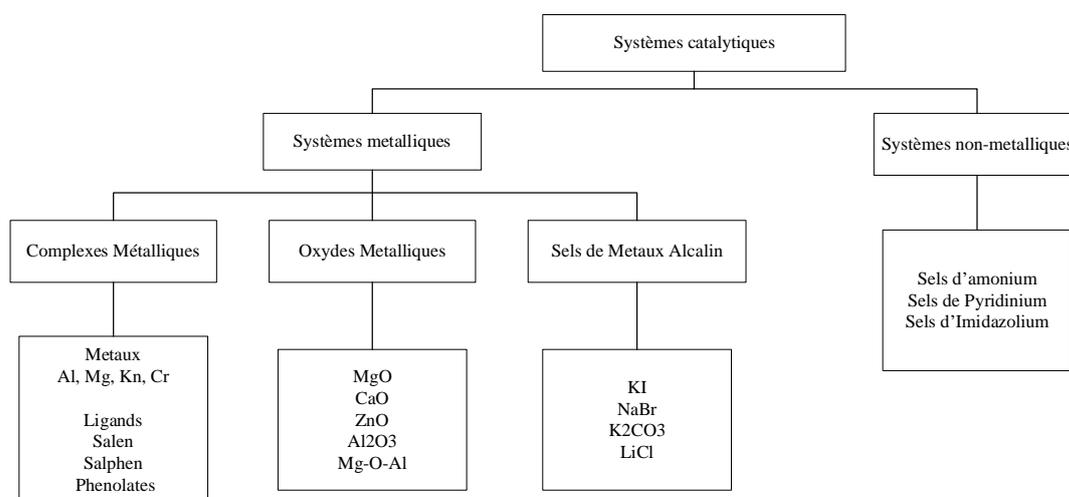


Figure 1- 26 Voies catalytiques de synthèse de carbonates cycliques. Réf. (Laurichesse & Avérous, 2014)

Laurichesse S, Avérous proposent également une classification pour la voie métallique : monométallique et bis-métallique, Figure 1- 26, (Laurichesse & Avérous, 2014).

Ces complexes métalliques comprennent généralement un ligand qui va moduler les propriétés du métal (électrophilie, solubilité...). Le complexe métallique utilisé comme catalyseur, est également utilisé en combinaison avec un nucléophile, généralement appelé co-catalyseur.

L'addition du CO₂ aux époxydes peut suivre un mécanisme bimétallique si le catalyseur contient deux centres métalliques ou si deux catalyseurs monométalliques agissent en collaboration (co-catalyse). Figure 1- 27

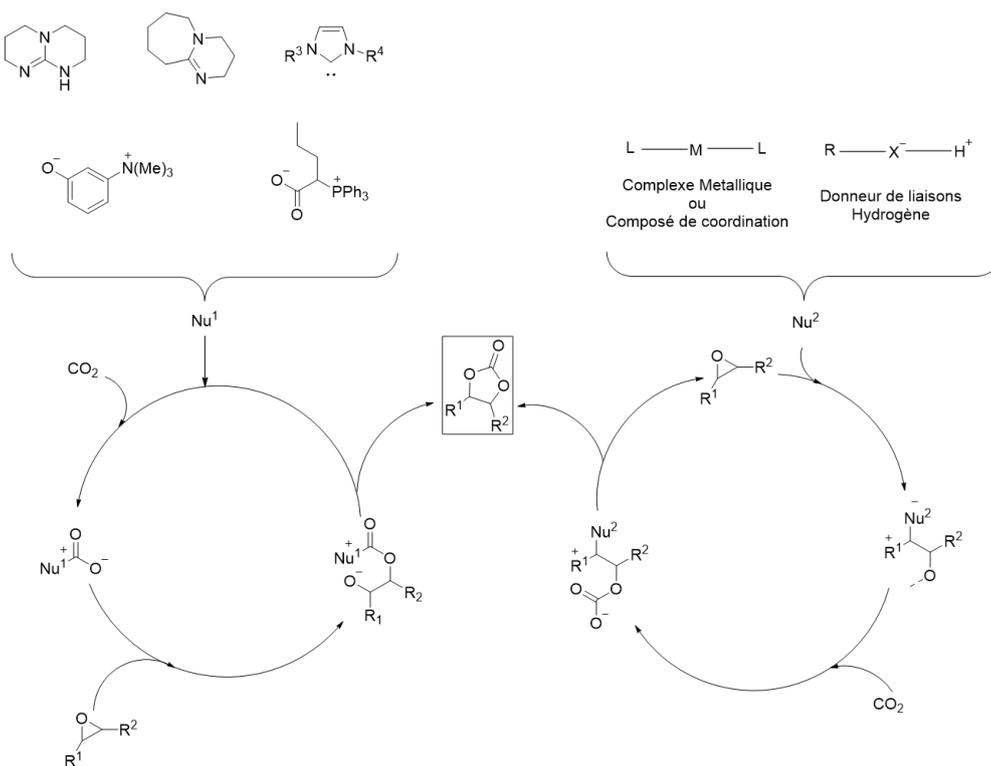


Figure 1- 27 Mécanisme catalytique de l'insertion du CO₂ au sein d'un epoxyde, adapté de la référence (Shaikh et al., 2018)

Généralement, les meilleures performances sont obtenues avec des catalyseurs métalliques, on peut alors parvenir à des réactions de carbonatation à pression atmosphérique sous des températures modérées. En revanche, la complexité des systèmes catalytiques mis en jeu en fait des méthodes peu adaptées à une utilisation industrielle.

Organocatalyse

Selon Alemán & Cabrera, 2009, l'organocatalyse présente un certain nombre d'avantages par rapport aux deux autres approches qui ont influencé sa croissance et son acceptation rapides. En général, les organocatalyseurs ont une faible toxicité, beaucoup d'entre eux sont disponibles commercialement, et ils sont plus ou moins bon marché ou faciles à synthétiser. Ils sont également stables à l'air et à l'humidité, de sorte que les réactions qui les impliquent ne nécessitent pas de conditions inertes ni de solvants secs .

La mise en œuvre et le traitement des réactions sont très simples et ne nécessitent pas d'équipement coûteux ou sophistiqué ni l'utilisation d'une chambre sèche ou d'une ligne de vide. Les réactions sont généralement réalisées à des concentrations élevées ou sans solvant, ce qui minimise la dépense de solvant et la formation de résidus supplémentaires. Toutes ces caractéristiques de l'organocatalyse rendent ce type de chimie très attrayant, tant du point de vue de la recherche que de la formation. En revanche, l'inconvénient généralement constaté pour les réactions organocatalysées est la charge en catalyseur, plus importante que dans le cas de la catalyse métallique.

L'impact le plus important de l'utilisation de catalyseurs organiques a sans aucun doute été lié aux réactions de polymérisation par ouverture de cycle d'esters et de carbonates cycliques pour produire des structures polymères complexes et biodégradables, idéales pour les applications biomédicales. Cependant, comme nous l'avons vu, les résultats obtenus pour d'autres types de polymérisation sont prometteurs et intéressants à poursuivre. Ces dernières années, le principal défi de l'organocatalyse a été de synthétiser des polymères commerciaux plus performants que les catalyseurs organométalliques, afin de rendre les processus plus rapides, plus durables et moins coûteux.

Catalyse cationique non-métallique

Des cations organiques ont également été utilisés comme catalyseurs pour la réaction du dioxyde de carbone avec des époxydes. En particulier, les liquides ioniques ont été étudiés en tant que catalyseurs homogènes ou hétérogènes, dans ce dernier cas sous la forme d'espèces supportées. Le dioxyde de carbone peut se dissoudre en quantités considérables dans les liquides ioniques, ce qui implique que les liquides ioniques peuvent être utilisés pour le double rôle de solvants et de catalyseurs. En général, les réactions avec des liquides ioniques comme catalyseurs sans l'aide de centres métalliques nécessitent une température relativement élevée (≥ 80 °C) pour obtenir de bons rendements en cyclocarbonates, favorisant ainsi la formation du carbonate cyclique thermodynamiquement plus stable comme produit principal.

Catalyse anionique non métallique

Alors que les catalyseurs électrophiles activent généralement l'époxyde par le biais d'un métal ou d'une liaison hydrogène, les catalyseurs nucléophiles peuvent activer soit l'époxyde soit CO₂ lui-même. Il existe également de nombreux cas de co-catalyse (dual catalysis), mettant en jeu ces différents types d'interactions de façon simultanée Figure 1- 28

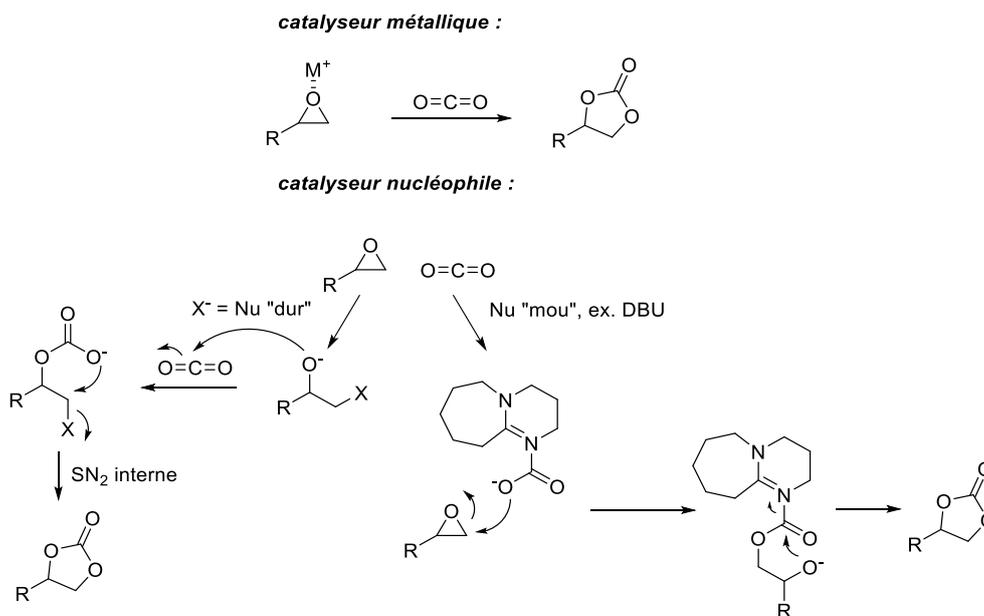


Figure 1- 28 Mécanisme de réaction par voie nucléophile.

Réactivité comparée des époxydes :

La réactivité des époxydes vis-à-vis des nucléophiles varie selon leur degré de substitution, les carbones les moins substitués étant les plus réactifs. Comme nous le verrons lors de la description des conditions de carbonatation, la présence de substituants à effets inductif attracteur, typiquement les atomes de chlore ou d'oxygène, influencent grandement la réactivité de l'époxyde Figure 1- 29.

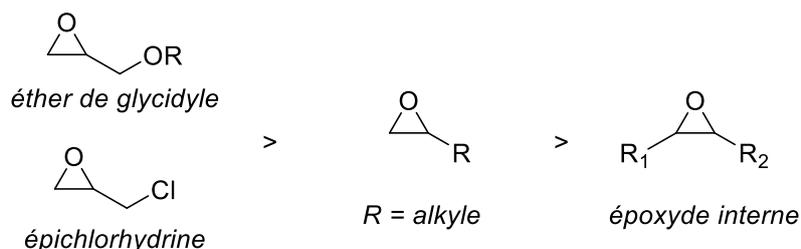


Figure 1- 29 Ordre de réactivité des époxydes

Au sein du laboratoire (Azzouz *et al.*, 2020), une méthode de carbonatation utilisant la 2-aminopyridine comme organocatalyseur a été mise au point, brevetée puis publiée.

Cette transformation s'appuie à la fois sur une activation de CO₂ par voie nucléophile, conduisant à un carbamate dont nous avons postulé qu'il était stabilisé par liaison hydrogène Figure 1- 30:

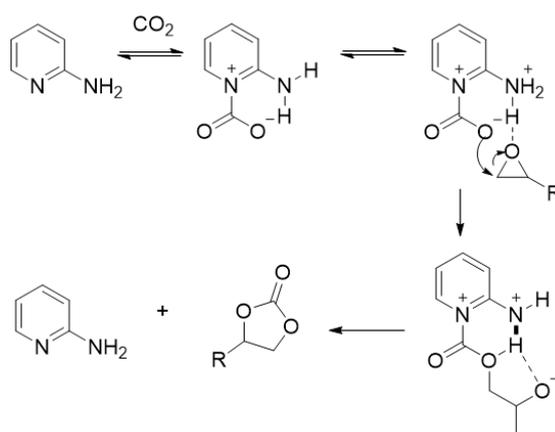


Figure 1- 30 Mécanisme d'activation de CO₂ par voie nucléophile (Azzouz *et al.*, 2020)

Il est apparu que cette méthode était particulièrement efficace lorsqu'appliquée à un époxyde très réactif comme l'épichlorhydrine. De même, les époxydes comportant un atome d'oxygène (ou un cycle aromatique) en β de l'époxyde offrent une réactivité intéressante dans cette réaction, Figure 1- 31.

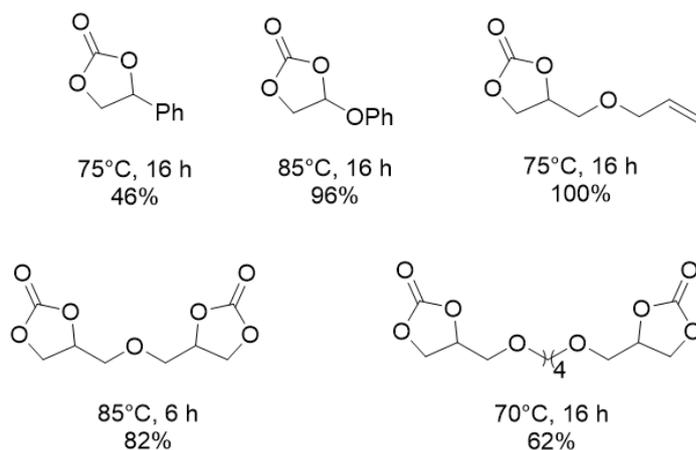


Figure 1- 31 Autres carbonates synthétisés à 20 bar de CO_2 , en présence de 10% mol de 2-aminopyridine. Réf. (Azzouz et al., 2020)

Cependant, l'absence d'hétéroatome électronégatif diminue considérablement la réactivité de l'époxyde. Dans le cadre de l'optimisation de carbonatation à petite échelle, nous avons, pour les époxydes correspondants, amélioré le procédé par l'ajout de 5% de bromure de tétrabutyl ammonium ou TBAB Figure 1- 32:

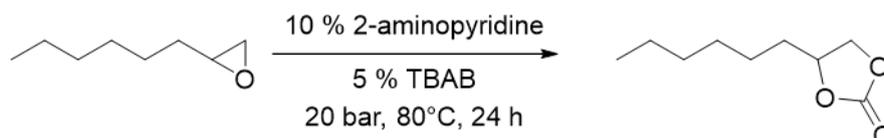


Figure 1- 32 Réaction de carbonatation en présence de 2-aminopyridine et de TBAB comme co-catalyseur sur le butyloxirane.

Dans ce cas, les époxydes portés par une chaîne alkyle donnent de bons rendements de carbonatation.

Voies biosourcées pour la production de carbonates cycliques

La recherche de molécules d'origine végétale, produits de valorisation de la biomasse, a pour objectif la substitution, totale ou partielle, des composés carbonés pétro-sourcés par des composés biosourcés. La Figure 1- 33 donne un aperçu des voies de synthèse pour la production de carbonates cycliques.

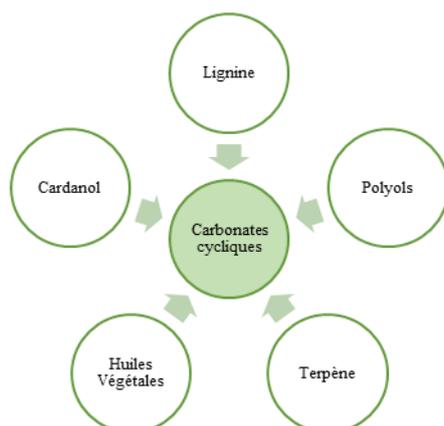


Figure 1- 33 Voies basées sur la chimie verte pour la synthèse des carbonates cycliques adapté de la ref (Collins et al., 2019)

Nous allons, dans le cadre de ce travail, valoriser la vanilline sous forme d'acétals.

I.4. Monomères à cœur aromatique

Notre approche générale consiste à synthétiser un cœur aromatique biosourcé, comportant deux bras cyclocarbonates permettant la formation de polyuréthanes.

Lors de nos travaux précédents (Azzouz et al., 2020), nous avons préparé des quantités importantes de carbonate d'épichlorhydrine de l'ordre de 2,0 kG, composé de valeur commerciale très élevée. Nous avons donc cherché à valoriser ce composé, en utilisant le chlorure comme fonction d'accroche sur un potentiel diphenol biosourcé. Dans un premier temps nous avons travaillé sur le bis-phénol-A (BPA), qui n'est pas l'objectif de synthèse mais constitué un bon modèle en termes de réactivité.

La littérature fait état de très peu d'exemples d'utilisation du carbonate d'épichlorhydrine. Par exemple, l'ouverture de la fonction carbonate par une amine primaire est bien décrite (Ochiai *et al.*, 2012) en revanche l'utilisation de cette molécule comme agent d'alkylation via le groupe chlorométhyle est très peu documentée.

Le seul exemple est un article publié par Angela Dibenedetto *et al.* 2011 (Gabriele *et al.*, 2011). Un schéma de la réaction est montré dans la Figure 1- 34.

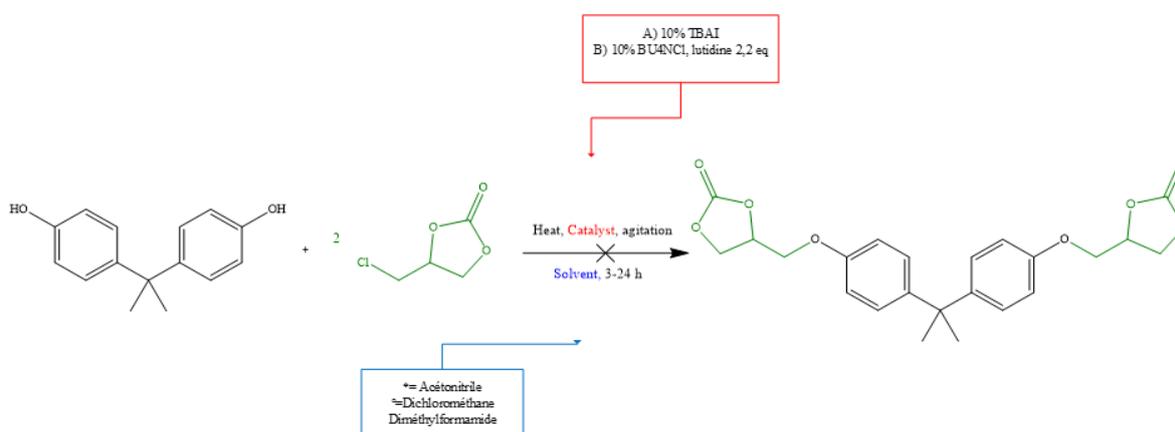


Figure 1- 34 Réaction d'alkylation directe de carbonate d'épichlorohydrine à un bisphénol

Nous avons donc tenté d'appliquer leurs conditions au BPA, sans succès. En cherchant à contourner la faible réactivité du chlorure par activation au tetrabutylamonium bromure (TBAB) et au tetrabutylamonium iodure (TBAI), ainsi qu'en jouant sur la polarité du solvant, nous n'avons pas pu résoudre le problème. Le carbonate d'épichlorhydrine n'est pas suffisamment alkylante, et lorsqu'on utilise des conditions plus dures elle se dégrade par décarbonatation, conduisant à l'épichlorhydrine. Le Tableau 1- 1 résume les expériences réalisées à cette fin :

Tableau 1- 1 Résultats pour les réactions d'alkylation directe de carbonate d'épichlorohydrine à Bisphénol A

Conditions				Rendement (%)
T (°C)	t (h)	Système catalytique	Solvant	
80	24	2-aminopyridine	Acétonitrile	0
	24	2-aminopyridine	Dichlorométhane	0
	16	2-aminopyridine +10% mol TBAI	Diméthylformamide	0
110	8	2-aminopyridine 10% mol BU ₄ NCl, lutidine 2,2 eq	-	0

- Halogénure trop peu réactif ; même avec des agents de transfert de phase permettant de préparer in situ un iodure plus réactif que le chlorure, la réaction n'a pas lieu.
- Il s'est également avéré impossible de remplacer l'atome de chlore par un autre halogène tel que l'iode, (conditions classiques NaI/acétone à reflux) qui aurait offert une meilleure réactivité en alkylation.
- Élimination thermique : le carbonate se dégrade facilement dans des conditions de température plus élevées. Nous avons également observé ce phénomène en tentant de distiller le carbonate d'épichlorohydrine. Ainsi, pour le purifier, il est préférable d'opter pour une filtration sur silice avec un solvant approprié comme le dichlorométhane.

Dans une dernière tentative pour tester la réactivité du carbonate, un essai a été réalisé avec de l'hexaméthylènediamine, ouvrant la voie à des dicarbamates comportant à chaque extrémité une fonction chlorhydrine qui permettrait de reformer le diépoxyde puis le dicarbonate. Pour cela, 1 équivalent d'hexaméthylènediamine et 2 équivalents de cyclocarbonate d'épichlorohydrine ont été mis en réaction dans un tube scellé, en utilisant le tétrahydrofurane comme solvant, à température ambiante pendant 24 heures. Un rendement isolé de 70 % avec un spectre RMN montrant le produit ouvert correspondant indique la formation de carbamate par ouverture du cycle, confirmant ainsi la réactivité du carbonate cyclique d'épichlorohydrine vis-à-vis d'espèces nucléophiles comme les amines primaires, Figure 1- 35

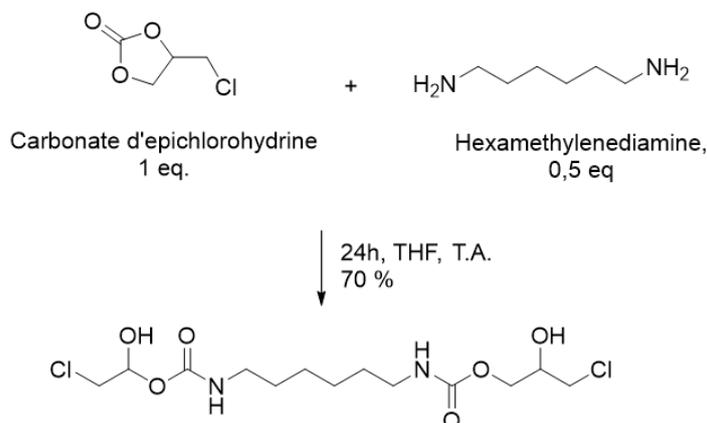


Figure 1- 35 Réaction entre le carbonate d'épichlorohydrine et la hexaméthylènediamine

Même si l'ouverture du carbonate conduit à cette di-chlorohydrine qui pourrait préfigurer un époxyde, nous n'avons pas souhaiter valoriser le carbonate d'EPC de cette façon.

De même, du fait de l'absence de réactivité du groupe CH_2Cl , nous sommes contraints d'abandonner l'idée d'alkyler un phénol avec le carbonate d'EPC. La solution alternative consistera donc à alkyler les fonctions phénol avec l'épichlorohydrine puis à carbonater le diépoxyde formé.

Le bis-phénol-A a également été testé comme modèle de réactivité, le diépoxyde correspondant a été préparé par la méthode de Zhou *et al.*, 2015 dont la voie de synthèse est présentée ci-dessous (Figure 1- 36):

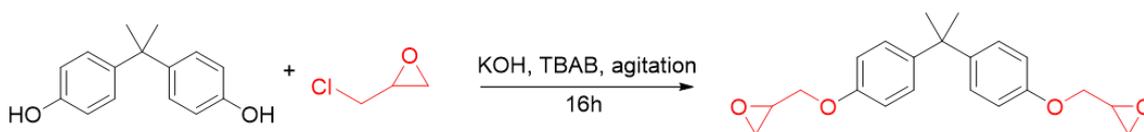


Figure 1- 36 Synthèse de DGEBA

Nous obtenons à cette étape un rendement isolé de 87%.

Nous pouvons alors tester la méthode de carbonatation proposée par notre équipe : l'autoclave est chargé de DGEBA, en présence de 10% mol de 2-aminopyridine comme catalyseur. Nous travaillons sans solvant car le diépoxyde est liquide. Les conditions de réaction sont fixées à

90°C et 20 bar (conditions nécessaires lorsque nous travaillons sans TBAB), un rendement de 93% a été obtenu Figure 1- 37 :

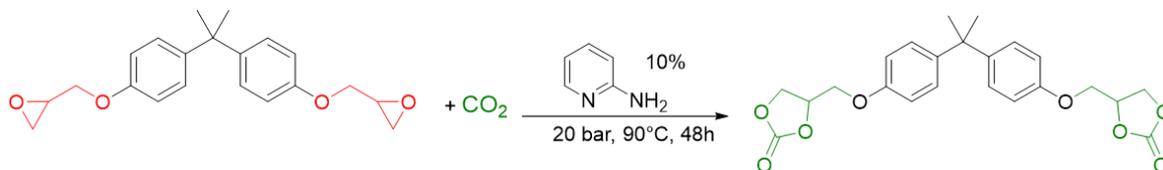


Figure 1- 37 Carbonation de DGEBA en présence de 2-aminopyridine comme catalyseur

Il est à noter que la littérature propose la carbonation du même composé en utilisant le TBAB comme catalyseur, sous 8 bar de pression durant 6h à 150°C avec 97 % de rendement. (Nanclares *et al.*, 2015)

Cette approche a été décrite dans la littérature (Z. Zhang *et al.*, 2017), d'abord sur le Bisphénol A puis sur des composés d'origine naturelle à base de vanilline (Yuan *et al.*, 2019) et d'eugénol (Sudarma *et al.*, 2018) (Qin *et al.*, 2014a), connus dans l'industrie et relativement peu coûteux. De façon générale, ces travaux avaient pour but de préparer des diépoxydes en remplacement du bis-phénol-A, dans la synthèse de résines époxy. Nous avons donc adapté leurs travaux à la synthèse de dicarbonates par une étape supplémentaire de carbonation.

Nous avons retenu trois cibles pour ce travail, toutes comportant une partie aromatique biosourcée. Le premier composé, spirannique, est obtenu par condensation entre le pentaérytritol et la vanilline, suivi d'une glycidylation en deux étapes par l'épichlorhydrine en présence de TBAB, suivi d'un traitement par de la soude (Ma *et al.*, 2019) Figure 1- 38

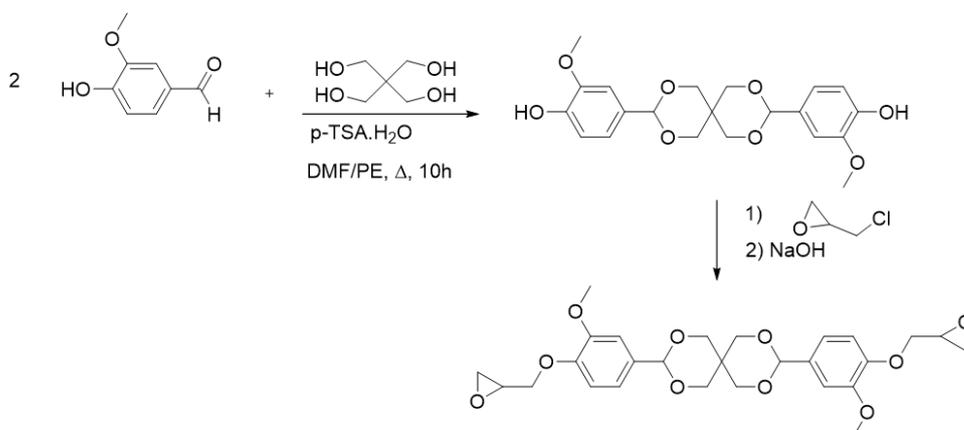


Figure 1- 38 Synthèse de diepoxyde à base de vanilline et pentaerithritol

La seconde cible utilise le même type de réaction, en employant cette fois-ci le mesoérythritol comme tétraol (Yuan *et al.*, 2019), voir Figure 1- 39:

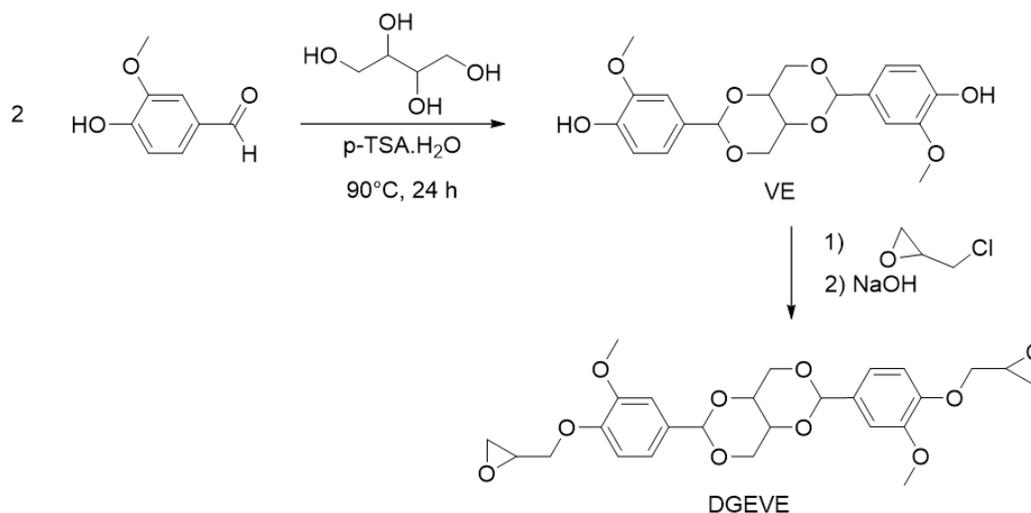


Figure 1- 39 Synthèse de diepoxyle à base de vanilline et mesoerithritol

Concernant l'eugénol, nous avons repris la synthèse du diépoxyde décrite par Qin et al en 2014 (Qin *et al.*, 2014a): Figure 1- 40

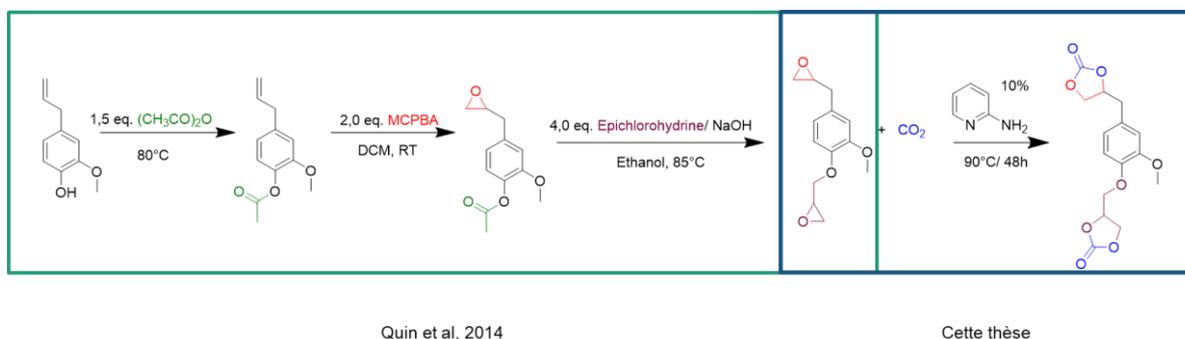


Figure 1- 40 Voie de synthèse du dicarbonate cyclique de l'eugénol

Réactivité des époxydes

Nous avons utilisé les conditions mises au point au laboratoire pour carbonater les deux premiers époxydes, en présence de 10% mol de 2-aminopyridine comme catalyseur (Tableau 1- 2).

Tableau 1- 2 Résultats pour la carbonatation de *E*-VME et *E*-Eug avec 2-aminopyridine comme catalyseur

Réactifs	Conditions	Rendement (%)
E-VME	90°C, 48h, 20 bar	93
E-Eug	90°C, 48h, 20 bar	73

En revanche, ces conditions relativement dures ne sont pas applicables au diépoxyde dérivé de l'eugénol. En effet, alors que la partie O-glycidyl est thermostable, l'époxyde porté directement par le cycle aromatique présente un CH₂ d'une faible acidité mais qui peut subir une élimination de la fonction époxyde en alcool cinnamique (allylique): Figure 1- 41

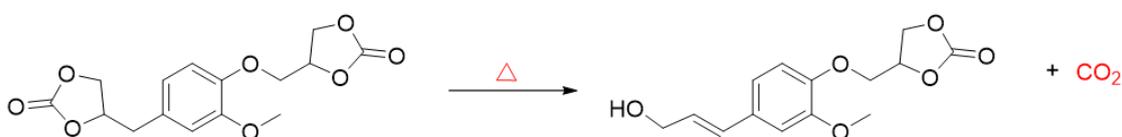


Figure 1- 41 Réaction d'élimination thermique lors de la carbonatation d'eugénol epoxy sans présence d'une espèce co-catalytique

En outre, l'extrémité allyle d'eugénol ne bénéficie pas d'un atome à forte électro-négativité, sa réactivité est donc plus faible que le côté O-glycidyle. Afin de permettre sa carbonatation en limitant toutefois sa décomposition, nous avons opté pour l'emploi de la co-catalyse 2-aminopyridine + TBAB.

Nous avons donc tout d'abord cherché à améliorer les conditions de conversion d'époxydes en carbonate, en ajoutant à notre catalyseur 2-aminopyridine, 5 à 10 % de TBAB, l'idée étant d'activer simultanément le CO₂ ainsi que l'époxyde.

Nous avons donc au cours de cette étude préalable, pu carbonater les époxydes suivants Tableau 1- 3:

Tableau 1- 3 Conditions et résultats de la carbonatation pour E-Eug, E-VME et E-VPE

Epoxy de	Système réactionnel	Conditions	Rendement (%)
Eug*	2-aminopyridine	90°C, 24 h,30 bar	70
VME	2-aminopyridine	90°C, 48 h,30 bar	100
VPE	2-aminopyridine	90°C, 48 h,30 bar	100
	2-aminopyridine+ TBAB	90°C, 48 h,30 bar	97

*: Faite sans solvant

Ayant ces conditions en main, nous avons choisi de travailler sur trois dicarbonates différents pour tester lequel est plus prometteur pour former des matériaux biosourcés :

Synthèse du dicarbonate dérivé de l'eugénol :

L'eugénol est un constituant majeur de l'huile essentielle de clous de girofle. C'est un composé peu coûteux comportant, ce qui est peu fréquent, un groupe allyle. Le phénol pourra ainsi être alkylé par l'EPC pour l'introduction de la première fonction époxy, l'autre époxyde étant obtenu par réaction d'époxydation.

Nous pouvons dire qu'il s'agit d'une molécule aromatique non symétrique, ce qui lui confère des réactivités différentes des deux côtés. En effet, l'époxyde du groupe O-glycidyle est vraisemblablement plus réactif que celui dérivant du groupe allyle, en revanche ce dernier sera plus sensible à une élimination thermique pour catalyse par un milieu basique :

Les travaux de Qin *et al.*, 2014 b nous suggèrent la séquence réactionnelle de la Figure 1- 40, détaillant les étapes de la modification de l'eugénol en époxy eugénol, ceci encadré en jaune, est une séquence en trois étapes pour arriver au précurseur de notre monomère. Le cadre vert de cette figure indique la réaction réalisée et proposée par notre équipe pour l'addition du dioxyde de carbone au sein de la molécule de diépoxy et proposée dans la littérature.

Il est à noter que cette modification ne devrait se produire qu'aux extrémités de la molécule, sans affecter le noyau aromatique ou le groupe méthoxy.

Nous remarquons que la fonction phénol est tout d'abord protégée par un groupe acétyle afin de diminuer la densité électronique – et donc le caractère réducteur – du cycle aromatique.

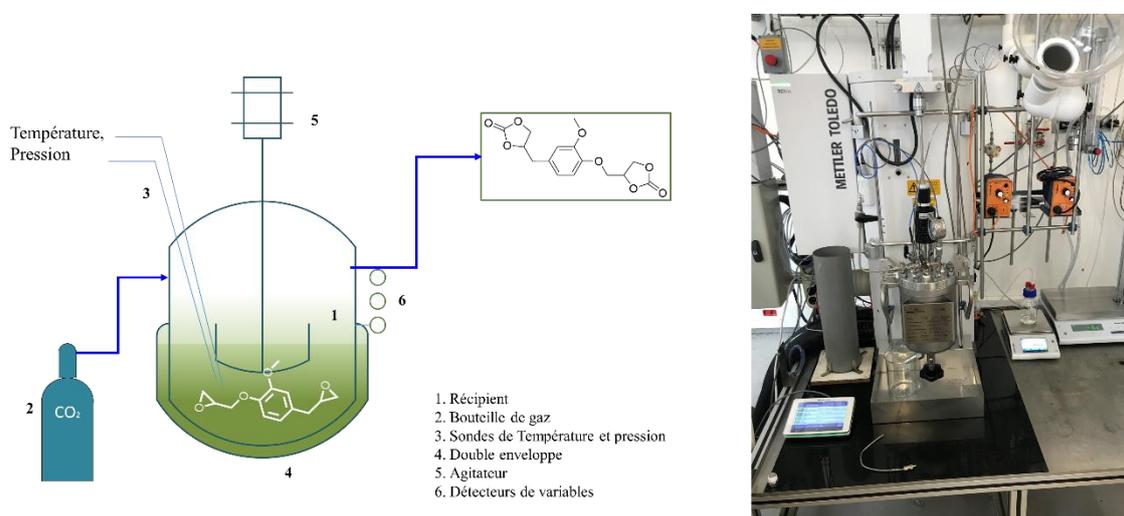
Ainsi, les auteurs expliquent qu'en utilisant le phénol non protégé, une intense couleur violette est observée lors de l'ajout de m-CPBA. Nous avons donc choisi de conserver leurs conditions sur petites quantités. En revanche, nous avons modifié la synthèse lors de la montée en échelle.

Ces trois monomères de type cyclocarbonate nous ont permis de réaliser des études préliminaires sur la polymérisation des bis-cyclocarbonates afin de comparer leurs propriétés.

Pour cela, nous avons choisi une batterie de diamines, avec lesquelles nous pensions que les carbonates auraient plus de chances de fonctionner, compte tenu de la stabilité thermique de nos monomères. Nous avons établi, par diverses analyses, une plage de température à laquelle travailler sans dégrader le monomère, de sorte que sa réactivité avec différents types d'amines puisse être observée dans les conditions les plus sûres.

Les résultats des matériaux synthétisés seront expliqués plus en détail dans le troisième chapitre, mais dans tous les cas, l'étude préliminaire de réactivité a donné les résultats de caractérisation suivants. La caractérisation de nos cyclocarbonates été confirmée par ^{13}C et ^1H NMR, HPLC/MS les spectres correspondants se trouvent en annexe. Afin de développer ce carbonate à plus grande échelle, des tests d'équilibre chimique et thermodynamique ont été réalisés dans un autoclave de taille moyenne, situé dans le Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC), ce qui permet de déterminer les aspects de la réaction de manière plus fine et plus contrôlée, ainsi que d'avoir une quantité suffisante pour évaluer la stabilité thermique et la réactivité des carbonates avec les amines, une étape nécessaire à prendre, afin d'avoir le choix de la réaction en fonction des résultats.

Chapitre 2. Valorisation chimique du CO₂ pour la synthèse des monomères biosourcés



Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la synthèse de deux monomères type carbonates cycliques, deux monomères symétriques à base de vanilline et un monomère à base d'eugénol, qui est asymétrique. Sur la base de nos évaluations de la stabilité thermique et de la réactivité, le dicarbonate d'eugénol a été choisi pour être synthétisé à l'échelle pilote, afin d'étudier les implications du transfert de matière et de chaleur appliqué à une molécule naturelle, dans le but d'être un monomère adapté à la production de matériaux entièrement bio-sourcés.

Cette étape étant franchie, les objectifs suivants ont été fixés a priori pour ce chapitre:

1. Détermination des enthalpies à partir des données calorimétriques, notamment les données de puissance et énergie liées aux étapes correspondantes.
2. Déterminer les paramètres de sécurité pour la conception du procédé.
3. Les deux premiers points nous amèneront également à la détermination du coefficient de transfert de chaleur U du réacteur et de la capacité calorifique C_p du milieu réactionnel pour chaque étape des voies de synthèse envisagées.

Ce chapitre traitera de la projection des réactions précédemment détaillées au chapitre 1, de l'échelle du laboratoire à l'échelle pilote, c'est-à-dire de l'ordre de 1 kg, afin de connaître l'influence des conditions de pression, de température, de vitesse d'agitation et d'inertie du milieu sur l'efficacité des différentes réactions et sur la qualité du produit issu de chaque étape, et par conséquent du produit final. La description du processus passe par des aspects importants tels que l'efficacité énergétique, la sécurité et le génie des procédés chimiques. Ces trois axes principaux définissent les points focaux de ce chapitre.

Les réactions réalisées dans le laboratoire COBRA impliquent la transformation de réactifs en produits de grand intérêt. Cependant, pour étudier en profondeur ces réactions et optimiser le procédé, il est indispensable de comprendre les caractéristiques énergétiques de la transformation de la matière à partir de données que nous appellerons grandeurs thermodynamiques.

Considérant la transformation de la matière, on peut distinguer deux niveaux de réalité :

Une réalité non observable directement qui constitue l'aspect microscopique de la matière et concerne le comportement des atomes et molécules, leurs interactions, réorganisations, etc. déjà abordée dans le chapitre 1, avec les analyses des produits initiaux et finaux.

Une réalité observable et donc mesurable qui constitue l'aspect macroscopique de la matière: propriétés chimiques de la matière et paramètres physiques caractérisant son état (température, pression, volume, production de travail et de chaleur, etc.). Normalement, les grandeurs thermodynamiques sont centrées sur ce type de réalité mesurable, permettant de prévoir si un système physicochimique peut évoluer dans des conditions données et dans le cas affirmatif prévoir le sens d'évolution du système à partir de deux grandeurs fondamentales : l'énergie et l'entropie.

Une partie de la modélisation est à envisager comme un dernier aspect, en vue de concevoir le procédé à plus grande échelle (>10 kg). Il s'agit de modéliser pour estimer les aspects déterminants qui influencent la réalisation du procédé, à l'échelle industrielle.

Il s'agit de concevoir le processus d'un point de vue qui implique des considérations liées à l'efficacité des équipements impliqués, aux coûts des opérations et aux analyses de sécurité appliquées au processus de production.

Carbonatation des époxydes en autoclave

Des essais précédents sur des époxydes tels que l'épichlorhydrine et le phényl oxirane réalisés au COBRA ont donné de très bons rendements isolés <95% en utilisant des catalyseurs organiques. Notre équipe a joué avec les ratios de catalyseurs, toujours avec l'injection de CO₂ en excès.

Sur cette base, il a été décidé de déterminer la réaction de carbonatation dans un autoclave de taille intermédiaire, sur une échelle de l'ordre de 10 mL. Cela nous permet de visualiser s'il existe des facteurs qui pourraient affecter négativement la production de carbonate, former des réactions secondaires et leur faisabilité à l'échelle du kilogramme.

Cet autoclave de taille moyenne nous permet d'étudier les conditions d'équilibre thermodynamique de la carbonatation dans le cas des époxydes synthétisés au COBRA.

Sécurité de procédé

Un aspect important à considérer est la sécurité des processus que nous concevons, car les réactions, étant un ordre de grandeur plus important qu'à l'échelle du laboratoire.

Le graphique d'emballage thermique décrit à la fois la réaction souhaitée et non souhaitée en cas de défaillance du refroidissement. Il prend en compte les informations de sécurité les plus importantes, est facile à interpréter et constitue la base d'une évaluation complète de la sécurité, ainsi qu'une vérification rapide de la nature des risques thermiques liés à un processus donné.

La détermination de la température maximale de la réaction de synthèse (MTSR) est plus que nécessaire pour éviter le risque éventuel d'emballement thermique. La température maximale de la réaction de synthèse (MSTR) est la température atteinte par le mélange réactionnel si le potentiel énergétique des principales réactions est libéré dans des conditions adiabatiques.

Les réactions effectuées, la variation de température est déterminée chaque fois en mode adiabatique, appelé ΔT_{ad} peut être définie à l'aide de l'équation (2- 1):

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_R^{exp}}{Cp \cdot Mr \cdot x_r'} \quad (2- 1)$$

La valeur résultant de cette expression est directement liée au MSTR, qui est défini par l'équation (2- 2):

$$MSTR = T_P + \Delta T_{ad} \cdot X_{ac, max} \quad (2- 2)$$

Avec les informations apportées par le réacteur calorimétrique, nous pouvons déterminer la quantité de chaleur dégagée ou absorbée au cours d'une réaction, de manière à prévoir le MSTR et donc les scénarios les plus graves afin de les éviter.

II.1. II. Expérimentation**Matériaux et méthodes****Matériaux**

Dans le cadre des différentes réactions envisagées pour ce chapitre, nous utiliserons les réactifs et matériaux suivants:

Tableau 2- 1: Pour plus de détails vérifier chapitre 1.

Tableau 2- 1 Réactifs utilisés pour les réactions en RCI

Produit	CAS	Fournisseur	Pictogramme
Réactifs			
Eugénol	97-53-0	Acros Organics	
Anhydride Acétique	108-24-7	Across Organics	
Epichlorohydrine	106-89-8	Across Organics	
Dioxyde de Carbone			
Acide 3-Chloroperbenzoïque	937-14-4	Sigma Aldrich	
Catalyseurs			
2-aminopyridine	504-29-0	Fisher Scientific	
Tetrabutylamonium Bromide (TBAB)	1643-19-2	Fisher Scientific	
Hydroxyde de Sodium	1310-73-2	Fisher Scientific	
Solvants			
Ethanol	64-17-5	Sigma Aldrich	
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)	75-09-2	Across Organics	

2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF)	96-47-9	VWR Chemicals	
Stabilisants et produits de lavage			
NaHSO ₃	7631-90-5	DM Labo	
NaCl	7647-14-5	Fisher Scientific	
Na ₂ CO ₃	144-55-8	Fisher Scientific	
MgSO ₄	7487-88-9	Dasit Group	

Méthodes

Dans le chapitre 1, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de monomères de cyclocarbonate en petites quantités (< 50 g), la synthèse a été faite selon les références de la littérature, en utilisant un équipement de laboratoire simple et conventionnel. Grâce à ce travail, nous avons pu confirmer la faisabilité des réactions, cependant, il est important d'utiliser un réacteur batch de type RC1 de chez Mettler pour les raisons suivantes :

Tout d'abord, nous passons à l'échelle supérieure (> 1 kg), ce qui implique d'agir sur une masse plus importante, ce qui, selon la nature de la réaction, peut nécessiter une optimisation à plusieurs égards.

La nécessité de déterminer l'évolution de la réaction en termes de thermicité afin de déterminer les conditions thermodynamiques initiales et finales.

Le réacteur RC1 nous permet d'obtenir des données clés pour le démarrage, le suivi et la criticité de la réaction dans des conditions contrôlées.

Déterminer en temps réel quand et comment les paramètres de la réaction varient afin de prévoir les conditions les plus sûres pour la conversion des réactifs en produits.

Un équipement tel que le RC1 Figure 2- 1, nous permet de prélever des échantillons, afin de mieux comprendre ce qui se passe à l'intérieur du réacteur en termes de variation de la composition chimique et de créer ainsi des modèles mécanistes pour les réactions concertées.

Avec ce réacteur, nous pourrions également effectuer un dosage contrôlé des réactifs, pour éviter les réactions parasites ou encore déterminer les variations de la force de réaction et du profil de conversion thermique.

Le réacteur RC1 nous permet également d'enregistrer les données automatiquement, ce qui facilite grandement l'acquisition des informations nécessaires à l'évolutivité et à la sécurité du processus en temps réel, telles que la mesure des profils thermiques, la conversion chimique et les transferts de masse et de chaleur, le tout dans des conditions contrôlées, reproductibles et sûres, ce qui est nécessaire lorsque nous voulons optimiser un processus.

Une autre application intéressante montrant la polyvalence des réacteurs RC1 Batch est présentée dans le travail de Vernières-Hassimi *et al.*, 2017 qui a travaillé sur la décomposition d'un peroxyacide, qui est un composé clé dans l'une des étapes de notre procédé. (Vernières-Hassimi *et al.*, 2017).

Un objectif de cette thèse est d'étudier les différentes réactions chimiques qui ont lieu pour la production du monomère cyclocarbonate. Les interactions sont variées d'une étape à l'autre, ce qui donnera lieu à différents types de systèmes. Rappelons que l'étape de synthèse décrit la formation de composés qui n'ont pas nécessairement la même forme physique.

Dans ce sens, l'utilisation d'analyseurs *in situ* est jugée nécessaire, en raison des différentes variations qui se produisent au niveau moléculaire au cours de la réaction, ce qui peut aider à comprendre les mécanismes chimiques impliqués et donc à contrôler les conditions de la manière la plus efficace possible, sans compromettre des aspects importants tels que la qualité du produit, les aspects économiques et les conditions de sécurité du procédé.

Bilan calorimétrique

Pour décrire correctement les réactions qui ont lieu dans le réacteur, nous pouvons d'abord nous concentrer sur le bilan calorimétrique, un concept qui illustre la première loi de la thermodynamique, selon laquelle, au cours d'un processus, l'énergie change de forme, ce qui signifie également qu'elle ne peut être ni créée ni détruite.

Cela se produit chaque fois qu'il s'agit d'un processus et, dans tous les cas, la variation nette de l'énergie totale d'un système au cours d'une réaction est égale à la différence entre l'énergie totale entrante et l'énergie totale sortante comme montré dans l'équation (2- 3)

$$E_{\text{entrée}} - E_{\text{sortie}} + E_{\text{produite}} = E_{\text{accumulée}} \quad (2- 3)$$

Le processus que nous allons étudier comportera trois étapes pour l'évaluation du précurseur, pour lesquelles il est nécessaire de décrire le bilan thermique dans chacune des parties pour une description globale correcte du processus.

Ainsi, l'équation (2- 3) précise les termes pour chaque étape du processus : Considérons la version détaillée du bilan thermique global à l'aide de l'équation (2- 4)

$$q_F + \sum_i q_{aj,i} + q_{\text{cond}} + q_{\text{pertes}} + q_c + q_{\text{mes}} + q_R^{\text{exp}} = q_{\text{acc}} + q_{\text{ins}} \quad (2- 4)$$

Compte tenu de ce qui précède, nous présentons les détails des termes du bilan énergétique, ce qui facilitera la compréhension des termes négligeables dans les calculs énergétiques pour chaque étape (Tableau 2- 2).

Tableau 2- 2 Description des termes de l'équation du bilan thermique

Description	Formulation
Puissance échangée entre milieu réactionnel et double enveloppe	$q_F = U \cdot A(T_F - T_R)$
Puissance d'ajout	$\sum_i q_{aj,i} = \frac{dm_{aj,i}}{dt} \cdot Cp_{aj,i} \cdot T_i$
Puissance cédée par les vapeurs de condensation	$q_{cond} = \frac{dm_{cond}}{dt} \cdot Cp_{eau} \cdot \Delta T_{cond}$
Puissance échangée entre milieu réactionnel et le milieu extérieur à travers de la couvercle	$q_{pertes} = U_{couv} \cdot A_{couv} \cdot (T_{amb} - T_R)$
Puissance de calibration	$q_c = U_c \cdot A_c$
Puissance accumulée par le milieu réactionnel	$q_{acc} = m_R \cdot Cp_R \frac{dT_R}{dt} + \frac{dm_R}{dt} \cdot Cp_R \cdot T_R$
Variation de masse en cas de réacteur semi fermé	$\frac{dm_R}{dt} = \sum_i \frac{dm_{aj,i}}{dt}$
Puissance accumulée par les inserts	$q_{ins} = m_{ins} \cdot Cp_{ins} \frac{dT_R}{dt}$
Puissance globale de réaction	$q_R^{exp} = q_{mes} \cdot q_{base}$

L'utilisation du réacteur calorimétrique se décompose en deux types de phases : la calibration et la mesure. Lors de la phase de calibration, il n'y a pas de réaction chimique donc le bilan calorimétrique peut s'écrire comme suit (équation (2- 5)):

$$q_F + \sum_i q_{aj,i} + q_{cond} + q_{pertes} + q_c + q_{mes} = q_{acc} + q_{ins} \quad (2- 5)$$

Cette étape permet de caractériser le milieu par détermination de la capacité calorifique et le réacteur par détermination de UA

Connaissant la surface mouillée et le coefficient de transfert de chaleur pour une force motrice déterminée, nous pouvons obtenir le flux de chaleur libéré à travers la paroi, comme exprimé par l'équation (2- 6) :

$$q_{flow} = U \times A \times \Delta T \quad (W) \quad (2- 6)$$

Au cours d'une réaction, la surface mouillée et le coefficient de transfert de chaleur peuvent varier. Il faut donc déterminer un facteur de conversion UA, ce qui est fait de préférence avant et après la réaction.

Normalement, les calorimètres, comme nous l'avons déjà indiqué dans le résumé descriptif de RC1, possèdent une résistance qui fournit un petit apport de chaleur au système, q_c , qui est utilisé pour déterminer le facteur de calibration comme suit:

$$UA = \frac{q_c}{\Delta T} \quad (2- 7)$$

Lors de la phase de mesure, le sonde de calibration est désactivée donc le bilan devient :

$$q_F + \sum_i q_{aj,i} + q_{cond} + q_{pertes} + q_{mes} + q_R^{exp} = q_{acc} + q_{ins} \quad (2- 8)$$

Le concept original exploré au chapitre 1 implique 3 étapes pour la conception du précurseur de monomère. Par conséquent, la simplification du bilan énergétique peut être trouvée dans le Tableau 2- 2.

Acetilacion :

Il s'agit d'une réaction dans un milieu homogène, liquide aussi bien au début qu'à la fin de l'expérience, avec laquelle nous pouvons concevoir un bilan de matière qui nous aide à son tour à réaliser le bilan énergétique, sachant que nous n'aurons pas de changement d'état physique dans ce type de réaction. Ce bilan peut s'écrire comme suit equations (2- 9), (2- 10) et (2- 11).

$$r_i = k_i \prod_{i=1}^{NS} c_i^0 \quad (2- 9)$$

$$C_i = \frac{n_i}{V_R} \quad (2- 10)$$

$$q_F + \sum_i q_{aj,i} + q_{cond} + q_{pertes} + q_c + q_{mes} = q_{acc} + q_{ins} \quad (2- 11)$$

Tableau 2- 3 Etat physique de brut réactionnel pour toutes les étapes de la voie de synthèse 1

Etape	Etat physique initial	Etat physique final
Acetylation	Liquide homogène	Liquide Homogène
Oxydation	Fluide-solide Hétérogène	Fluide-solide Hétérogène
Epoxydation	Liquide Homogène	Mélange hétérogène
Carbonatation	Liquide Homogène	Liquide, Homogène

Il existe une différence marquée entre l'état physique initial et l'état physique final pour chaque étape, (Tableau 2- 3) ce qui a été constaté lors des premiers tests effectués dans le laboratoire COBRA.

Ceci étant dit, voici la description détaillée de l'équipement RC1 Mettler Toledo®

II.2. Description du réacteur

Un réacteur calorimétrique en acier inoxydable Mettler Toledo® RC1 de 1,8 L a été utilisé pour étudier les équilibres liquide-liquide et gaz-liquide, et parfois, solide-liquide.

Ce dispositif est un réacteur agité équipé d'une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur pour réguler et contrôler la température à l'intérieur de la cuve. Figure 2- 1

Grâce à sa géométrie, le réacteur peut fonctionner dans une gamme assez large de pression et de température ($P < 6000$ kPa et $T < 180$ °C). Le réacteur est équipé de capteurs de pression et de température pour contrôler et réguler l'évolution de ces variables dans le temps. Une sonde de température à l'intérieur du réacteur et une autre pour mesurer la température du fluide caloporteur dans l'enveloppe. Un réservoir en acier inoxydable de volume connu est utilisé pour stocker et alimenter le réacteur en gaz. La pression et la température sont également mesurées dans ce réservoir à l'aide de capteurs.

Le réservoir est directement relié à la bouteille de gaz comprimé, ce qui permet de faire le plein de gaz à tout moment. L'alimentation en gaz du réacteur est assurée par la régulation de la pression à l'intérieur du réacteur, qui est contrôlée par une vanne pneumatique. De plus, grâce à une résistance chauffante qui fournit un étalon de puissance thermique, le réacteur permet de mesurer les énergies impliquées dans un phénomène thermique. Il est entendu qu'une illustration du réacteur peut être la suivante:

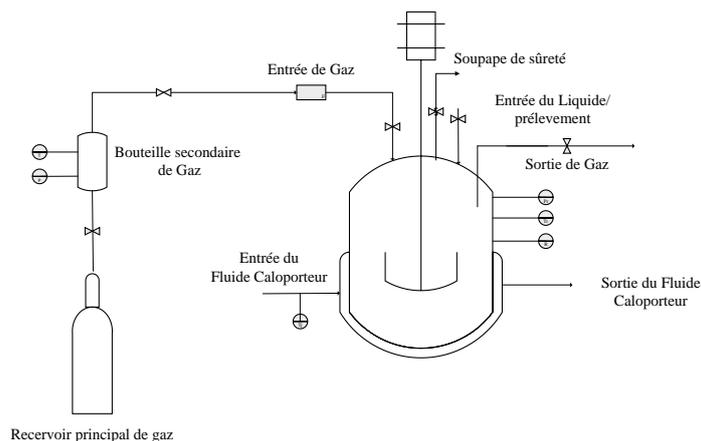


Figure 2- 1 Diagramme général du réacteur RC1

Le Tableau 2- 4 présente les caractéristiques générales du réacteur Mettler Toledo RC1.

Tableau 2- 4 Caractéristiques générales du réacteur RC1 Mettler Toledo®

Caractéristiques	Grandeur
Matériau	Acier Inoxydable 316 L
Volume	1,5 L
Diamètre Interne	10,5 cm
Agitateur	Ancre
Diamètre de Agitateur	9 cm

II.1.1. Utilisation

Dans notre cas particulier, le réacteur calorimétrique RC1 Mettler Toledo® peut être utilisé en suivant deux types de protocole, tous deux nécessaires à son bon fonctionnement et au traitement des données fournies par le logiciel de l'équipement. Pour une réaction typique, les protocoles à utiliser sont les suivants :

Calibration

L'étalonnage est la préparation de l'équipement à utiliser pour les mesures calorimétriques au cours d'une réaction, c'est la stabilisation du réacteur à une température, une pression et un taux d'agitation donnés. Cela signifie qu'il s'agit du premier protocole à suivre avant de réaliser une réaction. C'est ainsi que l'on obtient les grandeurs nécessaires à la détermination de l'état initial et de l'état final du milieu réactionnel, comme le coefficient de transfert thermique global U et la capacité thermique C_p du milieu réactionnel, aussi bien au début qu'à la fin, car il ne faut pas oublier qu'au cours d'une réaction, on s'attend à ce qu'il y ait des transformations, de sorte que ces deux valeurs seront différentes avant et après la réalisation de l'expérience.

Normalement, la procédure pour assurer l'étalonnage est la suivante :

1. Stabiliser le réacteur jusqu'à l'état d'équilibre dans les conditions de démarrage souhaitées.
2. Exécuter l'étape d'étalonnage, qui appliquera une puissance au réacteur pendant une période définie.
3. Attendre que le réacteur soit à nouveau stabilisé.

Ainsi, les données et les tendances obtenues après la première calibration, et avant la calibration finale, sont supposées provenir de la phase réactionnelle. Dans ce sens, la section II.2, nous montre que dans ce protocole on n'est pas encore en train de réaliser l'expérience, dont la seule puissance à considérer est celle-ci (équation (2- 12)).

$$q_c = U_c \cdot A_c \quad (2- 12)$$

Où U_c et A_c sont la tension et le courant fournis par la résistance électrique présente dans le module d'étalonnage. La puissance fournie est 25 W, que l'on prend comme valeur standard pour chaque expérience. Ce terme est négligeable une fois qu'on passe en mode réaction. Cependant, ce que l'on peut attendre du comportement du réacteur pendant cette phase de stabilisation, c'est-à-dire la détermination de U et C_p , peut être vu dans le Figure 2- 2.

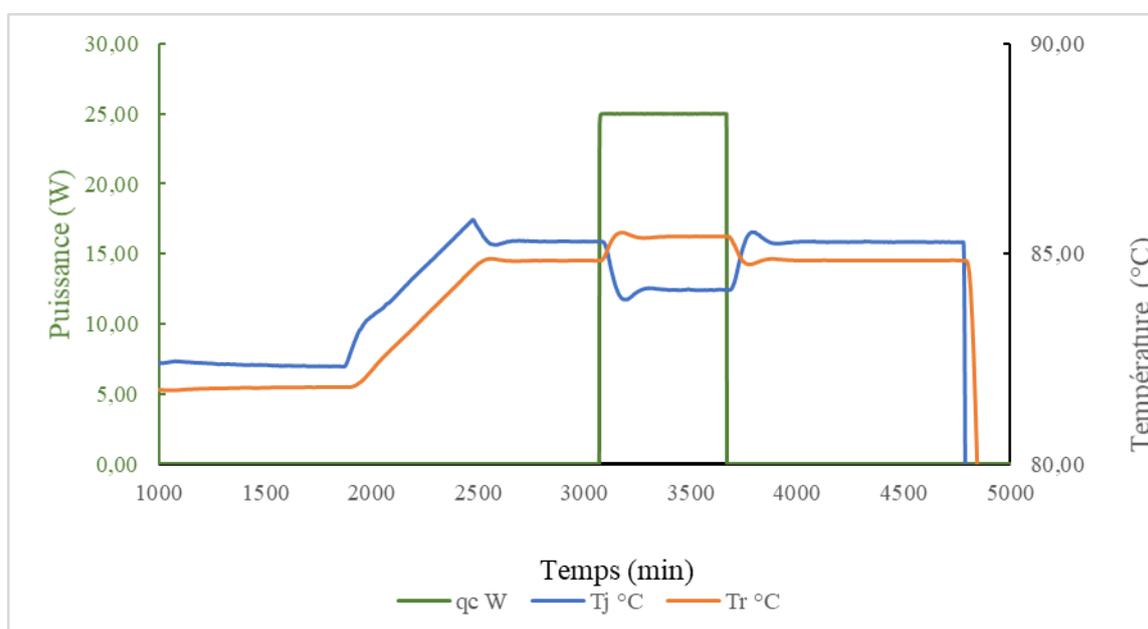


Figure 2- 2 Exemple du profil de puissance par rapport à la température de réacteur (T_r) et de la double enveloppe (T_j) en mode étalonnage

Réaction

Une fois la procédure de calibration initial terminée, il est temps de lancer la réaction. Dans ce mode de fonctionnement, le terme q_c devient négligeable, et tous les autres termes déjà spécifiés dans l'équation (2- 3) et détaillés dans Tableau 2- 2 pour le calcul des puissances sont pris en compte.

Il s'agirait également de surveiller la réaction, soit par diverses méthodes telles que la thermicité, la surveillance in situ à l'aide d'une sonde analytique, soit en prélevant des échantillons pour suivre l'évolution.

A savoir que pour tous les résultats expérimentaux de ce chapitre, ce qui est spécifié ci-dessus constitue une méthode générale d'opération, ceci implique également que la présentation des données sera présentée de la même manière dans les graphiques de tendance fournis par le logiciel IControl RC1.

Dans le protocole de réaction, il faut considérer que les événements suivants se produisent:

Le milieu réactionnel est parfaitement mélangé.

Le volume est additif et sa variation n'est liée qu'à le processus de dosage, et notamment, l'influence du mélange et de la réaction chimique sur le volume est négligeable.

- Le coefficient global de transfert de chaleur multiplié par la surface linéaire varie pendant la période de dosage, mais reste constant après le dosage.
- Le solvant peut avoir une influence sur la capacité de mélange entre les réactifs, il y aura des cas dont une réaction est faite avec solvant, et d'autres faites sans solvant, parce que ce rôle appartient à l'un des réactifs.
- Le milieu réactionnel pourrait présenter un changement de phase et de viscosité au cours de l'expérience.

La Figure 2- 3 montre le comportement typique de ce que nous pouvons attendre dans le réacteur RC1, la différence entre la température du milieu réactionnel initial et un ΔT à partir duquel U et C_p doivent être déterminés. Cela se voit également dans la variation du profil de la puissance de réaction, qui tend à être stable pendant les phases d'étalonnage initiale et finale.

La grandeur q_{r_hf} apparaissant sur ce graphe représente la puissance dégagée par la réaction un paramètre clé pour suivre la réaction.

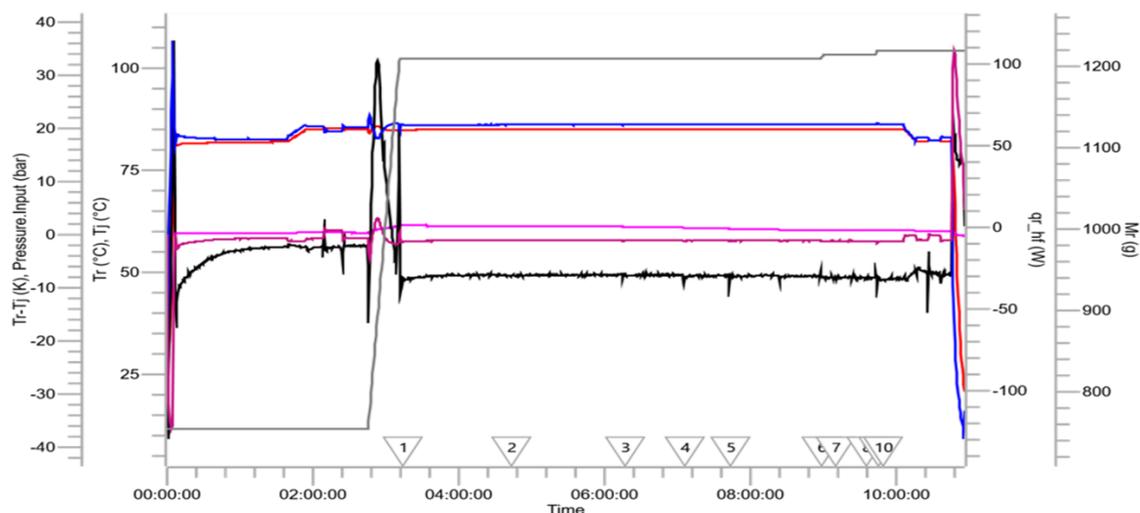


Figure 2- 3 Exemple typique des tendances au cours d'une réaction faite dans le réacteur calorimétrique RC1

Résultats Expérimentaux

II.3. Généralités

Comme expliqué dans le chapitre I, nous recherchons la production d'une molécule de type di époxy, qui est le précurseur du monomère en question avant d'être mis en réaction avec le dioxyde de carbone. De manière simple, elle est illustrée dans la Figure 2- 4:

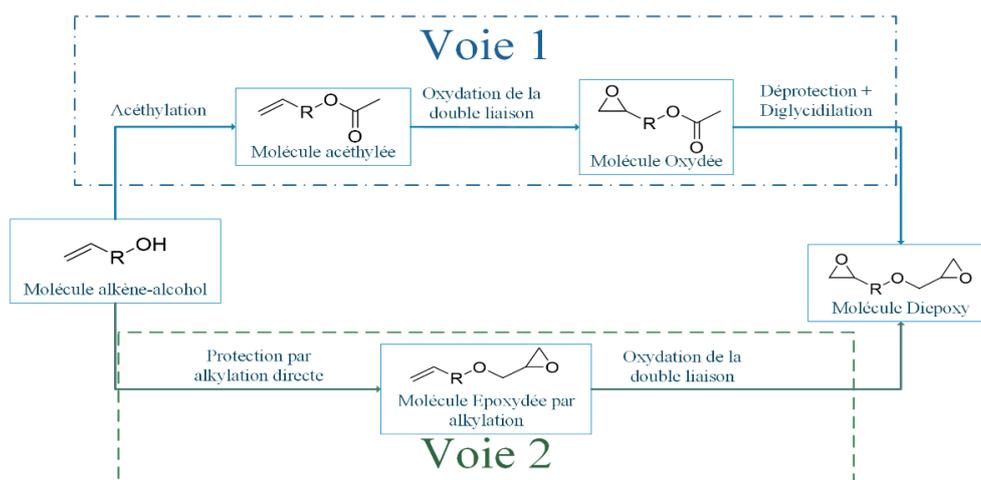


Figure 2- 4 Voies de synthèse du précurseur diepoxy

Voie 1 : Voie en 3 étapes

La Figure 2- 4, voie 1 illustre les différentes étapes suggérées par Qin et al., 2014. Il s'agit d'une méthode de 3 étapes qui prévoit tout d'abord la protection des groupes OH par acétylation. Cela permettra l'oxydation de la double liaison présente à l'autre extrémité du désormais acétyl eugénol, à l'aide d'un peroxyacide comme agent oxydant dans un système de catalyse hétérogène où le même agent oxydant catalyse la réaction, sans crainte d'oxyder le noyau aromatique. La déprotection du groupe acétyle et la déglycidylation ultérieure de la molécule d'oxyacétyl eugénol, qui permet la formation du précurseur de notre molécule d'intérêt ,(Figure 2- 5).

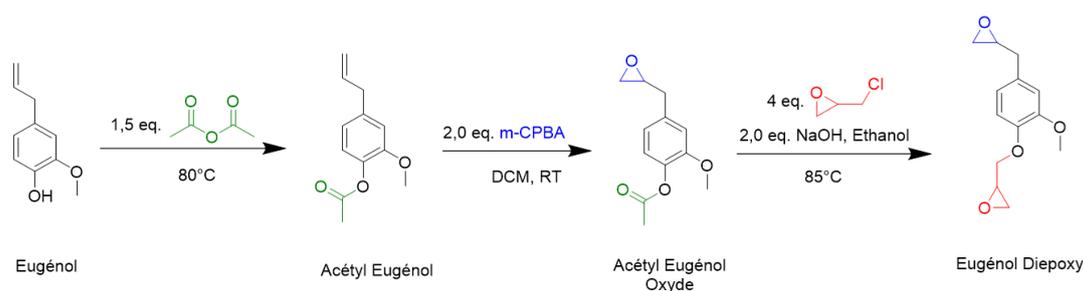


Figure 2- 5 Voie de référence en trois étapes pour la synthèse du diépoxy d'eugénol

Pour faciliter la compréhension, les étapes correspondantes ont été nommées avec une connotation qui sera maintenue tout au long de ce manuscrit.

Etape 1 : **Acétylation**: Cette étape consiste à protéger le groupe OH de l'eugénol, afin de conserver le cycle aromatique contre les réactions secondaires.

Etape 2 : **Oxydation**: Cette étape a pour but de rompre la double liaison à l'autre extrémité de l'eugénol, c'est-à-dire la catalyse hétérogène classique à l'aide d'un peroxyacide.

Etape 3 : **Epoxydation** Étape one-pot dans laquelle se produit une désacétylation, c'est-à-dire une déprotection du groupe acétyle, obtenue dans la première étape, pour permettre l'ouverture et la fermeture ultérieure du cycle de l'oxirane, avec l'aide d'une fonction alcoxy comme catalyseur.

Etape 4 : **Carbonatation**, opération destinée à l'insertion du CO₂ au sein de l'eugénol diepoxy.

Acétylation

Comme spécifié dans la Figure 2- 6 la réaction concernant la première étape est la suivante :

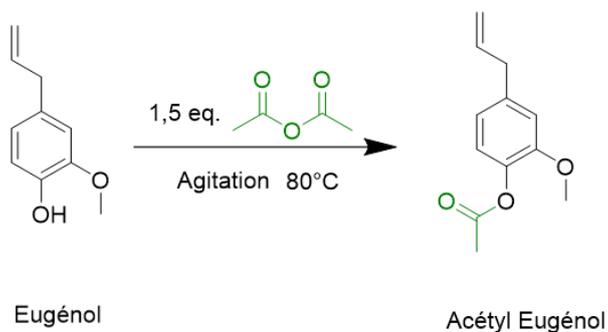


Figure 2- 6 Réaction d'acétylation de l'eugénol

Matériaux et méthodes

Les quantités utilisées pour réaliser la réaction sont montrées dans le Tableau 2- 5. Voir

Tableau 2- 1 pour plus de références

Tableau 2- 5 Réactifs pour l'étape d'acétylation

Réactif	Type	Masse moléculaire (g/mol)	Quantité (mol)	Quantité (g)
Anhydride Acétique	Anhydride	102.09	3.4783	355.1
Eugénol	Phénol	164.2	2.3666	388.6

Mode opératoire

Il s'agit d'un système Liquide-Liquide, à savoir que les deux réactifs sont miscibles, donc, vu sous l'angle de la nature des phases, nous sommes face à un réacteur de type homogène, (Figure 2- 7) :

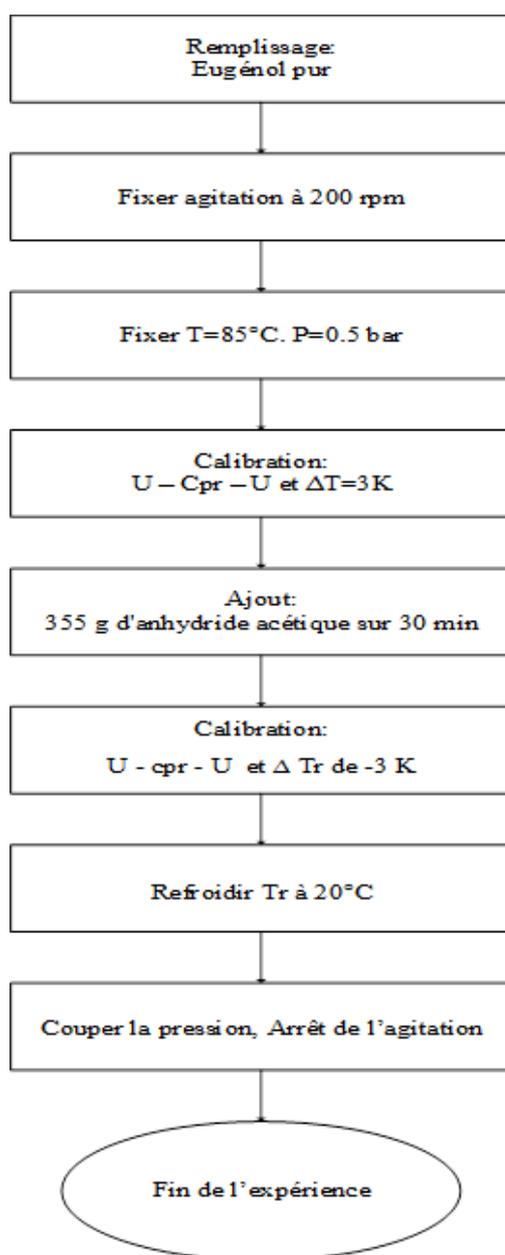


Figure 2- 7 Protocole expérimental pour l'etape 1 sur le réacteur RCI Mettler Toledo®.

Résultats calorimétriques

La conversion thermique se manifeste de manière progressive, car la chaleur libérée par la réaction favorise le fait que l'équilibre thermique soit atteint, comme on peut le constater dans la Figure 2- 8.

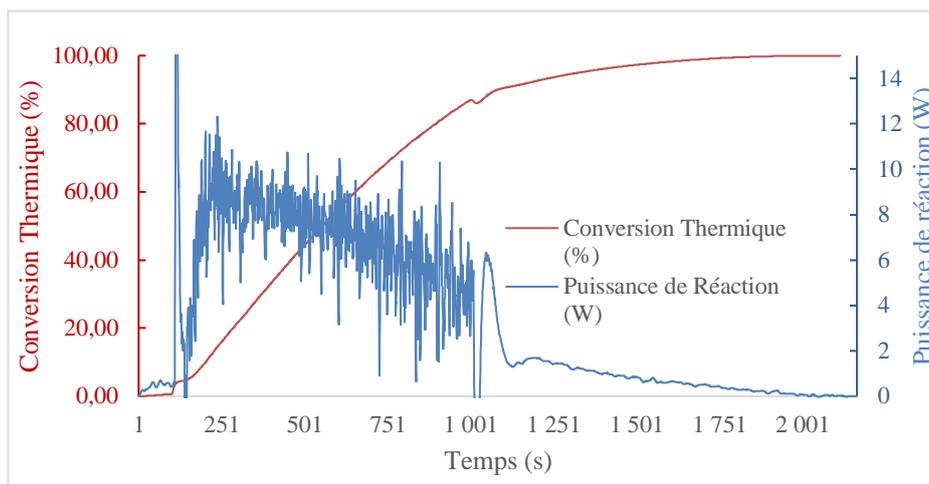


Figure 2- 8 Tendance de la conversion thermique par rapport à la puissance de réaction

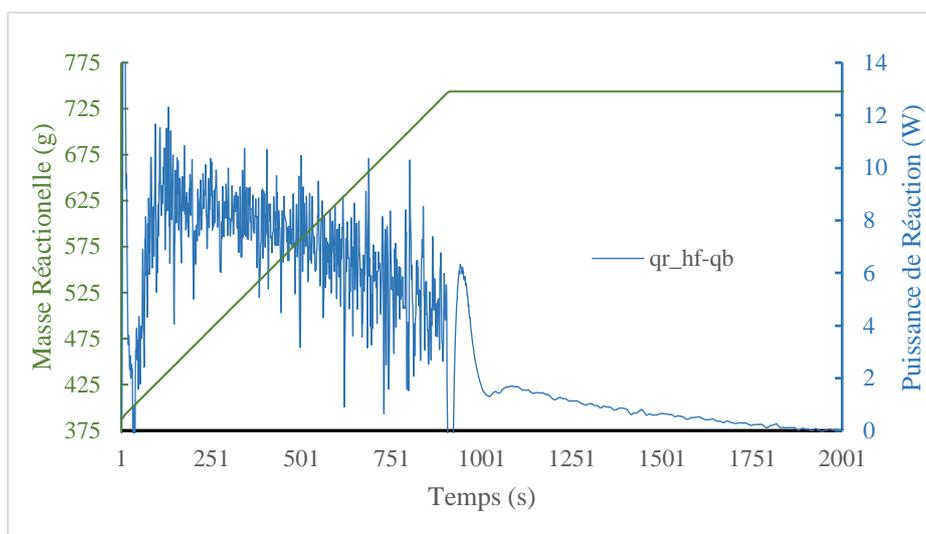


Figure 2- 9 Tendance de masse réactionnelle par rapport à la puissance de réaction

Le Figure 2- 9, nous pouvons voir comment une fois l'ajout terminé, la réaction continue, parce que le mécanisme n'est pas encore complet, (Figure 2- 9, en vert), la majeure partie de la chaleur de la réaction a été libérée, (Figure 2- 9, en bleu), ce qui entraîne un ralentissement de la vitesse de réaction jusqu'à l'achèvement, mis en évidence dans les deux tendances, dans le cas de la puissance parce qu'elle devient constante, et dans le cas de la courbe de conversion thermique, parce que sa valeur s'approche de 100 %. Dans le Tableau 2- 6, nous pouvons visualiser les données que nous avons pu récupérer à partir des calculs calorimétriques de RC1.

Tableau 2- 6 Résultats calorimétriques pour la réaction d'acetylation d'eugénol

Paramètre	Grandeur	
Puissance de Réaction (kJ)	-	173.09
Variation de Température Adiabatique (K)		85.633
Coefficient de transfert de chaleur (W/K.m ²)	383.76	199.48
Facteur de Calibration (W/K)	13.306	7,9596
Chaleur Spécifique (J/(g.K))	2.8397	1.7546
Volume réactionnel (mL)	794	927,3

Résultats Analytiques

Ensuite, les spectres ¹H RMN du brut et de la fraction lavée (débarrassée de l'excès d'anhydride acétique), concluent que la liaison protectrice est quelque peu faible, étant difficile d'obtenir une protection complète des groupes OH. Au début, ce n'est pas si évident, car, avec une combinaison d'éluants Acétate d'éthyle : éther de pétrole (4:6), le brut montre une réaction complète, en tant que telle, une seule tâche est visible avec la solution révélatrice de KMnO₄ Annexe IV. Cependant, la ¹H RMN, (voir Annexe VII, Figure A- 11) a suggéré que la réaction n'était pas complète même si de l'anhydride pouvait être éliminée. La combinaison appropriée était CH₂Cl₂ : Méthanol (99 :1). Combinaison optimale pour révéler les groupes OH pouvant rester encore déprotégés.

Conclusions sur l'acétylation

Cette réaction a été conçue à l'origine pour protéger les groupes OH d'une attaque sur le noyau aromatique de la molécule, et ainsi éviter la formation de quinones ou d'analogues de l'eugénol qui pourraient être difficiles à séparer.

Pour cette étape d'acétylation, 388,6 g d'eugénol ont été chargés et le réacteur a été inerté avec N₂ en raison de la susceptibilité de l'anhydride acétique à réagir avec le CO₂ atmosphérique pour former de l'acide acétique. Le réacteur a été réglé à une température de 85 °C avec un calcul donné par RC1 pour l'énergie interne de 352,4 W/K·m² en prenant cette valeur comme énergie de départ de la réaction.

Le Cp de la réaction est de 3,1027 J/g·K, pour une température de réaction de 86,20°C, soit 359,35 K, ce qui pour cette expérience donne une intégration de -72,312 kJ pour le début de cette réaction 355g d'anhydride acétique est dosé à 10 mL/min, après avoir inséré le réacteur avec N₂, résultant en -4,6963 kJ pour l'enthalpie de réaction, achevé en 3 h, c'est une réaction très rapide pour être exploitable par thermicité. Les résultats d'un premier essai ont donné une conversion RMN de 75 %. Et ce du deuxième lot ont donné 65 %.

Le profil RMN nous a donné l'occasion d'explorer une autre voie de synthèse, expliquée ci-dessous. Cependant, dans tous les cas, nous pouvons conclure que cette réaction présente à la fois des avantages et des inconvénients :

Avantages:

nous pouvons citer sa rapidité et la protection qu'il offre au noyau benzénique afin de le préserver de la formation de quinones, qui, bien qu'étant des composés d'intérêt, n'entrent pas dans le cadre de nos objectifs.

La polyvalence et la disponibilité des matériaux, qui sont économiquement intéressants et proviennent de sources renouvelables.

Inconvénient :

en ce qui concerne le dosage, la consommation rapide du réactif et la constance en fin de courbes de thermicité et de puissance ne signifient pas que la protection soit totalement complète, et même si elle l'était, la méthode de purification pourrait menacer ces liaisons, en donnant naissance à des sous-produits qui n'entrent pas dans la conception de cette réaction.

Oxydation

Cette étape implique le clivage de la double liaison à l'autre extrémité de l'eugénol, Tableau 2-10. Il s'agit d'une oxydation classique au cours de laquelle se produit la réaction de Bayer qui rend le m-CPBA initial moins concentré dans le milieu liquide, moins soluble dans le dichlorométhane et, éventuellement, moins réactif vis-à-vis de la double liaison de la molécule d'eugénol.

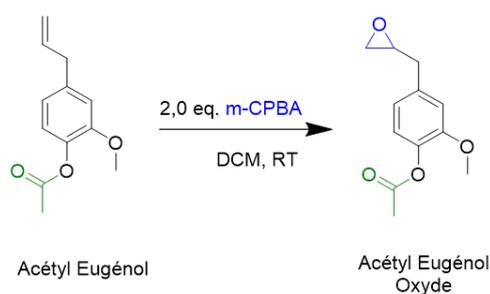


Figure 2- 10 Réaction d'oxydation de la molécule acétyle eugénol

Matériaux et méthodes

Le Tableau 2- 7 montre les réactifs et les quantités utilisées pour la réaction d'oxydation, pour plus d'information, voir

Tableau 2- 1.

Tableau 2- 7 Réactifs pour l'étape d'oxydation

Réactif	Type	Masse molaire (g/mol)	Quantité (mol)	Quantité (g)
3-chloroperoxybenzoic acid	Reagent	172,57	1,1549	199,3
Dichloromethane	Solvant	84,93	7,2036	460
Acetyl Eugenol	Reagent	206,24	0,76707	158,2

Mode Operatoire

Les étapes suivantes constituent la programmation effectuée dans IControl pour la réalisation de la réaction d'oxydation.

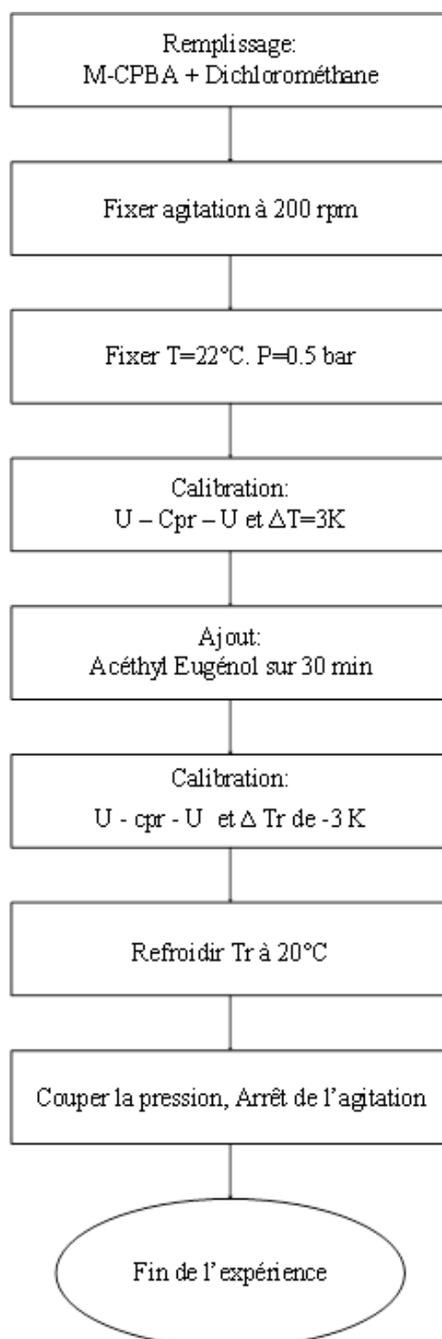


Figure 2- 11 Protocole expérimental pour l'oxidation sur le réacteur RCI Mettler Toledo®.

Résultats calorimétriques

L'acétyl eugénol étant un composé dont les conditions de réaction et de dégradation sont peu connues, en plus de la nature très oxydante du m-CPBA, il a été décidé de procéder à un premier ajout pour observer le comportement au niveau de la puissance mesurée dans le milieu réactionnel, en cas de comportement anormal, le composé acétyl eugénol est sensible et tend à être une réaction fortement exothermique, favorisée en partie par la concentration élevée de m-CPBA. Heureusement, le comportement était adéquat, nous avons donc procédé à un deuxième ajout, en observant le comportement souhaité au niveau de la thermicité.

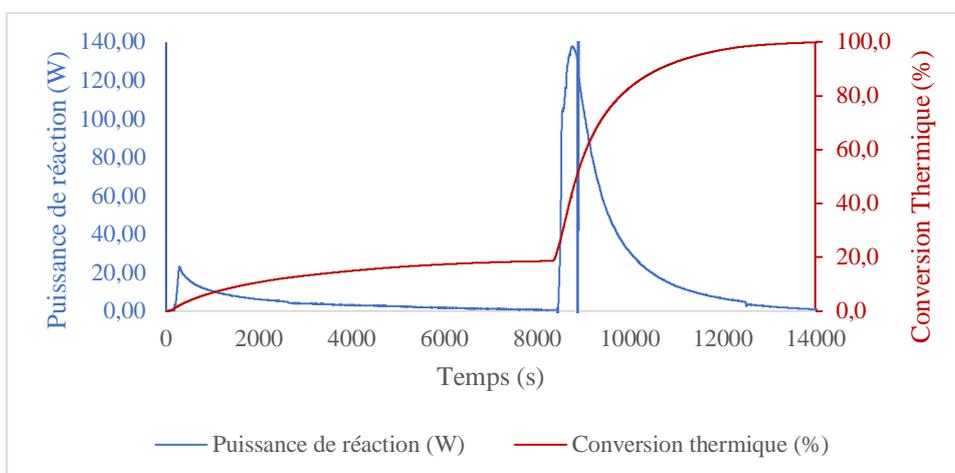


Figure 2- 12 Courbes d'évolution de la puissance de réaction et de la conversion thermique.

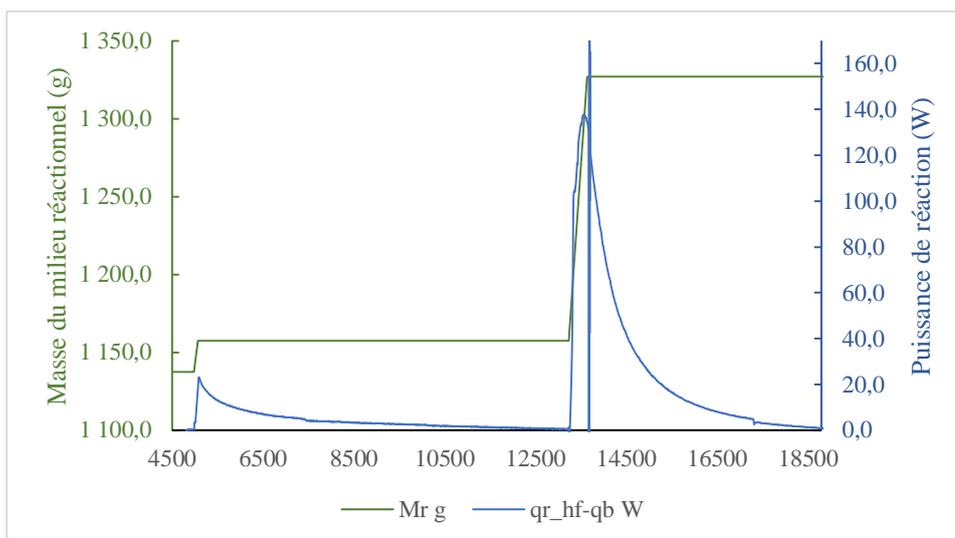


Figure 2- 13 Courbes d'évolution de la puissance de réaction et de la masse du milieu réactionnelle

Comme on peut le voir sur le Figure 2- 12, plus la puissance est élevée, plus la conversion thermique en oxyde d'acétyl-eugénol est importante. Une fois que ce dernier commence à ralentir sa progression, il en va de même pour la conversion, dont on peut voir qu'elle coïncide également avec le profil d' ajout, Figure 2- 13.

Dans le Tableau 2- 8, nous pouvons visualiser les données que nous avons récupéré à partir des calculs calorimétriques de RC1.

Tableau 2- 8 Résultats calorimétriques pour la réaction d'oxydation d'acétyl eugénol

Paramètre	Grandeur	
	Avant réaction	Après réaction
Puissance de Réaction (kJ)	-	130,18
Changement de Température Adiabatique (K)		99,24
Coefficient de transfert de chaleur (W/K.m ²)	369,13	177,73
Facteur de Calibration (W/K)	10,85	6,25
Chaleur Spécifique (J/(g.K))	1,60	1,35
Volume réactionnel (mL)	659,30	927,3

Résultats analytiques

Afin de déterminer la pureté et le rendement du produit résultant de l'oxydation de la double liaison acétyl-eugénol, une analyse RMN a été effectuée (voir Annexe VII, Figure A- 12) selon la procédure décrite en Annexe III, ainsi qu'une confirmation de la masse moléculaire du brut réactif par TLC/MS (procédure décrite en Annexe IV) en utilisant une séparation chromatographique en couche mince dans un solvant acétate d'éthyle : méthanol, 99 :1. Ceci est dû à la présence suspectée de groupes OH, car l'étape précédente n'a pas reflété une conversion complète en acétyl eugénol (Figure 2- 14)

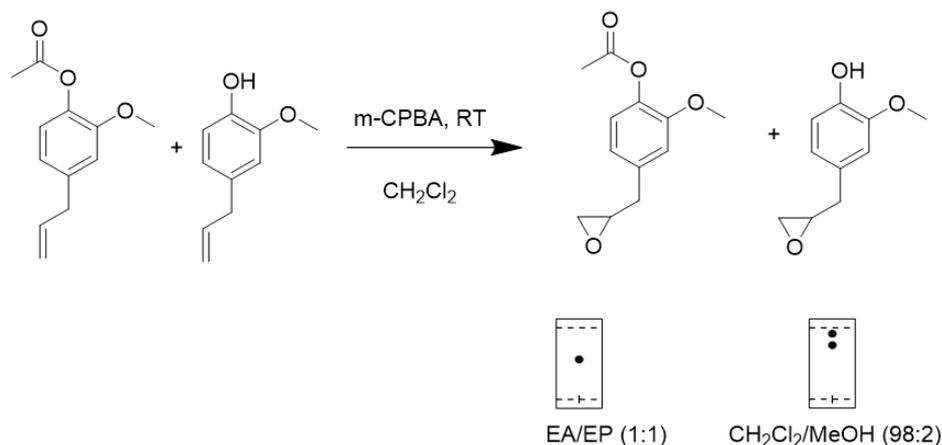


Figure 2- 14 Identification par TLC/MS des composés Acétyl Eugénol Oxyde, et son analogue non acétylé, seul composés dans le mélange issu de l'étape d'oxydation

La conversion du réactif n'étant pas totalement complète, voir 86% de rendement isolé il a été décidé de caractériser les composés formés par RMN et TLC/MS sur la masse brute après oxydation afin de déterminer les proportions et la formation du composé d'intérêt. Pour plus d'informations, voir Annexe IV.

Tableau 2- 9 Résultats calculés pour le rendement de Acétyl eugénol Oxyde à partir de l'analyse RMN

Composant	Mol	Masse calculée (g)
Acetyl Eugénol oxyde	0,35	77,98
Eugénol Oxyde	0,14	25,00

Les valeurs utilisées dans ces calculs sont les valeurs de conversion données par les intégrales des pics RMN ¹H de l'oxyde d'acétyl eugénol (composé souhaité) et de l'analogue non acétylé, voir Annexe VII. Nous avons décidé de valoriser les deux composés afin de pouvoir les utiliser dans la conception du diepoxy d'eugénol qui est le précurseur du monomère eugénol dicarbonate D-Eug, à l'aide du mécanisme proposé dans la Figure 2- 15.

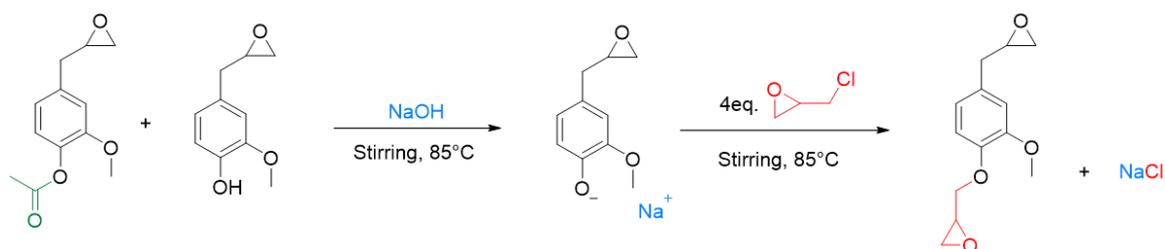


Figure 2- 15 Réaction d'époxydation du mélange eugénol et acétyl eugénol pour sa conversion en eugénol diepoxy

La Figure 2- 15 montre également qu'il est possible d'époxyder directement l'eugénol pur, par ce mécanisme. Une étude précédente a été réalisée, avec succès au Laboratoire COBRA pour confirmer la possibilité de cette voie de synthèse, il a donc été décidé de l'explorer à l'échelle pilote, tout cela étant décrit en détail dans la page 126.

Conclusion sur l'étape Oxydation

Après avoir effectué l'étape d'oxydation par la voie référentielle, nous pouvons conclure ce qui suit :

La quantité d'agent oxydant, bien que non totalement soluble dans le dichlorométhane, est capable de réagir avec l'acétyl eugénol et l'eugénol non acétylé, ce qui donne lieu à un mélange de deux composés oxydés (sans double liaison) dérivés de leurs précurseurs respectifs.

Les deux composés sont viables pour la production du précurseur eugénol diepoxy.

Époxydation

Comme décrit au chapitre 1, il s'agit d'une réaction de second ordre, dans laquelle l'oxyde d'acétyl eugénol liquide réagit avec l'épichlorohydrine, à l'aide d'une 2eq solution de NaOH/éthanol. Ainsi, on s'attend à ce qu'un intermédiaire soit formé pour permettre la déprotection du groupe acétyle et faciliter l'insertion du groupe époxy pour former le précurseur de monomère.

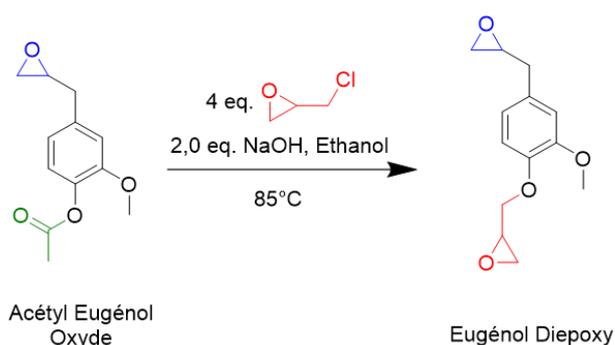


Figure 2- 16 Reaction d'époxydation par addition d'épichlorohydrine catalysée par solution NaOH/éthanol sur Acétyl eugénol oxyde

Matériaux et méthodes

Le Tableau 2- 10 résume les réactifs et leurs quantités respectives à utiliser dans l'étape d'époxydation

Tableau 2- 10 Réactifs utilisés pour l'étape d'époxydation

Réactif	Type	Masse Molaire (g/mol)	Quantité (mol)	Quantité (g)
Acétyl Eugénol	Reagent	206,24	0,67	138,82
Eugénol	Reagent	164,2	0,59	96,11
Epichlorohydrine	Epoxydant	92,52	5,04	465,9
NaOH/Ethanol solution	Catalyst	40,52	8,52	345,3

Mode Opérateur

Une précision importante concerne la quantité de soude caustique utilisée pour la solution d'éthoxyde de sodium, qui a été calculée avec précision grâce aux résultats précédents.

Pour que la soude caustique agisse sur l'oxyde d'acétyl d'eugénol, 2 équivalents sont nécessaires pour déprotoner la molécule et permettre l'insertion de la chlorhydrine pour sa réinsertion ultérieure dans la molécule, formant le précurseur diépoxy. Figure 2- 17

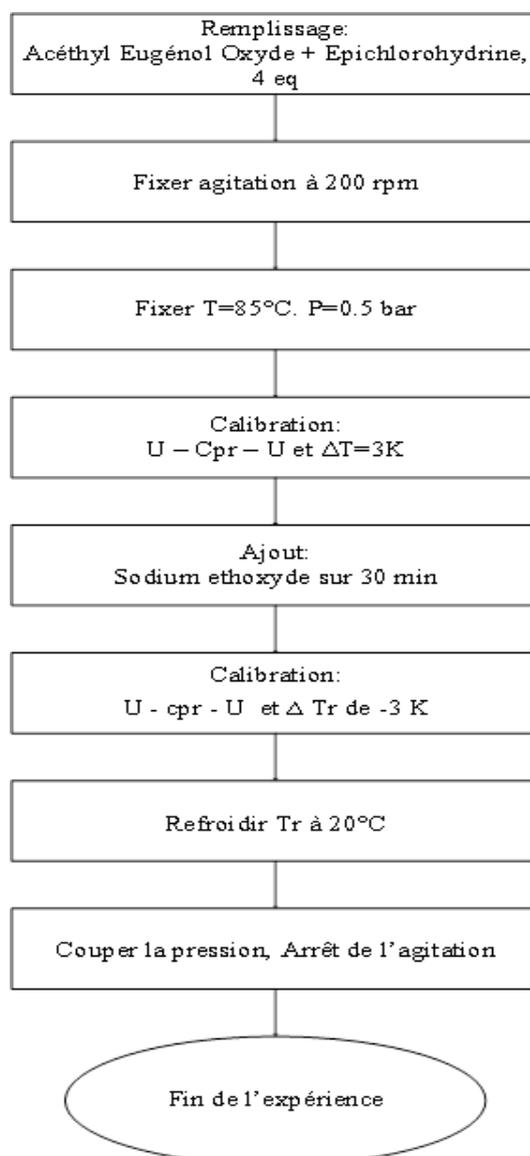


Figure 2- 17 Protocole expérimental pour la réaction d'époxydation d'acétyl eugénol oxyde sur le réacteur RCI Mettler Toledo®.

Résultats Calorimétriques

Cette réaction consiste en la déprotonation puis la diglycidylation de la molécule d'acétyl eugénol oxyde pour former de l'eugénol diépoxy. Il s'agit d'une méthode où la déprotonation se produit d'abord dans le cas de l'homologue non acétylé, selon le mécanisme décrit dans la Figure 2- 15. Le cycle oxirane est ensuite ouvert, ce qui permet l'insertion du groupe époxy dans le groupe non oxydé pour la refermeture ultérieure du cycle. En termes d'évolution thermique, cette réaction présente certains aspects à prendre en compte:

Après l'étalonnage initial, on a procédé à l'ajout de l'acétyl eugénol oxyde produit dans la deuxième étape, ce réactif est liquide, à température ambiante. Le profil de thermicité, Figure 2- 18 est similaire à celui de la première réaction, une courbe de conversion thermique avec le même comportement que la réaction Figure 2- 12, ralentissant avec le temps car la chaleur libérée par la réaction est plus faible.

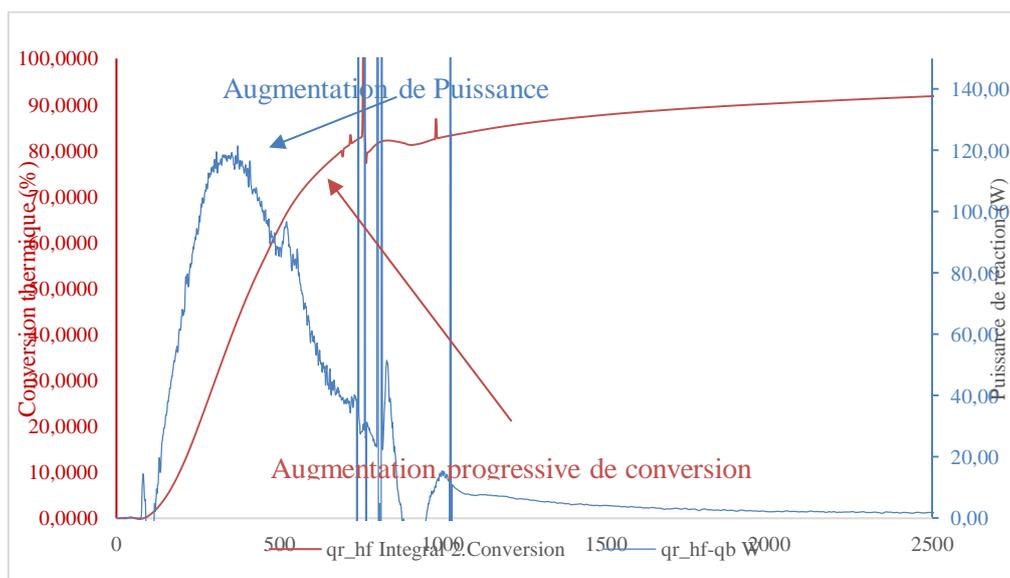


Figure 2- 18 Profil de puissance de réaction par rapport à la conversion thermique pour l'étape d'époxydation.

Dans le cas de l'oxyde d'eugénol (composé non protégé par acétylation), nous n'aurons besoin que d'un équivalent molaire pour déprotoner et accomplir le reste du mécanisme. Cette solution a été préparée le jour même en raison de sa sensibilité à la dégradation dans le temps.

L'ordre des opérations a été décidé en raison de la probabilité d'une dégradation prématurée en alcool par une réaction d'élimination. Pour éviter cela, l'éthoxyde a été dosé tel quel dans le mélange oxydé d'eugénol avec l'épichlorhydrine, afin que ce dernier puisse interagir avec l'éthoxy sans compromettre la protonation du benzène non acétylé du mélange.

Dans tous les cas, la réaction se déroule à 85°C, en un temps raisonnablement court par rapport aux deux étapes précédentes. Dans le Tableau 2- 11 nous pouvons visualiser les données des calculs calorimétriques de RC1.

Tableau 2- 11 Résultats calorimétriques pour la réaction d'époxydation d'acétyl eugénol oxide

Paramètre	Grandeur	
	Début de réaction	Fin de réaction
Energie de Réaction (kJ)	-	119,94
Température Adiabatique (K)		37,96
Coefficient de transfert de chaleur (W/K.m ²)	476,56	509,15
Facteur de Calibration W/K	17,89	20,95
Chaleur Spécifique (J/(g.K))	2,13	3,02
Volume réactionnel (mL)	613,95	959,25

Avec une enthalpie enregistrée de 119 kJ et un U de 509.15 W/(K.m²), une réaction exothermique a lieu, une fois que l'éthoxyde commence à être absorbé par la phase liquide.

Résultats Analytiques

Il faut noter que l'opération se ralentit avec le temps, et qu'il est nécessaire de la suivre par CCM afin de mieux visualiser la disparition du réactif. Une fois que la dissolution dans le milieu épichlorhydrine et acétyle eugénol oxyde est terminée, l'éthoxy commence à former le complexe décrit dans le Figure 2- 15, pour l'insertion de la chlorhydrine dans la molécule, une fois que la courbe d'énergie descend, l'opération se ralentit et il est entendu que c'est à partir du moment où il commence à former les sels, que le cycle époxy se ferme.

L'analyse RMN (voir Annexe VII, Figure A- 14) montre la conversion réussie du mélange susceptible de se déprotoner, soit l'origine un groupe OH ou acétyle, ce qui donne un quantité majoritaire de produit eugénol diépoxy (E-Eug). Une comparaison similaire a été observée lorsque cette réaction a été réalisée au sein du laboratoire COBRA, où dans un ballon en verre, ce changement d'apparence pouvait être vu dans le milieu réactionnel, mis en évidence par la formation de NaCl solide et le changement de couleur de la masse réactionnelle.

Voie 2: Voie en 2 étapes

Afin d'explorer une voie plus directe pour comprendre l'efficacité globale du processus, il est proposé de modifier la voie de synthèse afin qu'elle ne comporte que deux étapes pour obtenir l'époxyde. Le schéma général est montré dans la Figure 2- 19:

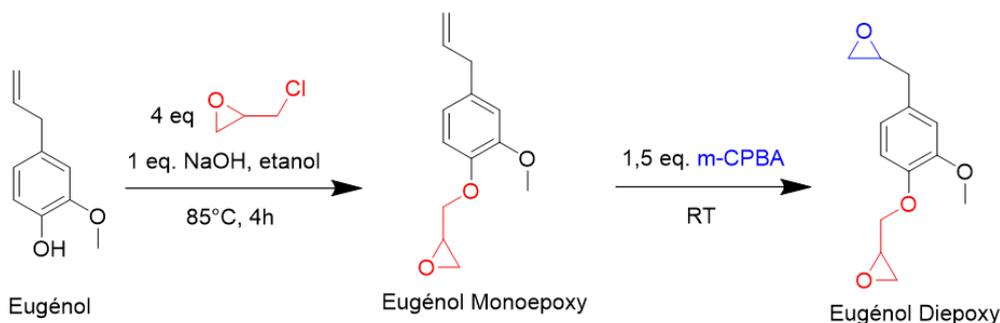


Figure 2- 19 Voie général pour la formation d'eugénol diepoxy en 2 étapes.

Une étape précédente a été confirmée dans le laboratoire COBRA, avec lequel nous avons pu confirmer des rendements de 93% pour l'étape d'alkylation directe et un rendement de 95% pour l'étape d'époxydation.

Ceci a été motivé par la quantité non négligeable de sous-produits lors des premiers essais de la voie de synthèse décrite dans le sous-chapitre précédente. Il s'avère que l'étape d'acétylation est estimée disqualifiée sur la base de deux critères :

1. S'agissant d'une réaction rapide, il est presque impossible d'exploiter les résultats de cette étape, de sorte que, même si elle est effectuée en milieu inerte et avec un dosage correct, la réaction n'est pas toujours complète et, même si elle l'est, rien ne garantit que cette liaison survivra aux lavages effectués pour éliminer l'excès d'anhydride acétique.
2. La faible protection apportée par le groupe acétyle, peut être remplacée par une alkylation directe de l'agent époxydant, dans notre cas l'épichlorhydrine, ce qui donne au produit formé une protection directe apportée par un groupe plus fort.

Il a donc été décidé d'explorer cette voie de synthèse 1 étape pour la formation du diépoxy d'eugénol, exprimé dans la page 127.

Alkylation directe.

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit qu'il est possible d'alkyler directement un groupe époxy sur une molécule de type (Zhou et al., 2015), par alkylation directe, à l'aide d'un agent de transfert de phase. Ce même phénomène a également été observé dans la formation de résines, dont nous avons exploré avec succès la formation d'un précurseur de vanilline avec l'érythritol, en utilisant des analogues méso et penta pour comparer les stabilités thermiques et la réactivité avec les amines (Yuan et al., 2019), (Aouf et al., 2013) et (Abdelkafi et al., 2013).

Le succès avec lequel ces méthodes ont été développées, a motivé notre équipe à explorer cette méthode, qui pour cette étape doit envisager une série de situations qui peuvent être rencontrées:

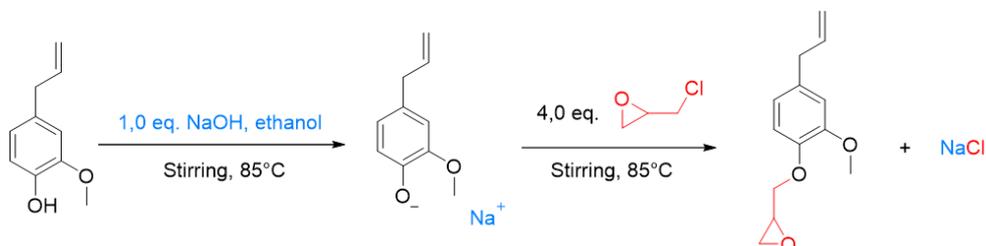


Figure 2- 20 Voie de synthèse de l'eugénol Monoépoxy par alkylation directe de l'épichlorohydrine

Matériaux et méthodes

Le Tableau 2- 12 résume les réactifs et les quantités pour la réalisation de cette expérience.

Tableau 2- 12 Réactifs utilisés pour la réaction d'alkylation directe d'eugénol

Reactif	Type	Masse moléculaire (g/mol)	Quantité (mol)	Quantité (g)
Eugenol	Reagent	164,52	1.4123	231.9 g
Epichlorohydrin	Reagent	92.52	5.6528	523 g
Ethanol Soude	Reagent	40	1.4416	463.9 g

Mode Opératoire

Les étapes suivantes (Figure 2- 21) ont été programmées dans le logiciel IControl pour la réalisation de l'étape d'Alkylation.

Le mode opératoire dans le réacteur RC1 est similaire à celui décrit dans le document Figure 2-17, l'éthoxyde de sodium étant le réactif à ajouter en fonction de moles d'eugénol dans le réacteur, (Tableau 2- 12) on peut convenir d'ajouter la bonne quantité d'éthoxyde de sodium, de sorte que l'épichlorhydrine s'insère dans la molécule d'eugénol, et finisse par former du NaCl et le composé que nous appelons Mono Epoxy Eugénol ou MEE.

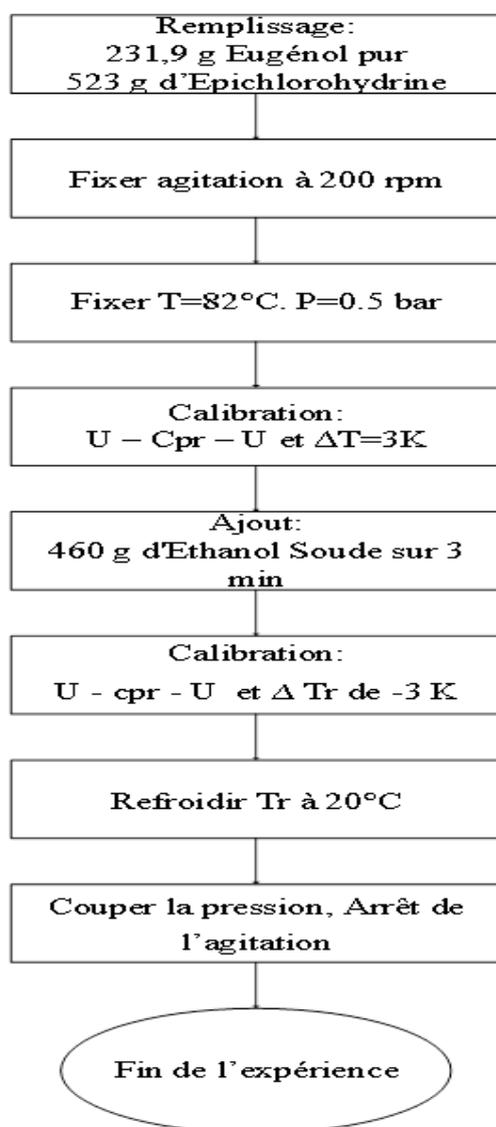


Figure 2- 21 Protocole de Synthèse en Réacteur RC1 Mettler Toledo pour étape d'alkylation directe de l'eugénol.

Résultats calorimétriques

Sur la Figure 2- 22 on peut voir l'évolution de la masse du milieu réactif, par rapport à la conversion thermique. Tout d'abord, aucune conversion n'est possible avant l'ajout du réactif, l'éthoxyde de sodium, et par conséquent, l'épichlorhydrine n'a aucun effet de conversion par simple mélange avec l'eugénol pur dans le milieu réactionnel. En effet, la solution NaOH/Ethanol joue le rôle d'un catalyseur et c'est elle qui va permettre de déprotoner le groupe OH présent dans la molécule d'eugénol.

Une fois ajouté, cette conversion commence à augmenter vers des valeurs de plus en plus élevées, et à la fin de l'ajout, elle est proche de 90% de conversion.

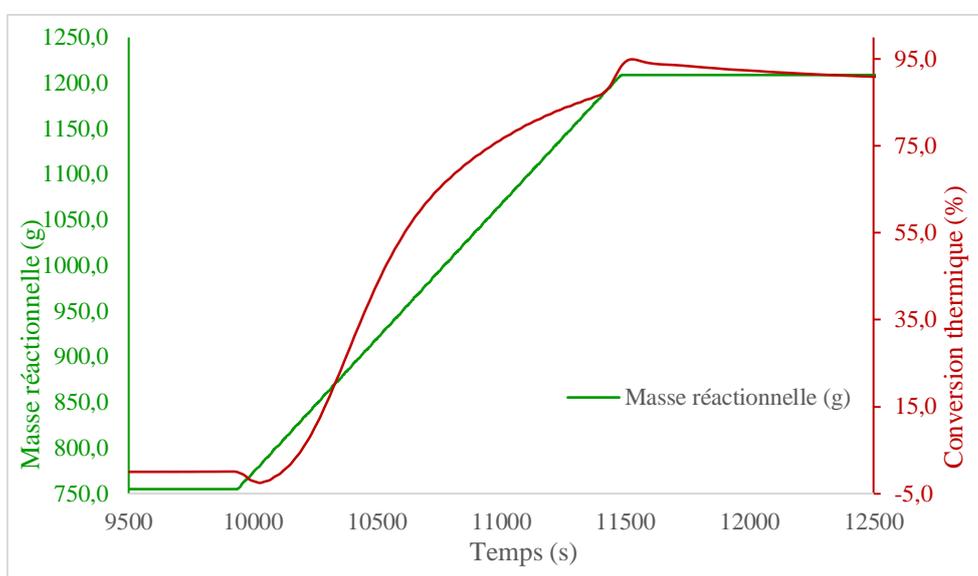


Figure 2- 22 Courbes de conversion thermique et de masse du milieu réactionnel en fonction du temps.

La réaction a en fait duré environ 8 h, mais le plus grand changement de propriétés est observé juste après l'ajout, c'est-à-dire, comme déjà indiqué au point II.1.5, entre les deux calibrages de l'équipement. Ceci est évident dans tous les autres graphiques.

Le Figure 2- 22 de la puissance de réaction en fonction de la conversion montre une forte exothermie, mise en évidence par un pic abrupt dans le profil de puissance. La Figure 2- 23 montre que ceci est dû à l'addition d'éthoxyde de sodium à un taux de 22,5 mL/min, de sorte qu'en 20 min l'addition initiale était terminée. Pour une conversion complète, l'addition de 10 g de plus au milieu réactionnel était nécessaire pour éviter autant que possible la non-conversion de l'eugénol en produit mono-époxy d'eugénol.

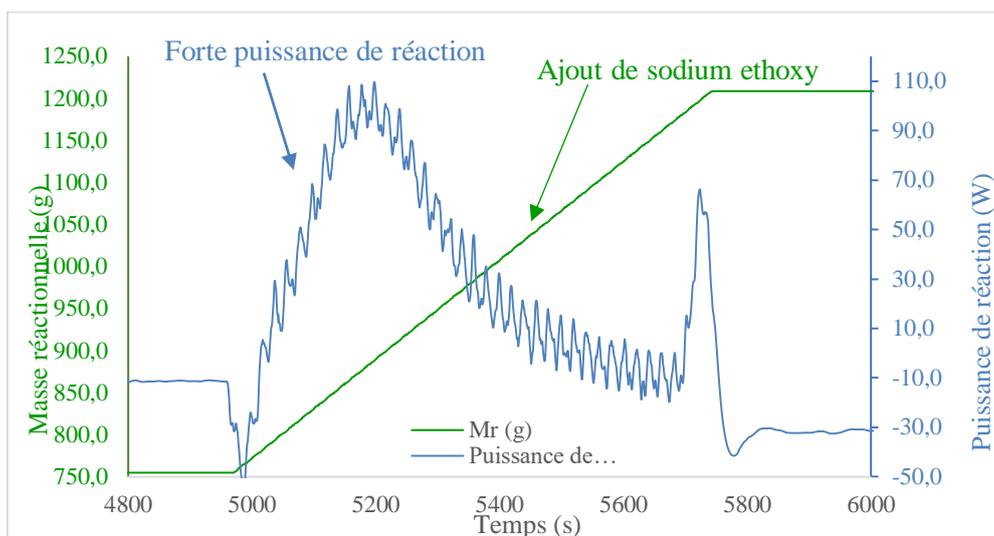


Figure 2- 23 Courbes de l'évolution de la puissance de réaction et de la masse du milieu réactionnel en fonction du temps.

Il est clair que la chaleur d'addition fournie par la solution d'éthoxyde de sodium représente dans un premier temps une baisse considérable de la puissance du réacteur, car ce réactif est à une température de 15°C, ce qui est relativement faible par rapport aux 85°C à l'intérieur du réacteur, comme on peut le voir dans le Figure 2- 23.

Une fois que les réactifs entrent en contact, on constate une forte augmentation de la puissance avec l'ajout d'éthoxyde de sodium, ce qui est un indicateur du caractère catalytique de cette solution.

Le tableau Tableau 2- 13 les résultats calorimétriques pour la réaction d'alkylation

Tableau 2- 13 Résultats calorimétriques pour la réaction d'alkylation entre l'eugénol et l'épichlorohydrine

Paramètre	Grandeur	
	Début de réaction	Fin de réaction
Energie de Réaction (kJ)	-	82.502
Coefficient de transfert de chaleur (W/K/m ²)	600.00	473.37
Facteur de Calibration (W/K)	19.884	26.451
Chaleur Spécifique (J/g/K)	2.1272	3.3164
Température Adiabatique (K)		20.411
Volume réactionnel (mL)	754.9	1334,78

Résultats analytiques

Pour cette réaction, nous avons obtenu une masse totale de 161,7 g de produit mono-époxy d'eugénol, l'analyse ¹H RMN est présentée en Annexe VII, Figure A- 13, ce qui donne un rendement isolé de 71 %. Nous avons pu identifier un produit résultant d'une réaction secondaire, qui a été facile à séparer par colonne chromatographique mais qui a quand même dû être éliminé en raison de la présence de doubles liaisons, car il est entendu que le m-CPBA à utiliser dans une étape ultérieure peut être inutilement consommé par ce sous-produit.

Oxydation

Cette opération se déroule dans un milieu où il existe des interactions solide-liquide, en raison de la faible solubilité du m-CPBA (qui est un solide) dans le dichlorométhane, voir Figure 2-10.

Mode Opératoire

Cette fois, il a été décidé de profiter du suivi in situ, pour lequel nous avons utilisé une sonde Raman dans le réacteur, ce qui nous donne l'avantage de pouvoir détecter certains événements qui ne sont pas si évidents en calorimétrie. Dans ce sens, il a été décidé de définir le mode de fonctionnement suivant (Figure 2- 24):

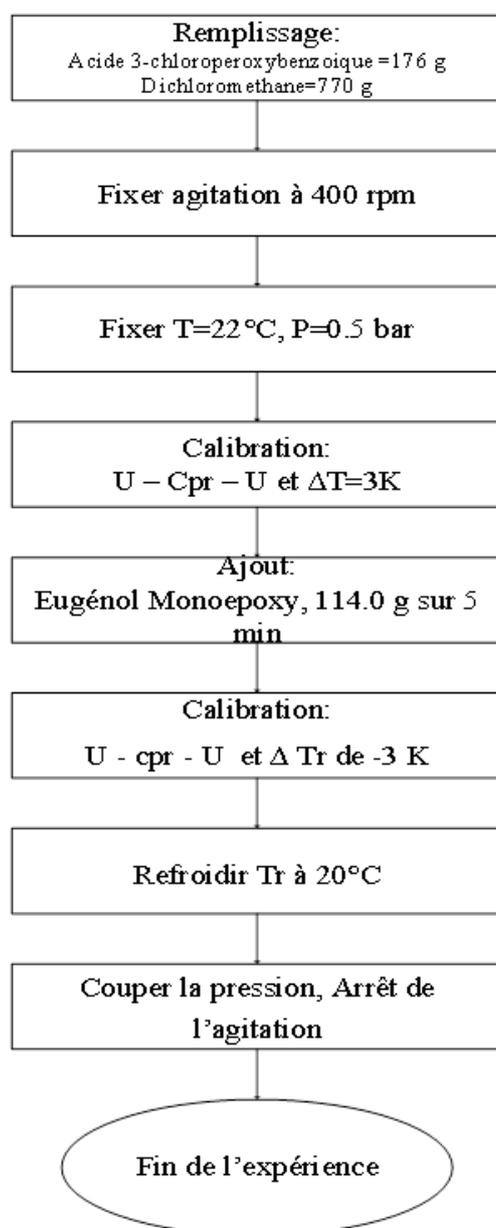


Figure 2- 24 Mode opératoire pour la réaction d'oxydation de la double liaison de la molécule eugénol monoepoxy sur le réacteur RCI Mettler Toledo®

Résultats Calorimétriques

Après avoir effectué le test deux fois, on a constaté la présence d'événements dont on peut déduire ce qui suit :

L'addition du mono-époxy eugénol est essentielle, car il est très soluble dans le dichlorométhane, donc le m-CPBA démarre la réaction relativement vite, pour cette raison, la première courbe correspondant au profil énergétique correspond à la chaleur d'addition, Figure 2- 25

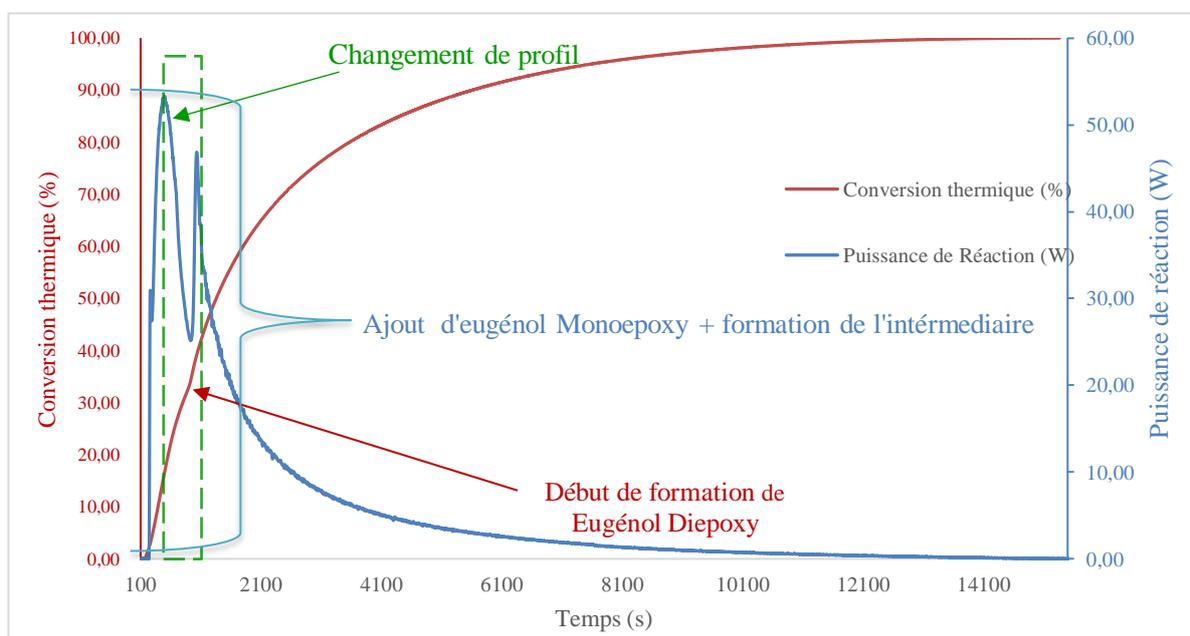


Figure 2- 25 Tendances de puissance électrique par rapport à la conversion thermique pour la molécule Eugénol epoxy en eugénol diepoxy

Cette réaction particulière, très visuelle, est observée dans les essais menés au sein du laboratoire COBRA. Avec une augmentation en température, au tout début de l'ajout, pour revenir à un état d'équilibre thermique lors de la formation du produit. Ce qui est encore plus évident en raison de la différence de concentration entre le test d'oxydation effectué sur le COBRA et la concentration de M-CPBA limitée par le volume manipulé sur le RC1.

L'événement qui s'est produit à 36 minutes de réaction a été caractérisé par un changement significatif des signaux de conversion, (Figure 2- 25) qui n'était pas évident dans la voie de référence ou dans les essais COBRA, bien qu'à ce moment-là un premier changement de couleur dans la réaction ait été observé pour ces derniers.

La Figure 2- 26 illustre l'événement qui a donné lieu à une série de lectures pour le suivi de la réaction diépoxy de l'eugénol par spectrométrie Raman, pour laquelle le réacteur a été chargé avec les quantités de M-CPBA mentionnées ci-dessus et un pic de référence a été identifié qui devait varier sensiblement avec l'ajout de mono-époxy d'eugénol. Cela s'est produit avec une diminution notable des signaux de peroxyde dès le début de l'addition.

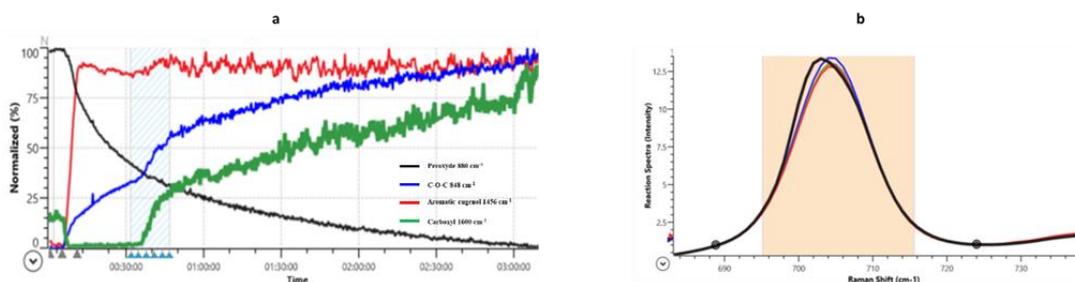


Figure 2- 26 Suivi en spectrométrie de Raman pour la formation d'eugénol epoxy

Un changement soudain dans le spectre de conversion détecté par Raman s'est produit juste après 36 minutes, indiquant la présence d'un intermédiaire et la formation ultérieure du produit.

Cela a également été mis en évidence par un changement soudain dans le déplacement de l'un des pics, Figure 2- 26 (b) coïncidant avec l'événement exothermique enregistré dans le fichier RC1 Figure 2- 25. Un profil très coïncident dans la conversion thermique peut être observé dans ce changement, nous pouvons donc voir ce qui semble être deux profils cinétiques, les deux devant se produire pour la formation du produit.

Pour la réaction d'oxydation de l'Eugénol Monoepoxy, les valeurs données par le logiciel IControl RC1 sont montrées dans le Tableau 2- 14.

Tableau 2- 14 Résultats calorimétriques pour l'oxydation d'eugénol monoepoxy

Paramètre	Grandeur	
	Début de réaction	Fin de réaction
Puissance de Réaction (kJ)	-	173.09
Température Adiabatique (K)		85.633
Coefficient de transfert de chaleur W/K·m ²	383.76	199.48
Facteur de Calibration (W/K)	13.306	7,9596
Chaleur Spécifique (J/g·K)	2.8397	1.7546
Volume réactionnel (mL)	794	927,3

Après lavage, Il en résulte une masse liquide huileuse, dont la caractérisation a permis d'identifier l'époxy eugénol, à utiliser tel quel dans l'étape suivante.

Captage de CO₂ avec un epoxy biosourcé

C'est l'étape que les deux voies de synthèse ont en commun, à partir du même réactif, l'eugénol diépoxy, Figure 2- 27, dont les propriétés thermodynamiques sont décrites dans la littérature à partir de données expérimentales, on peut déduire de sa structure qu'il s'agit d'une molécule asymétrique, avec laquelle le carbonate résultant devrait avoir deux réactivités différentes vis-à-vis des amines. Il s'agit également d'une molécule aromatique, ce qui signifie que le cycle benzénique apportera de la rigidité aux matériaux qui seront formés à partir de la stabilisation et de la purification ultérieure du carbonate.

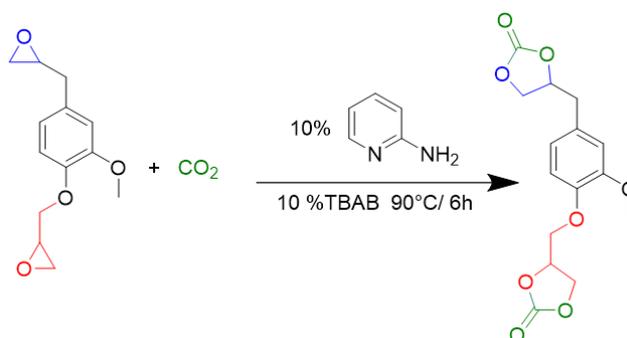


Figure 2- 27 Réaction de Carbonatation d'eugénol diepoxy

Dans ce chapitre, les implications de la réaction de carbonatation sur le transfert de matière et le transfert de chaleur seront étudiées et comparées pour les lots issus des deux voies de synthèse décrites dans le premier chapitre. Les deux lots d'époxy d'eugénol ont été introduits dans le réacteur RC1 (voir section II.2) avec un excès de CO₂ dans la bouteille et avec une quantité de catalyseur choisie sur la base d'expériences à petite échelle à COBRA.

Pour les deux lots décrits ci-dessus, les mêmes paramètres ont été appliqués et une quantité satisfaisante de carbonate à haute pureté devrait être obtenue. Le transfert de matière entre deux phases avec une réaction chimique dans l'une d'elles est un phénomène qui joue un rôle considérable dans les opérations d'absorption gaz-liquide (absorption d'un gaz acide par une liqueur basique et vice versa), ainsi que dans l'hydrométallurgie (retour sélectif d'une espèce métallique du solvant vers la phase aqueuse par changement d'état d'oxydation (passage d'un état de valence extractible à un état inextractible)). Lorsque l'espèce transférée est consommée par une réaction chimique, on observe une accélération du transfert de matière : l'action sur le facteur potentiel est facilement concevable. L'analyse du problème montre qu'il y a également une action sur le coefficient de transfert dans certains cas (Buch et al., 2008) .

L'époxyde d'eugénol a été mis en réaction avec du dioxyde de carbone en excès, en présence de 2-aminopyridine comme catalyseur et de TBAB comme co-catalyseur.

Le dispositif utilisé pour cette étude est un réacteur agité de type RC1, qui peut fonctionner à haute pression jusqu'à 8000 kPa. La configuration simple de cet appareil facilite la mesure précise des bilans de matière en phase gazeuse et liquide. C'est un avantage pour l'étude du transfert de matière et l'estimation des coefficients de film par rapport à d'autres dispositifs.

Pour l'acquisition des données, nous utilisons le logiciel IControl RC1, qui permet de contrôler automatiquement la réaction une fois que tous les paramètres ont été réglés. Pour notre expérience, nous avons tenu compte du fait qu'il s'agit d'un autoclave qui suit essentiellement la même logique que celle utilisée dans l'autoclave décrit dans le chapitre précédent.

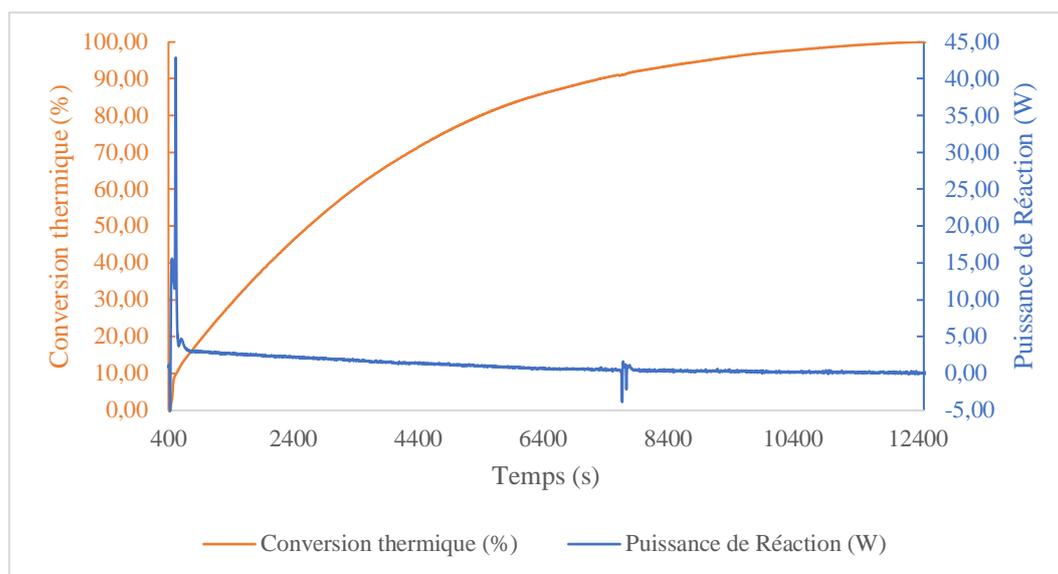


Figure 2- 28 Conversion thermique par rapport à la puissance de réaction, réaction de cycloaddition de CO₂ à l'eugénol diepoxyle

Évaluation de la solubilité dans des systèmes G/L

Considérer deux événements possibles dans le cas de réactions se produisant dans des systèmes G/L :

Il doit y avoir solvatation d'un gaz, dans notre cas le CO₂, dans un liquide, l'époxyde. Il y aura une contribution de l'espèce pure dans l'estimation de l'enthalpie, qui variera en fonction de l'activité des réactifs. Lorsque le dioxyde de carbone est solubilisé dans la phase liquide représentée par l'époxyde d'eugénol, une réaction a lieu qui va modifier la structure, et les tendances montrent une évolution des paramètres au fur et à mesure de la réaction.

Une intégration proportionnelle à la conversion de l'époxy eugénol en carbonate correspondant a été réalisée, ce qui se traduit par une courbe semi-gaussienne, qui représente l'énergie Figure 2- 28.

Les résultats de cette étape de carbonatation étaient d'assez bons rendements, cependant, la formation de produits secondaires dans l'étape précédente nous a obligé à recourir à des analyses complémentaires afin d'exclure la formation de quinones, ou une époxydation incomplète. En tout cas, pour une première étape de la formation du monomère dicarbonate d'eugénol.

Dans ce graphique de tendance correspondant à la première carbonatation, on peut observer une certaine baisse de la conversion dès le début, cela peut correspondre à la solvation du CO₂ déjà converti dans la phase liquide. La pression du réservoir de CO₂ contribue dans une certaine mesure à la cinétique de la réaction, de sorte que la conversion chimique peut être calculée en rapportant cette pression à la loi des gaz idéaux.

La carbonatation de l'E-Eug issue de la voie résumée

Pour la deuxième carbonatation, nous avons utilisé de l'Eugénol diépoxy=84,41 g et de la 2-aminopyridine et TBAB=7,43 g et du Méthyl THF=516 g.

La température du réacteur a été fixée à 70 °C, 16 bar pour fournir un certain excès de CO₂. Le nombre estimé de moles de diépoxy d'eugénol introduites dans le réacteur est la moitié du nombre de moles de diépoxy d'eugénol consommées.

Le suivi dans la RC1 montre ce graphique de tendance principale

Le profil de tendance montre clairement la consommation de dioxyde de carbone jusqu'à un certain stade où la consommation de pression commence à ralentir. Ce suivi de la thermicité, Figure 2- 28 peut être comparé au calcul de conversion chimique, qui peut également être comparé au profil de thermicité, en fonction des moles de CO₂ consommées par l'époxy eugénol à l'aide de la loi des gaz idéaux. (Figure 2- 29)

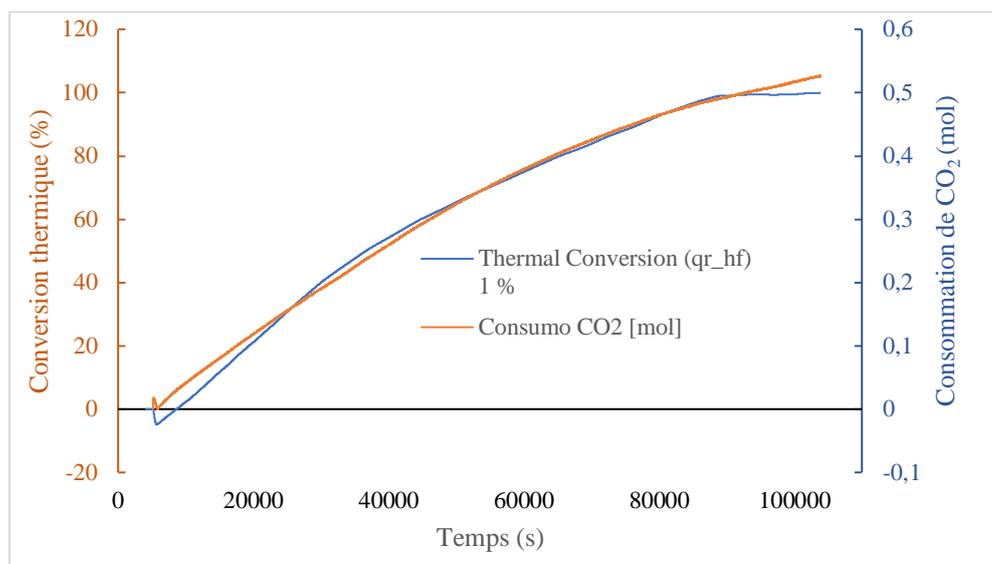


Figure 2- 29 Conversion thermique contrastée avec la consommation de CO₂

Tableau 2- 15 Résultats calorimétriques de la réaction de carbonatation

Paramètre	Grandeur
Puissance de réaction (W)	29,848
ΔT_{ad} (K)	14,281
U (W/K/m ²)	547,07
UA (W/K)	17,089
C _{pr} (J/g/K)	2,9589

Ces profils donnent des valeurs différentes pour des mesures telles que la chaleur de réaction, la température adiabatique, des différences qui ne sont pas négligeables. Cela peut être dû au fait que dans le cas de la voie de référence, des sous-produits étaient présents, ce qui n'était pas le cas dans la voie abrégée en trois étapes en raison de la simple pré-purification du diépoxy d'eugénol.

En ce sens, il est préférable de purger le réservoir d'entrée du réacteur direct avec du CO₂ dès le début avec de petits lots, et de laisser les moles de CO₂ dans la bouteille primaire se consommer, et si nécessaire, de charger une quantité similaire de barres en petits lots.

La carbonatation de ce lot particulier correspond bien aux résultats attendus, tant dans les profils de tendance et les calculs préliminaires, que dans le rendement RMN, facilement identifiable en proton et en carbone, avec un rendement isolé de 98%.

Purification du produit :

L'analyse RMN (voir Annexe VII, Figure A- 15) du brut réactionnel après évaporation, présente des impuretés en fraction très minoritaire (<10%). Cependant, pour une utilisation ultérieure dans les polymères, le brut réactif, bien que ne contenant pas d'époxyde, contient du catalyseur actif dans la masse, il a donc été décidé de laver une fois avec du HCl dilué pour bien protoner, puis d'effectuer trois lavages successifs avec du NaHCO₃ et du NaCl saturés, pour neutraliser le mélange résultant et éliminer les traces d'eau et d'ions respectivement.

Il en résulte un liquide brun clair qui, lorsqu'il est passé à travers une masse de gel de silice en utilisant uniquement le dichlorométhane comme éluant, donne une poudre blanche de grande pureté dont les caractéristiques démontrent la formation réussie du produit sans sous-produits d'aucune sorte.

II.4. Conclusion

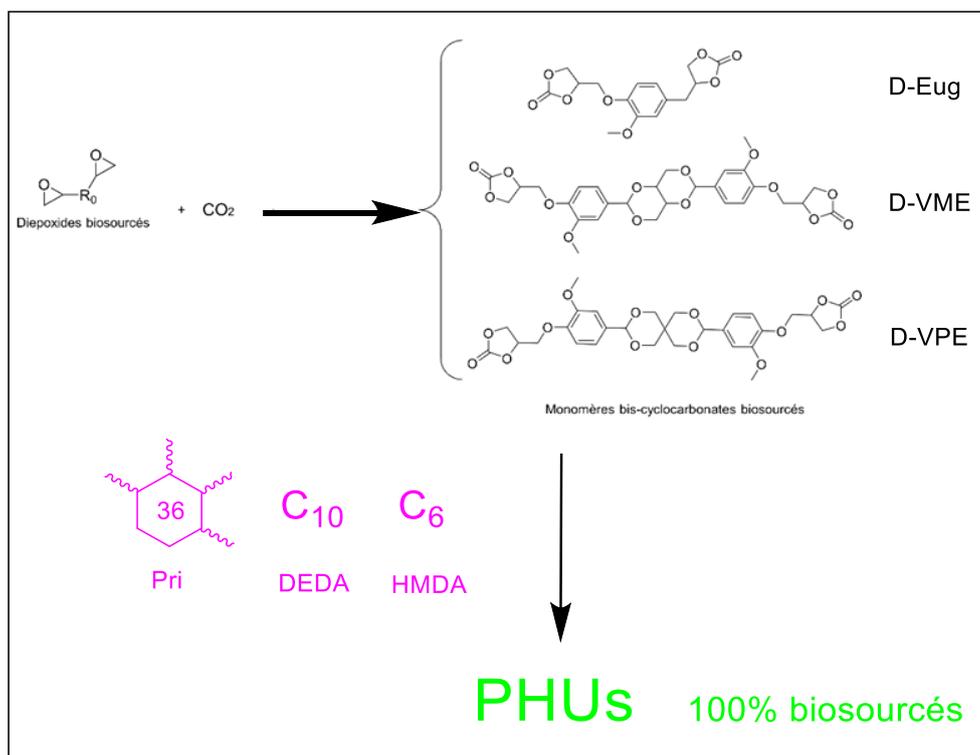
Comme il peut y avoir des écarts entre la référence à petite échelle et le processus à grande échelle, par exemple dans l'efficacité des étapes et la formation de sous-produits qui ne font pas partie de la conception du processus, ce carbonate cyclique offre la possibilité de valoriser des produits qui peuvent avoir des groupes fonctionnels adaptés, comme nous l'avons vu dans la page 115.

C'est cette série d'événements qui a conduit à la conception de la seconde voie de synthèse, dans laquelle on estime que l'élimination de l'acétylation peut également donner le précurseur époxyde d'eugénol.

L'étape de carbonatation consiste à injecter du dioxyde de carbone dans le milieu réactionnel, ce qui permet de transformer tout l'époxyde en carbonate. Dans le cas des impuretés, qui sont rares dans cette phase, la méthode de purification est simple, une fois que le solvant utilisé dans la dernière phase est éliminé et que le dioxyde de carbone est transformé en carbonate.

Chapitre 3 : Utilisation des carbonates cycliques pour des polymères biosourcés

pour des polymères biosourcés



Introduction

Les conditions pour la synthèse en petites quantités de monomères de type carbonate cyclique à cœur aromatique, dérivé de la lignine, en utilisant spécifiquement la vanilline et l'eugénole comme molécules de base ont été présentées dans le chapitre I. Dans le chapitre II, la synthèse à grande échelle d'un monomère sélectionné, le D-Eug, a été réalisée, afin d'appréhender les caractéristiques thermodynamiques de la réaction. Dans cette dernière partie nous nous intéresserons à la réaction d'aminolyse de ces cyclocarbonates et aux propriétés des matériaux polyuréthanes obtenus.

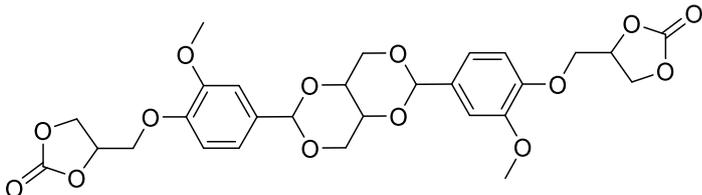
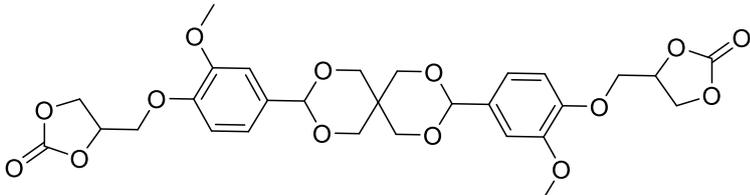
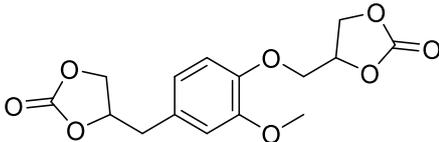
Dans un premier temps, la tenue thermique des monomères a été analysée et les réactions d'aminolyse en masse ont été évaluées par DSC. Dans un second temps la réaction d'aminolyse a été étudiée en milieu solvant, en particuliers dans l'acétonitrile et dans deux solvants verts : le methyl-THF et un solvant à eutectique profond (Deep Eutectic Solvent, DES en anglais). Les NIPHU obtenus ont été caractérisés.

III.1. Description des monomères

Comme expliqué dans le chapitre 1, l'un des objectifs de cette thèse a été de former des monomères biosourcés à extrémités cyclocarbonate à partir de précurseurs biosourcés époxydés et de CO₂.

Trois molécules ont ainsi été synthétisées, et leurs propriétés principales sont rappelées dans le Tableau 3- 1.

Tableau 3- 1 Caractéristiques générales des carbonates cycliques synthétisés

		
D-VME		
M (g/mol)	Tf (°C)	Apparence
590,53	175	Poudre Blanche
Solubilité	THF ✓, DMSO ✓, DMF ✓, NMP ✓, DCM ✗, CHCl ₃ ✗	
		
D-VPE		
M (g/mol)	Tf (°C)	Apparence
604,56	136	Poudre blanche
Solubilité	THF ✓, DMSO ✓, DMF ✓, NMP ✓, DCM ✓, CHCl ₃ ✓	
		
D-Eug		
M (g/mol)	Tf (°C)	Apparence
324,29	87	Poudre Blanche
Solubilité	THF ✓, DMSO ✓, DMF ✓, NMP ✓, DCM ✓, CHCl ₃ ✓	

D-VME et D-VPE obtenus à partir de vanilline présentent des extrémités cyclocarbonates similaires en alpha d'un hétéroatome, alors que le D-Eug obtenu à partir d'eugénol présente deux types de cyclocarbonate, un en alpha d'un oxygène l'autre en alpha d'un cycle aromatique.

Stabilité thermique

La stabilité thermique des monomères a été étudiée par TGA cycles de 30°C < T < 550°C et DSC -50°C < T < 180°C sous N₂.

Analyse thermogravimétrique (TGA)

Cette analyse permet de déterminer la stabilité et le profil de décomposition des molécules en fonction de la température. La température de début de perte de poids ($T_{deg_{5\%}}$) et au maximum de dégradation ($T_{deg_{max}}$) (sommet de la dérivée) sont particulièrement suivies. Connaissant ces données, il sera alors possible d'établir une plage de températures de travail à laquelle les réactions d'aminolyse pourront être effectuées sans risque de dégradation du bis-cyclocarbonate.

Les courbes TGA et leurs dérivées sont présentées Figure 3- 1. Les températures à 5%, ($T_{deg_{5\%}}$), et au maximum de dégradation ($T_{deg_{max}}$) ainsi que la quantité de matière résiduelle à 550°C sont données dans le Tableau 3- 2.

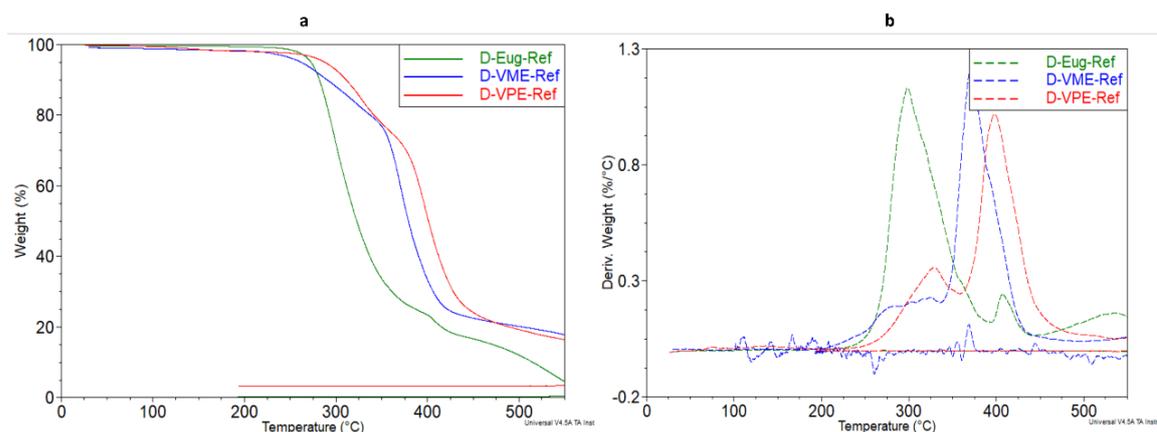


Figure 3- 1 Courbes TGA (a) et dérivée (b) entre 30°C et 550°C sous N_2 des carbonates cycliques D-Eug (en vert), D-VME (en bleu) et D-VPE (en rouge)

Tableau 3- 2 Températures de dégradation par TGA des carbonates cycliques synthétisés

monomère	Tdeg 5% (°C)	Tdeg max (°C)	%Residu à 550°C
D-VME	262	398	18
D-VPE	287	371	16
D-Eug	273	298	5

Plus rigides, et de masse molaire plus élevée, les monomères dérivés de la vanilline, possèdent logiquement de meilleures propriétés thermiques et un taux résiduel supérieur en lien avec la proportion de noyaux aromatiques dans la structure.

D'une manière générale, la dégradation des monomères se fait en une étape et l'ensemble des monomères possèdent une $T_{deg5\%} > 200^{\circ}\text{C}$ ce qui est parfaitement adapté aux réactions d'aminolyse, rarement effectuée au-dessus de 150°C . En effet, au-delà diverses réactions secondaires ont pu être observées. En particulier, la réaction entre des fonctions amine résiduelles et des fonctions uréthane présentes dans le PHU conduit à la formation d'urée et de diol-1,2 au-dessus de 100°C (Maisonneuve et al., 2015) (Figure 3- 2).

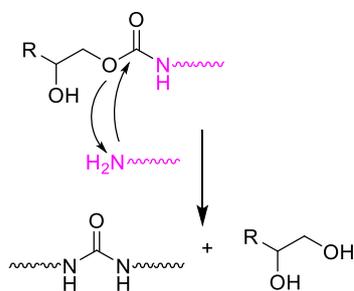


Figure 3- 2 Réactions secondaires entre amines et uréthanes

Caractérisation par calorimétrie différentielle à balayage, DSC

Si la TGA permet d'analyser une perte de masse en fonction d'une rampe de température, l'analyse par DSC permet d'identifier des phénomènes *endo-* ou *exo-*thermiques liés aux transitions (T_f , T_c , T_g) de la molécule analysée ou à des réactions (évaporation, dégradation, réaction). Plusieurs cycles de montée et descente en température ont été effectués et sont présentés pour les trois monomères ci-après (Figure 3- 3)

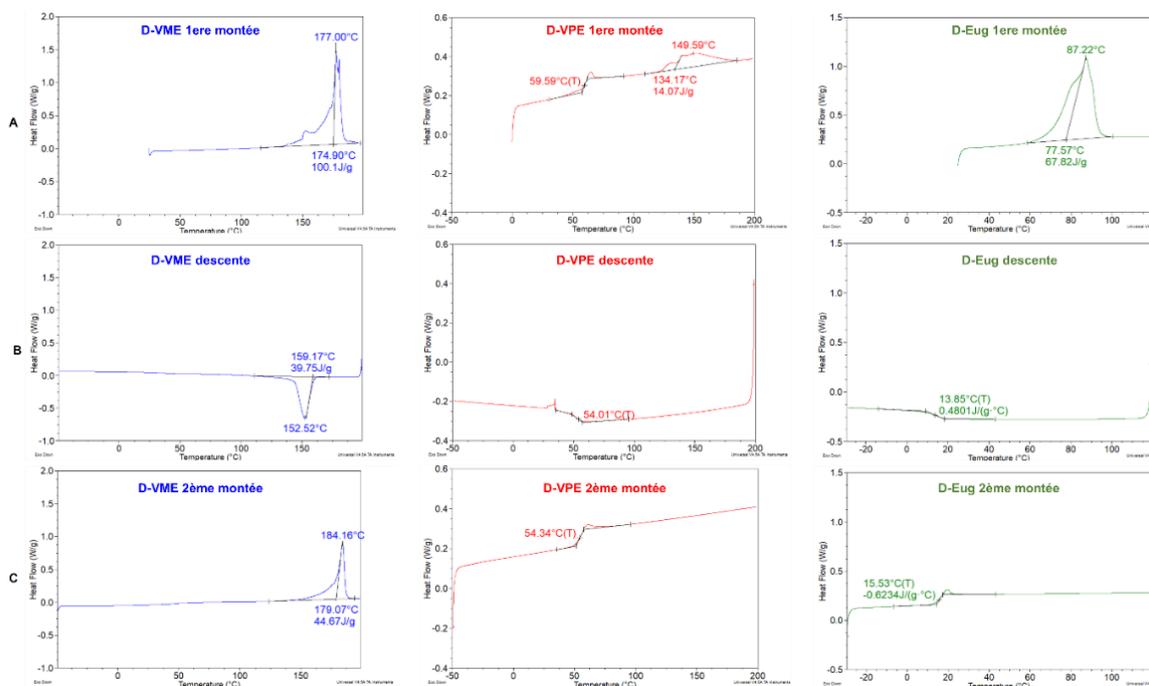


Figure 3- 3 Courbes DSC des monomères de gauche à droite D-VME (en bleu), D-VPE (en rouge) et D-Eug (en vert) de haut en bas : 1^{ère} montée (A), descente (B) et 2^{ème} montée (C)

Pour l'ensemble des monomères, une fusion est observée à la première montée, mais seul le D-VME fait apparaître une température de recristallisation au refroidissement. De ce fait il est le seul qui présente toujours un pic de fusion en deuxième montée, les deux autres monomères D-VPE et D-Eug apparaissent comme amorphes. Pour ces derniers seul un phénomène du second ordre est observé à la seconde montée respectivement à 54°C et 15°C (Tableau 3- 3).

Tableau 3- 3 Résultats calorimétriques pour les carbonates cycliques synthétisés

Monomères	T _c (°C)	ΔH _c (J/g)	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)	Transition 2 nd ordre (°C)
	descente	descente	1 ^{ère} /2 ^{ème}	1 ^{ère} /2 ^{ème}	1 ^{ère} /2 ^{ème}
D-VME	152,5	339,8/	177,0/184,2	100,0/44,7	-/-
D-VPE	-/-	-/-	149,6/-	14,1/-	59,6/54,3
D-Eug	-/-	-/-	87,2/-	67,8/-	-/15,5

L'analyse RMN ¹H a ensuite été utilisée afin d'attester notre hypothèse concernant D-VPE et D-Eug, à savoir leur non dégradation malgré une variation de leur « signature thermique » en DSC à la 2^{ème} montée.

Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ^1H)

Le DMSO-d₆ et le CDCl₃ ont été utilisés comme solvant respectivement pour D-VME et le binôme D-VPE/D-Eug. Le cyclocarbonate fraîchement obtenu a été analysé par RMN ^1H avant et après avoir subi les différents cycles thermiques en DSC.

Les Figure 3- 4, Figure 3- 5 et Figure 3- 6 ci-dessous montrent les spectres RMN ^1H avant (rouge) et après (bleu) passage en DSC des différents monomères.

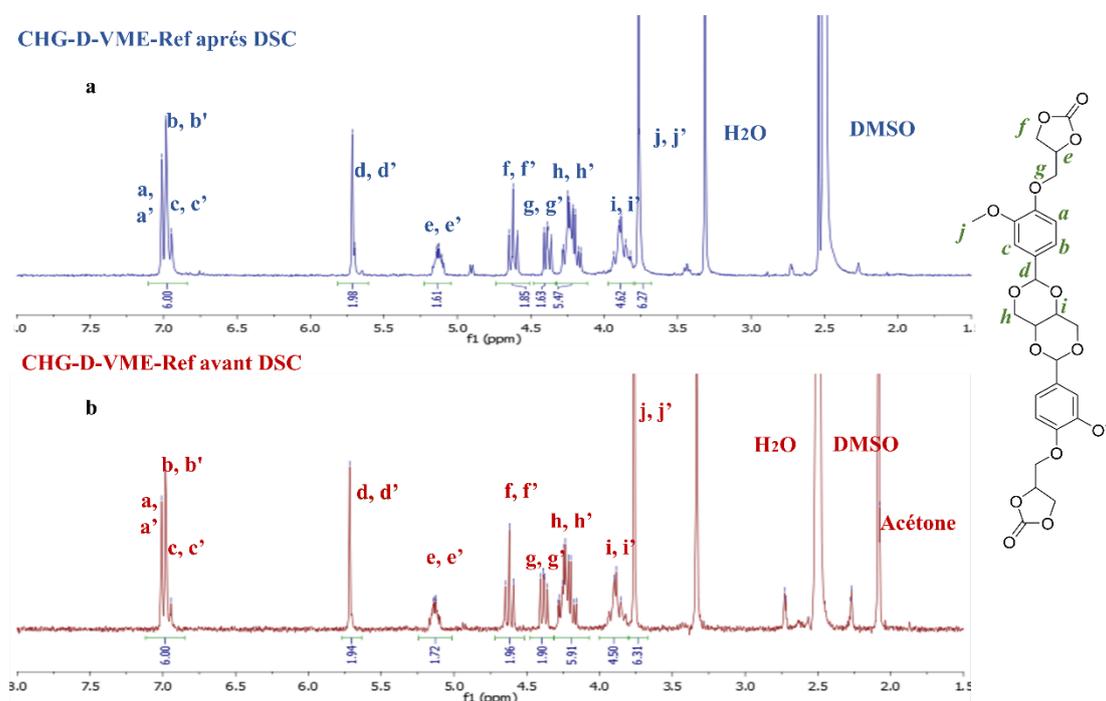


Figure 3- 4 Profil RMN ^1H dans DMSO du D-VME (en bleu) après DSC (en rouge) avant DSC

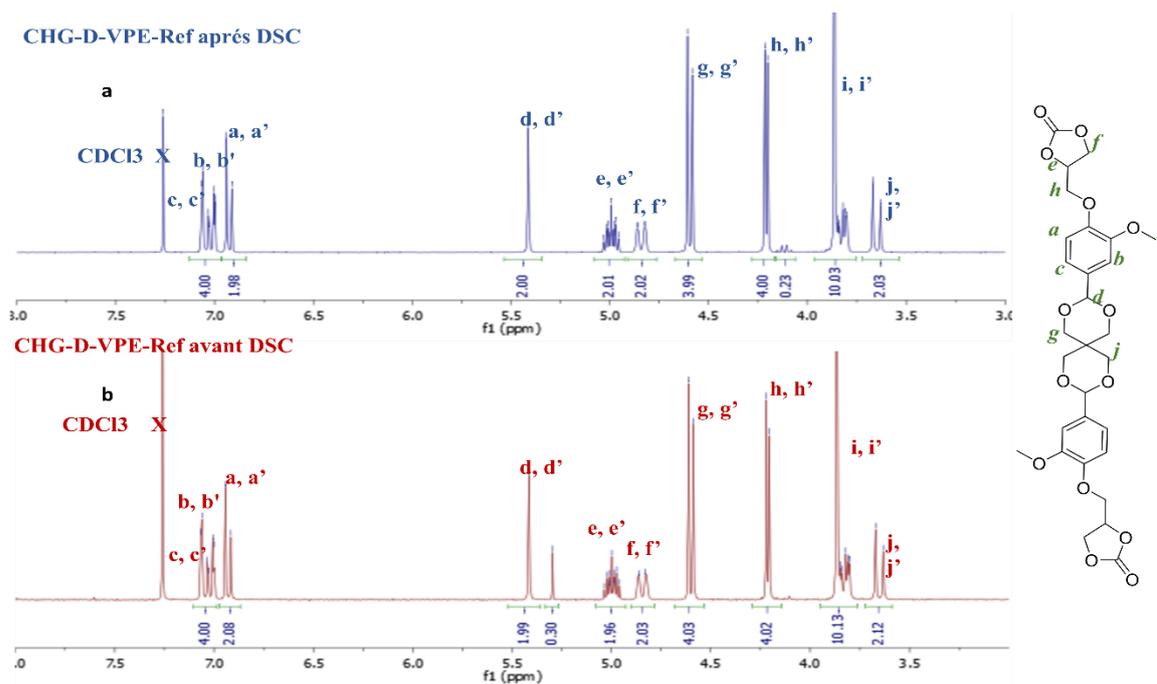


Figure 3- 5 Profil RMN ^1H dans CDCl_3 du D-VME (a) après DSC (b) avant DSC

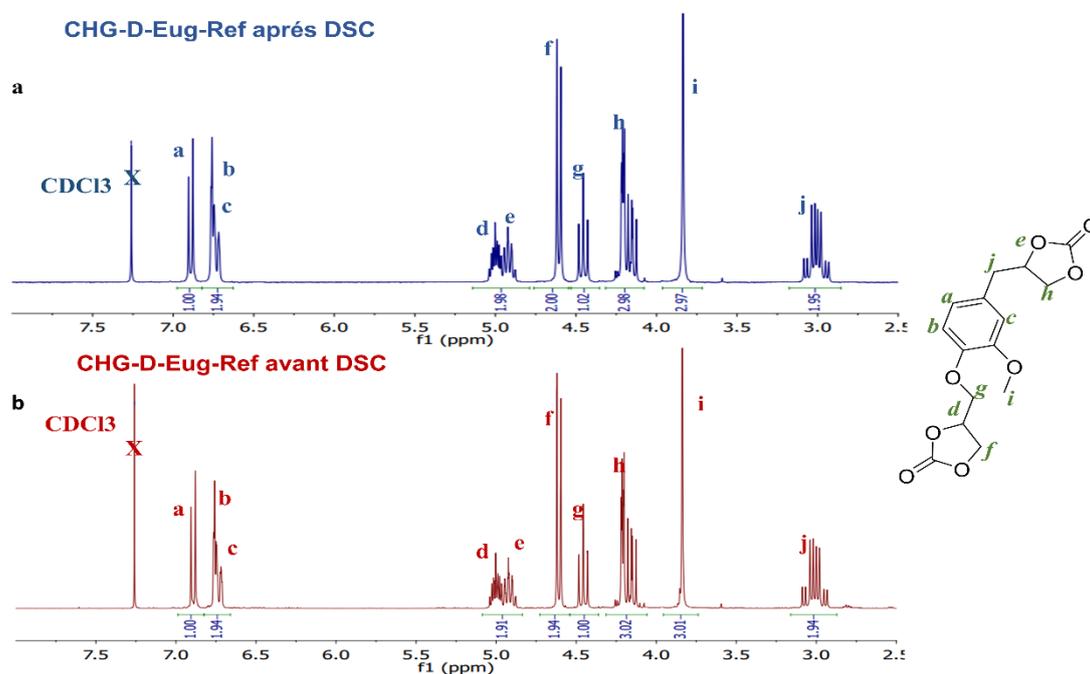


Figure 3- 6 Profil RMN ^1H dans CDCl_3 du D-Eug (a) après DSC (b) avant DSC

Quel que soit le monomère, on constate qu'il n'y a pas de changement entre les spectres RMN ^1H avant et après DSC. Il en résulte que les carbonates ont conservé leur intégrité structurale au cours des cycles thermiques et que les variations observées en DSC pour D-VME et D-Eug sont plutôt à lier à un changement d'état physique. Ainsi, d'après les analyses TGA, DSC et RMN ^1H , les trois monomères possèdent une tenue thermique jusqu'à 200°C satisfaisante dans l'optique de la réaction d'aminolyse.

III.2. Préparation des NIPHUs linéaires

Trois diamines différentes ont été étudiées : Priamine®, diaminodécane, et hexanediamine. La Priamine® de CARGILL (développée par CRODA) est obtenue par une réaction de standolisation d'acides gras sélectionnés (oléique et linoléique). Le diacide obtenu est ensuite hydrogéné et transformé en diamine dans une seconde étape (Figure 3- 7).

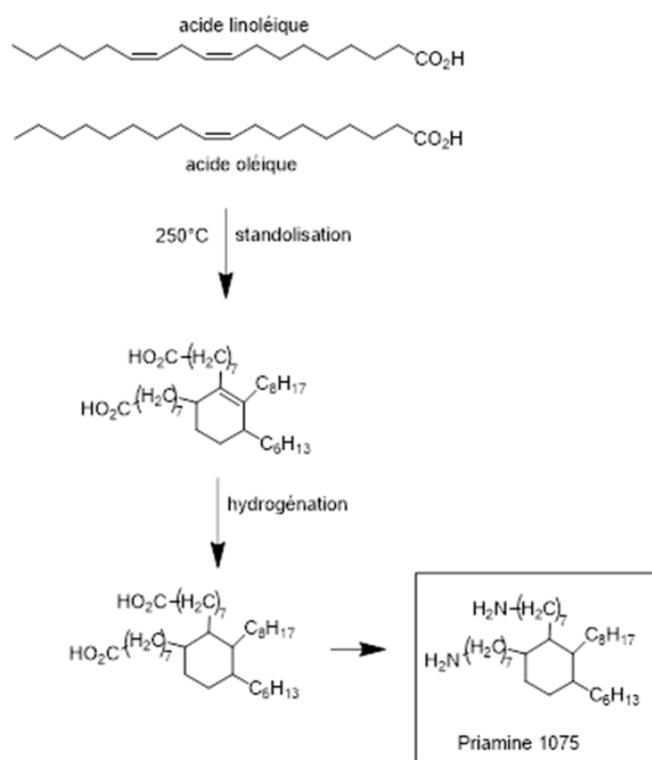


Figure 3- 7 Synthèse de la Priamine® 1075

La Priamine® utilisée dans cette étude est un liquide visqueux incolore correspondant au grade 1075 dont les caractéristiques principales sont présentées dans le Tableau 3- 4.

Tableau 3- 4 Caractéristiques Priamine® 1075

Indice Amine (mg KOH/g), I_{NH_2}	205
Viscosité dynamique à 25°C (mPa.s)	210
% biosourcé	100
Masse molaire (g/mol), M_{PRI}	534

Sachant que $f_{NH_2} = I_{NH_2} * M_{PRI} / M_{KOH}$

Il en résulte que la fonctionnalité est de $f_{NH_2} = 1,95$

La décane diamine biosourcée est quant à elle obtenue à partir de l'acide sébacique, lui-même issu de l'huile de ricin (Figure 3- 8). Sa fonctionnalité est de 2.

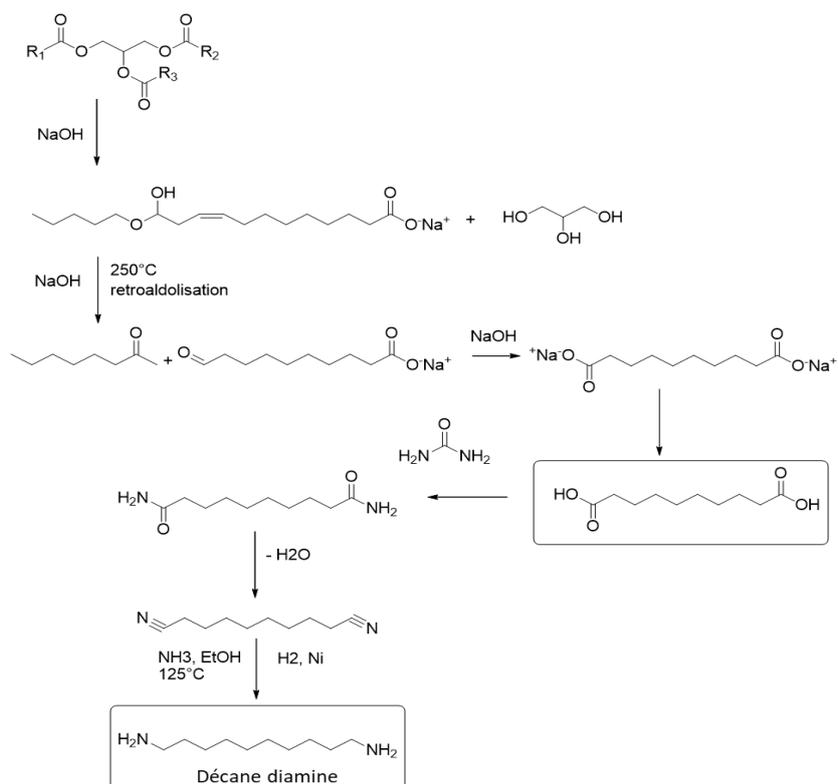


Figure 3- 8 Préparation de la décane diamine

Quant à l'hexanediamine, elle est issue de l'acide adipique, qui peut être obtenu à partir de glucose par fermentation (Maisonneuve et al., 2015) ou par des dérivés furanoïques (Toray Industries, Inc., 2022). Cependant, ces procédés ne sont pas encore industrialisés ni compétitifs économiquement par rapport à la voie butadiène pétrosourcée (Figure 3- 9).

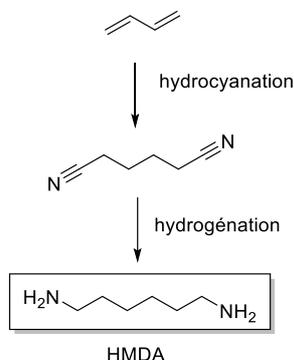


Figure 3- 9 Voie de synthèse de la 1,6-hexanediamine (HMDA) à partir de butadiène.

Les thermogrammes DSC des amines utilisées sont présentés ci-dessous (Figure 3- 10) afin d'identifier d'éventuelle transition thermique sur la plage de température 0-150°C en lien avec la future réaction d'aminolyse.

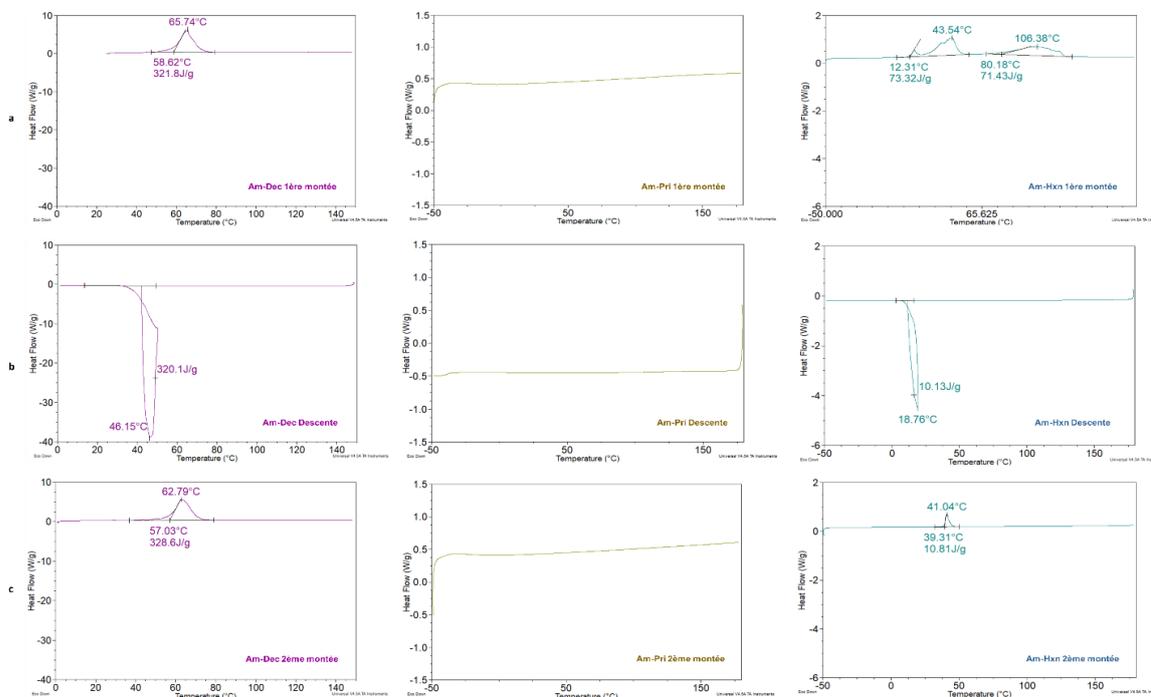


Figure 3- 10 Courbes DSC des diamines sur la plage de température (0-150°C). De gauche à droite Decanediamine (en violet), Priamine® 1075 (en vert olive) et hexanediamine (en turquoise). De haut en bas : première montée (a), descente (b), deuxième montée (c)

1. Etude de l'aminolyse en masse par DSC

Afin de mieux identifier la réactivité des monomères synthétisés, l'aminolyse a été suivie par DSC. Le catalyseur organique choisi est le TBD (1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene), en accord avec la littérature (Toray Industries, Inc., 2022), (Dros et al., 2015). En effet, le TBD active avantageusement à la fois le cyclocarbonate et l'amine (Figure 3- 11):

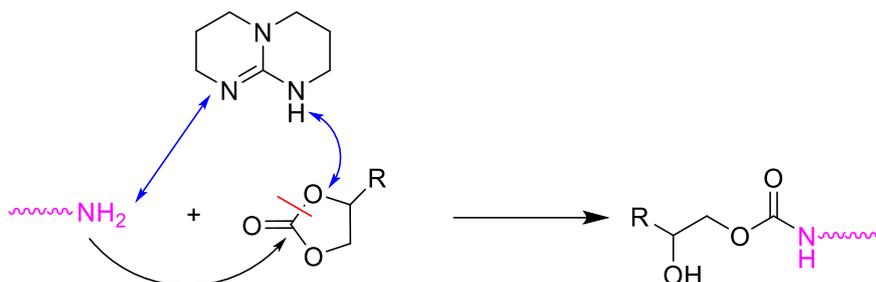


Figure 3- 11 Mécanisme d'action du TBD pour l'activation du carbonate cyclique et amines

La concentration a été fixée à 5% w/w, et sa DSC est présentée ci-après (Figure 3- 12).

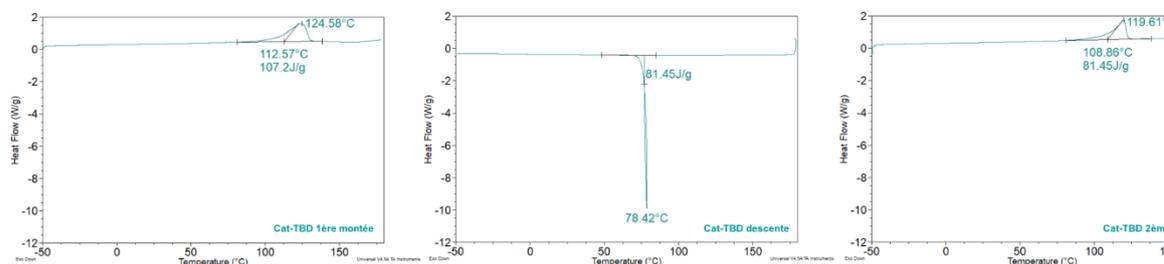


Figure 3- 12 Courbes DSC sous N_2 du TBD. De gauche à droite première montée (a), descente (b), deuxième montée (c)

Les mélanges diamine/dicarbonate ont été effectués à la stœchiométrie. Deux types de systèmes ont été étudiés : avec/ ou sans catalyseur (C/ NC).

L'objectif est ici de sélectionner une structure cyclocarbonate que nous étudierons plus largement. Chaque système encapsulé suit trois cycles en DSC entre -50°C et maximum 200°C (1ère montée, descente, 2ème montée). Le matériau obtenu après DSC est ensuite analysé par RMN ^1H afin d'estimer le taux de conversion. Ce dernier est calculé comme suit, (équation (3- 1)) :

$$\%Conversion_{RMN} = \frac{\frac{integral_{3,4\text{ ppm}}}{Nb.\text{protons}_{\alpha-nH}}}{\frac{integral_{H\text{-aromatiques}}}{Nb.^*_{H\text{-aromatiques}}}} \times 100 \quad (3- 1)$$

où l'intégration des protons des CH₂ (4H) en alpha du NH de la fonction uréthane, qui sortent entre 3 et 4 ppm selon la structure (cf chapitre1), est rapporté à l'intégration des protons aromatiques présents dans la structure, voir Annexe II. Notons que pour D-VPE et D-VME nous avons 6 H aromatiques, et pour D-Eug 3H aromatiques.

Le cas de la réaction, entre le D-Eug et la Priamine® est présenté ci-dessous, en *Figure 3- 13*:

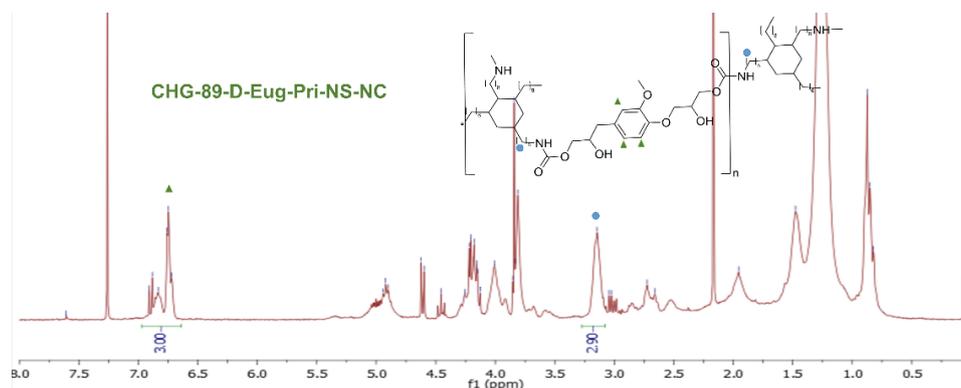


Figure 3- 13 Spectre RMN 1H CDCl₃ après DSC du mélange D-Eug-Priamine® non-catalysée.

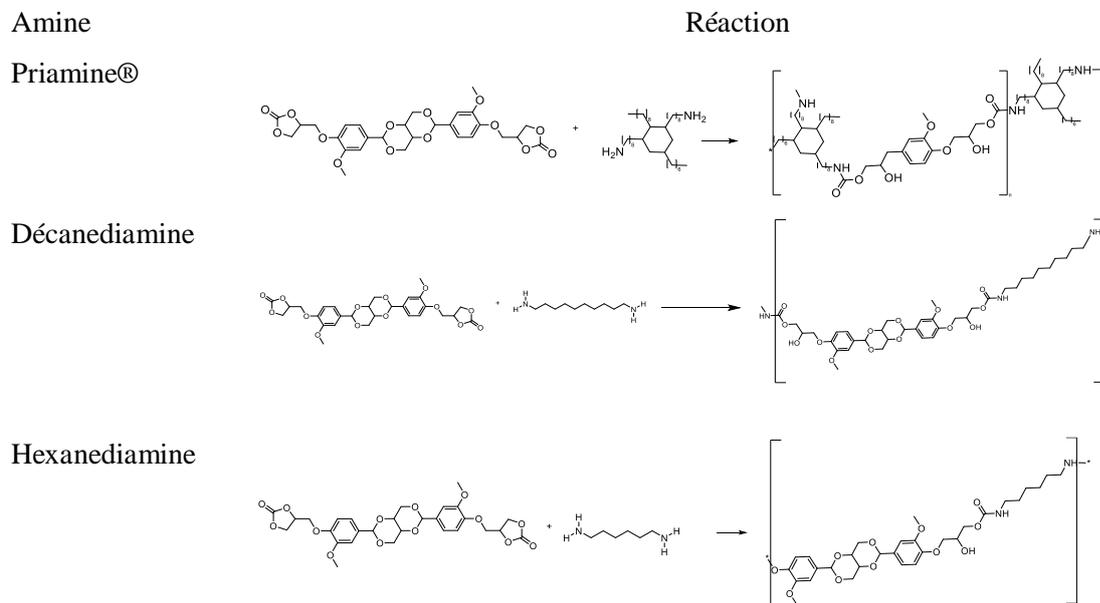
Si pour cet exemple nous reprenons l'équation (3- 1) nous pouvons calculer la conversion en RMN pour notre combinaison.

$$\%Conversion_{RMN} = \frac{\frac{2,90}{4}}{\frac{3,00}{3}} \times 100 = 72,5 \%$$

Récapitulatif des Polyadditions pour D-VME

Deux réactions D-VME/amine ont été analysées Tableau 3- 5.

Tableau 3- 5 Réactions concernant le D-VME avec les différentes amines



Dans le cas de la combinaison D-VME + Priamine®, quel que soit le mode de préparation on observe un endotherme lié à la fusion du cyclocarbonate entre 140°C et 170°C environ (Figure 3- 14).

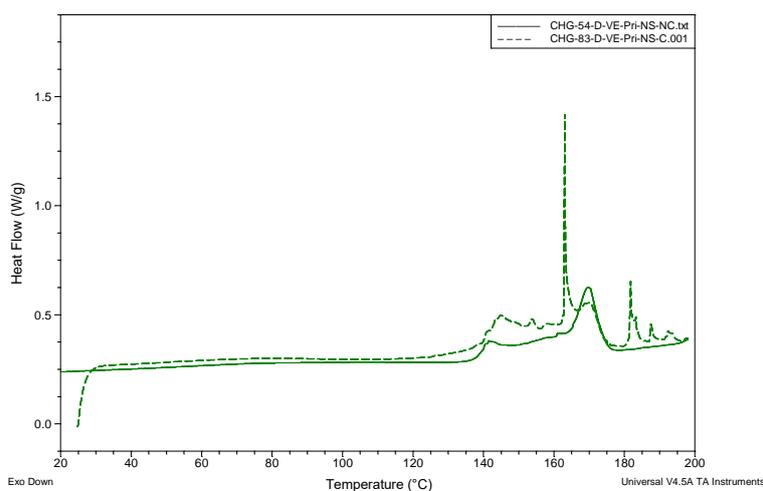


Figure 3- 14 Thermogrammes DSC de combinaison VME-Pri, catalysée et non catalysée

En présence de TBD, des pics fin vers 160°C et 180°C sont aussi observés. Ces derniers ne semblent pas liés à une possible dégradation du TBD au-delà de 160°C au regard de la signature DSC du catalyseur (Figure 3- 12) et reste non attribués.

En absence de catalyseur, une température de recristallisation T_c est observée vers 108°C (contre 152°C pour D-VME seul) et la 2nde montée montre un endotherme à 138°C. Néanmoins, aucune T_g n'est observée sur la plage de températures [-50/200°C]. (Figure 3- 15)

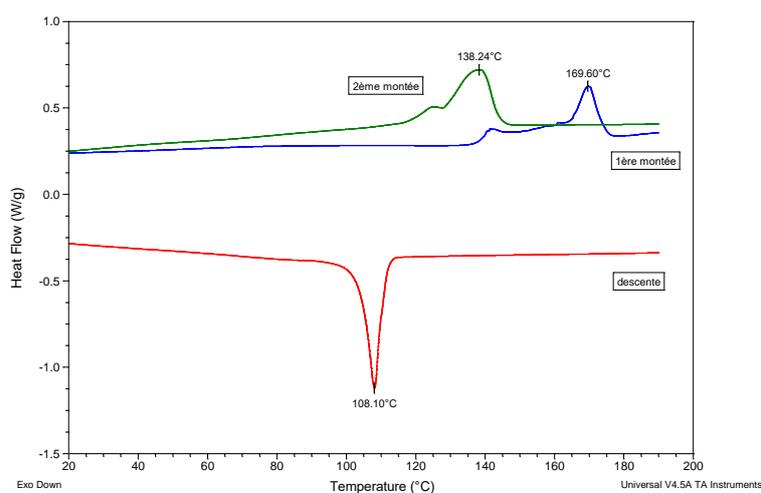


Figure 3- 15 Thermogrammes de la deuxième montée en DSC pour de combinaison VME-Pri, catalysée et non catalysée

Le matériau obtenu en présence de TBD présente quant à lui un thermogramme plus difficile à interpréter (Annexe IX)

L'analyse RMN ^1H dans le DMSO montre la disparition des fonctions cyclocarbonates au profit de fonction uréthane et les conversions calculées oscillent entre 64 et 87% pour l'ensemble des diamines.

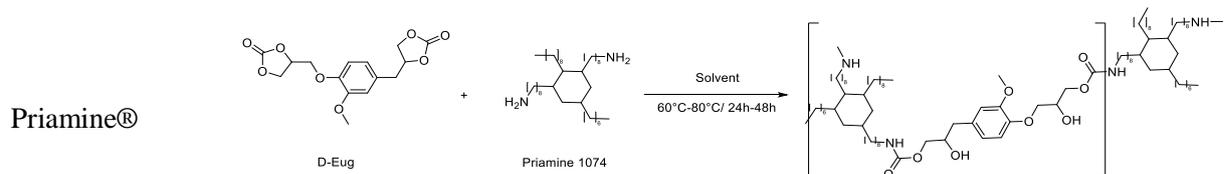
Tableau 3- 6 Aminolyses avec D-VME, sans TBD. Conversion RMN 1H, \overline{M}_w , propriétés thermiques du matériau.

D-VME	Amine	Ref CHG	%Conversion par RMN ¹ H	Tm (°C)	ΔHm (J/g)	Tc (°C)	ΔHc (J/g)	Tg (°C)
	Décanediamine	57	61	128,0	5,8	100,9	26,1	62,1
	Priamine®	54	87	138	27,7	108	25,1	//

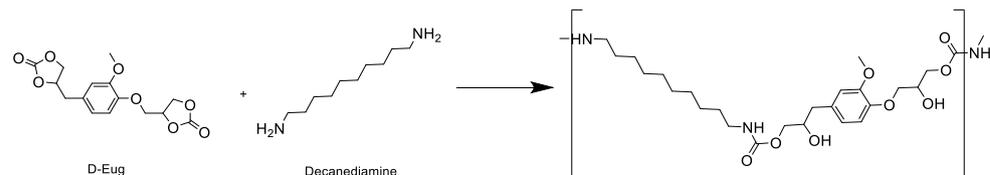
Récapitulatif des Polyadditions pour D-Eug

Amine

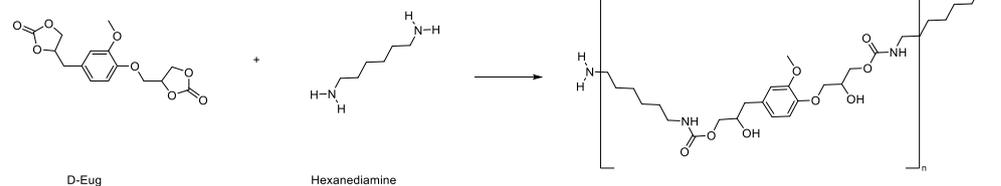
Réaction



Décanediamine



Hexanediamine



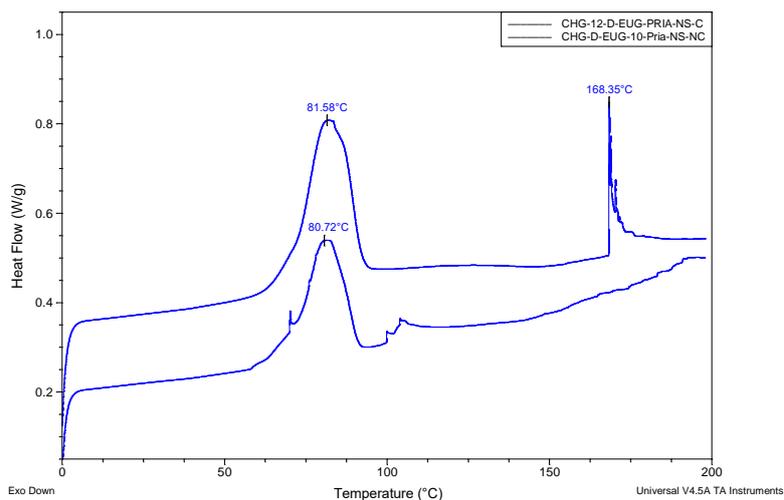


Figure 3- 16 Thermogrammes DSC de combinaison D-Eug-Pri, catalysée et non catalysée

Dans le cas de la combinaison D-Eug + Priamine®, quel que soit le mode de préparation on observe un endotherme lié à la fusion du cyclocarbonate entre 60°C et 100°C. Là encore une différence est observée sur le thermogramme selon la présence ou non de TBD (Figure 3- 16).

Les matériaux obtenus présentent une Tg de 8°C (absence de TBD) et 23°C (présence de TBD), Figure 3- 17. L'ensemble des résultats en DSC pour les combinaisons sont présentés dans le Tableau 3- 7.

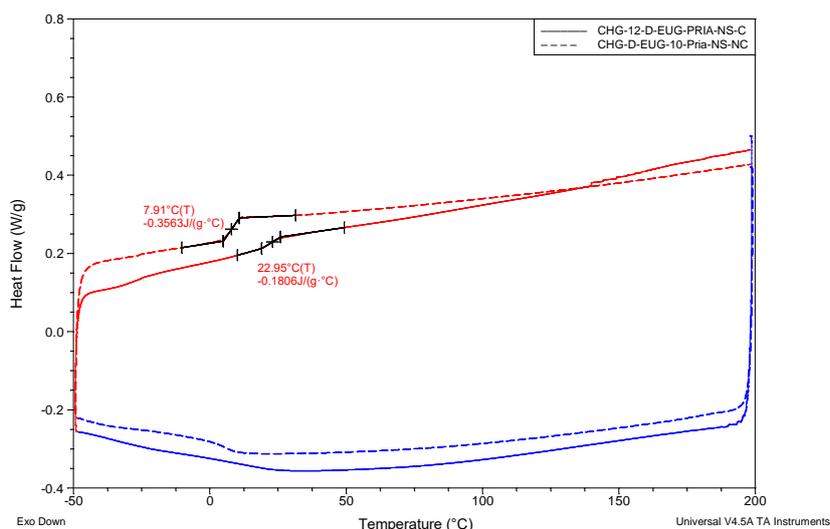


Figure 3- 17 Thermogrammes de la deuxième montée en DSC pour de combinaison D-Eug-Pri, catalysée et non catalysée

Les matériaux obtenus sont des gommages colorées et collantes.

Tableau 3- 7 Résultats en DSC et conversion en RMN pour l'aminolyse avec D-Eug

	Amine	Ref CHG	Combinaison	Tg (°C)	%Conversion en RMN
D-Eug	Priamine®	10	NC	7,9	67
		12	C	23	95
	Décanediamine	58	NC	21	71
		59	C	19,1	ND
	Hexylamine	77	NC	-10,0	ND
		79	C	-3,9	60

ND= non déterminé, car non soluble

Conclusions sur l'étude DSC

Le dicarbonate D-VME est un dicarbonate solide, peu soluble dans les solvants classiques. DMSO et NMP sont les meilleures options pour l'analyser. Il en est de même pour les matériaux obtenus qui sont peu solubles. Par ailleurs, son point de fusion élevée apparaît critique pour réaliser toute aminolyse à l'état fondu (réactions secondaires possibles en présence de TBD au dessus de 160°C). Enfin, sa structure rigide pouvait conduire à des PHU à haute Tg, mais cette dernière n'a pas pu être mise en évidence.

Le dicarbonate D-VPE est un dicarbonate solide, soluble dans les solvants classiques. Cependant, il semble réagir moins bien que le D-VME, même avec la Priamine®, alors que les fonctions cyclocarbonate sont similaires (Annexe IX).

Le dicarbonate D-Eug est un dicarbonate solide, soluble dans les solvants classiques. Il présente un point de fusion à 80°C et conduit à des matériaux élastomères solubles dans les solvants usuels quelle que soit l'amine. La réactivité de ses fonctions cyclocarbonate asymétriques n'est cependant pas distinguée.

2. Études de la polyaddition en milieu solvant

Dans cette partie le dicarbonate D-Eug a été sélectionné compte tenu des conversions élevées obtenus avec la Priamine® et la décanediamine. Ces systèmes ont été étudiés en milieu solvant en mode batch. Le monomère D-Eug a donc été produit à grande échelle à cet effet (chapitre précédent).

Installation expérimentale

Les réactions ont été effectuées dans un ballon de 50 mL, sous N₂, équipé d'un agitateur magnétique et d'un condenseur.

Les réactions ont été effectuées dans des solvants adaptés, c'est-à-dire capables de dissoudre l'ensemble des réactifs (carbonates, amines, et TBD). La réaction a été conduite à 80°C pendant plusieurs heures, puis le solvant est éliminé sous vide, et le polymère analysé. Dans le cas des solvants à eutectique profond une étape de précipitation remplace l'étape d'évaporation.

Les rendements ont été calculés par RMN 1H comme précédemment. Une conversion par IRFT a aussi été estimée en faisant le rapport des hauteurs entre les bandes carbonyle à 1850 cm⁻¹ (orange) et normalisées par rapport à la bande aliphatique à 2900 cm⁻¹ (vert). (Figure 3- 18)

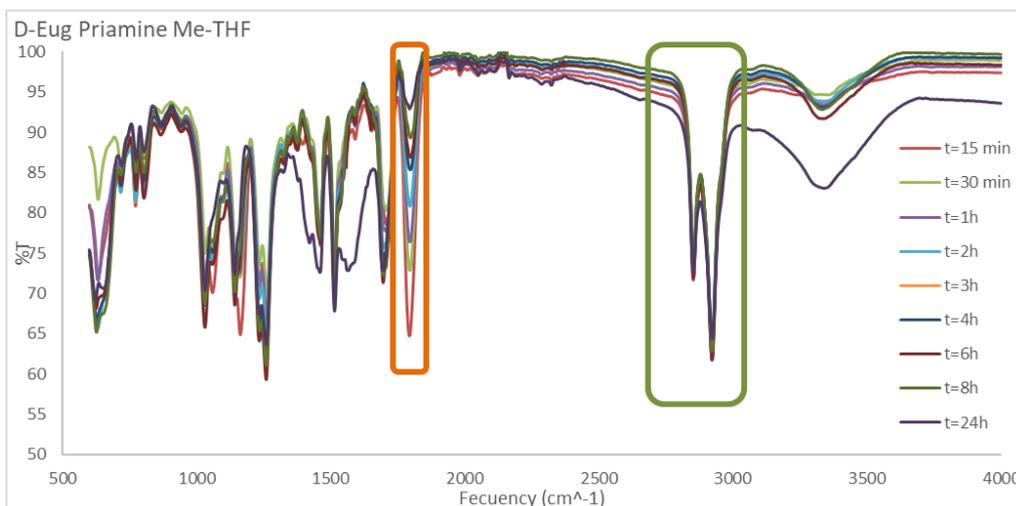


Figure 3- 18 Suivi par IRFT de la réaction D-Eug/ Priamine® à 60°C dans le Me-THF.

La conversion étant calculée comme suit (équation(3- 2)):

$$conversion = 1 - \frac{h_{t_{1850}}}{h_{0_{1850}}} * \frac{h_{0_{2800}}}{h_{t_{2800}}} \quad (3- 2)$$

II.2.1.2 Solvants à eutectiques profonds (Deep Eutectic Solvents, DES).

Le terme solvant eutectique profond, ou DES pour Deep Eutectic Solvents, a été introduit en 2003 par Abbott et al (Abbott *et al.*, 2004). Il désigne une nouvelle classe de sels fondus utilisables comme solvant dont les propriétés à façon sont obtenues à partir d'un mélange de deux composés. Ces composés interagissent par des liaisons hydrogène et présentent un point de fusion largement inférieur à ceux des composés purs utilisés, pour une composition eutectique donnée. Plus précisément un DES est formé d'un donneur et d'un accepteur de liaisons hydrogène, HBD et HBA respectivement (Q. Zhang *et al.*, 2012), (Smith *et al.*, 2014), (Florindo *et al.*, 2019), et est noté (HBD : HBA) suivi de sa composition molaire. Il existe de nombreux DES(Sopeña et al., 2016). Les deux DES utilisés dans ce travail sont à base de chlorure de choline (ChCl) en tant qu'HBA et d'imidazole ou de glycérol en tant qu'HBD (Tableau 3- 8).

Tableau 3- 8 HBA et HBD utilisés dans ce travail pour préparer les DES

Rôle	Composé	Structure	T _f (°C)	ref
HBA	Chlorure de Choline (ChCl)		302	
HBD	Glycérol		18,2	
HBD	Imidazole		90	
DES1	ChCl :imidazole 3 :7 mol :mol		56	(Zdanowicz <i>et al.</i> , 2016)
DES2	ChCl :glycérol 1 :2 mol :mol		-1	(AlOmar <i>et al.</i> , 2016)

Le mode opératoire pour la préparation des DES est présenté en Annexe VIII

Résultats expérimentaux

Les réactions D-Eug/Priamine® et D-Eug/décanediamine ont été étudiées à 80°C (ou 60°C) en présence de TBD dans différents solvants. Les résultats sont exprimés Tableau 3- 9 et Tableau 3- 10 respectivement:

Tableau 3- 9 Résultats de conversion pour la combinaison D-Eug + Priamine®

Solvants	δ (MPa) ^{0,5}	ϵ	T (°C)	t (h)	Rendement RMN (%)	Conversion FTIR (%)	\overline{M}_n^*	\overline{M}_w^*	Apparence
Chloroforme	18,8	4,7	80	48	93	92	4700	7400	Gomme jaune
Methyl THF	17,7	7,0	60	24	94	83	7900	8500	Gomme marron
			80	8	96	87	8900	9900	Gomme marron
Acétonitrile	24,8	37,5	80	24	89	ND	3700	7800	Gomme jaune

*GPC dans dichlorométhane, 25°C.

Tableau 3- 10 Résultats de conversion pour la combinaison D-Eug+Décanediamine

Solvants	δ (MPa) ^{0,5}	T (°C)	t (h)	Rendement RMN (%)	Conversion FTIR (%)	Mn ^a	Mw ^a	Apparence
Acétonitrile	24,8	80	24	88	96	3500	11700	Gomme marron
ChCl/imidazole 3:7 mol :mol	ND	80	24	96	95	3800	8400	Gomme blanche
NMP	22,96	80	24	ND	99	3600	4500	Gomme beige
ChCl/glycerol 1:2 mol :mol	28,7	80	24	ND**	ND**	ND	ND	Huile orange**

**Produit non isolable (contient le DES). ND : non déterminé. ChCl : Chlorure de Choline.
a) GPC dans NMP à chaud

D'après la littérature, les solvants protiques favoriseraient la réaction d'aminolyse, contrairement aux solvants aprotiques (Garipov *et al.*, 2003b), (Cornille, Blain, *et al.*, 2017). En effet, les solvants protiques assureraient une meilleure solvation des chaînes PHU formées et ainsi permettraient d'atteindre des conversions plus élevées par rapport à l'utilisation de solvants non protiques (Blain *et al.*, 2017).

Dans notre cas, les solvants utilisés sont aprotiques mais polaires, avec des valeurs de constante diélectrique (ϵ) importantes notamment pour l'acétonitrile, ce qui pourrait expliquer les conversions observées. Il ne nous est néanmoins pas possible de hiérarchiser les solvants dans notre cas. Notons par ailleurs, que le PHU formé précipite au cours du temps dans l'ensemble de ces solvants, ce qui pourrait être aussi la source de cette faible différenciation au niveau des conversions.

La réaction d'aminolyse des cyclocarbonates effectuée pour la première fois dans un solvant à eutectique profond (Deep Eutectic Solvent, DES), solvant protique, confirme cependant la littérature avec une conversion quasi quantitative mesurée pour le couple ChCl : imidazole 3 :7. Les liaisons hydrogènes présentes dans ces sels liquides pourraient ainsi participer à une meilleure solvation, qui se traduit par une non précipitation du PHU formé au cours de la réaction. Dans le cas du couple ChCl : glycerol 1 :2, les tentatives de précipitation sont restées sans succès, empêchant toute analyse ultérieure.

Cependant notons que les masses molaires obtenues sont toutes comprises dans une gamme restreinte entre 7000 et 12000 en équivalent PS. Les résultats en TGA et DSC pour les différents réactions en milieu solvant sont montrés dans Tableau 3- 11 et Figure 3- 19.

Tableau 3- 11 Résultats de stabilité thermique des produits faits en milieu solvant

	Solvants	Tdeg5% (°C)	Tdeg _{max} (°C)	Tg (°C)
Priamine®	Chloroforme	168	461	11,2
	Methyl THF	118	453	12,0
	Acétonitrile	253	454	-10,0
Décanediamine	NMP	245	303	30
	ChCl/imidazole 3:7 mol :mol	234	291	7,0
	Acétonitrile	189	266	8,0

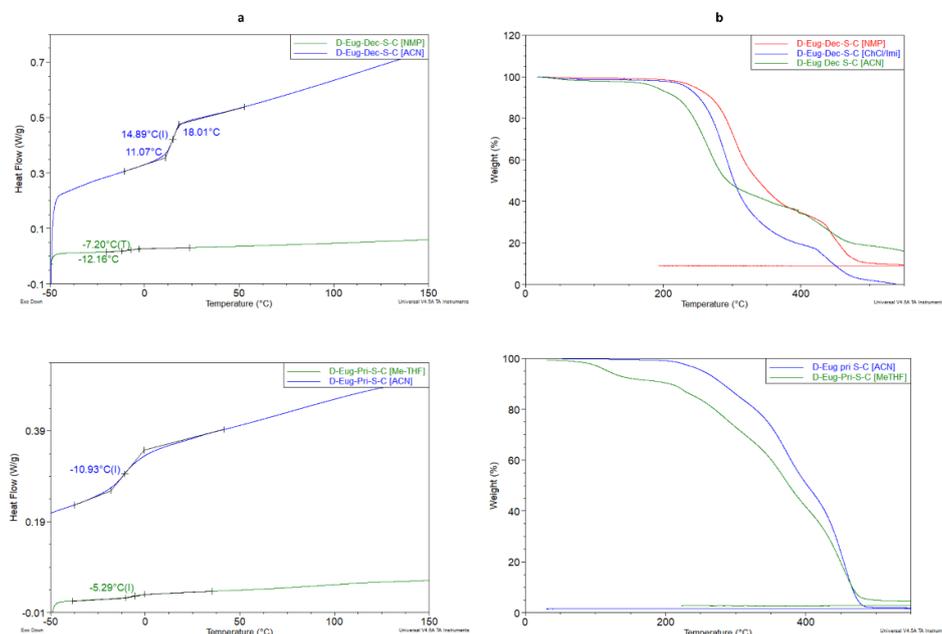


Figure 3- 19 DSC (2ème montée) et TGA des polymères linéaires synthétisés en milieu solvant

Suivi cinétique

Le methyl THF, solvant vert obtenu à partir de sucre (Khoo *et al.*, 2015), (Figure 3- 20) a été utilisé dans l'étude cinétique de l'aminolyse.

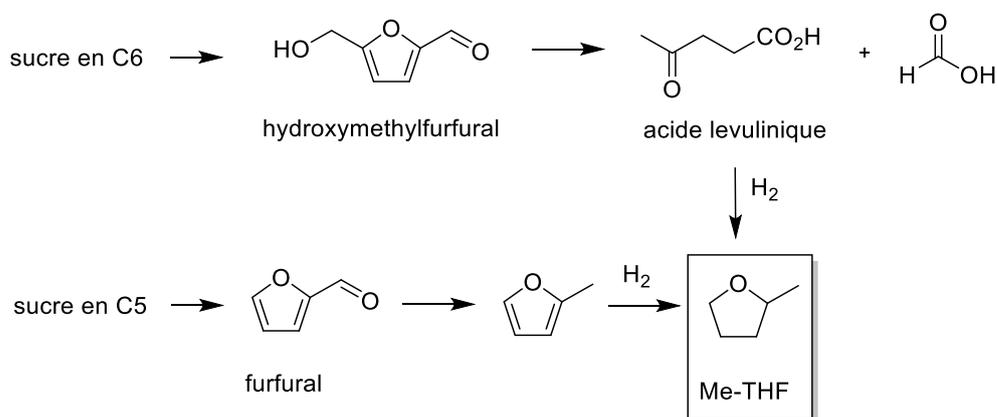


Figure 3- 20 Synthèse du Me-THF à partir de sucres

Le suivi cinétique de la réaction, D-Eug + Priamine® à 60°C et 80°C a été analysé par RMN ¹H et par IRFT. L'ensemble des résultats sont présentés Tableau 3- 12, Figure 3- 21 et Figure 3- 22

Tableau 3- 12 Suivi cinétique par RMN, GPC et FTIR pour combinaison D-Eug + Priamine® dans le méthyl-THF

T (°C)	t (h)	Mp	\overline{M}_n	\overline{M}_w	D	% Conversion RMN	% Conversion FTIR
60	0	897	1102	1362	1.24	0	0
	0.5	5565	7397	7936	1.07	35	25
	2	5663	7260	7750	1.07	4	57
	8	8938	7896	8514	1.08	70	73
	24	9588	7669	9353	1.17	75	83
80	0	3526	3813	4963	1.30	0	0

	0.5	5468	6823	7248	1.06	68	66
	2	8782	7479	8040	1.08	71	78
	4	9421	8398	9233	1.10	78	80
	8	9930	8919	9974	1.12	85	87

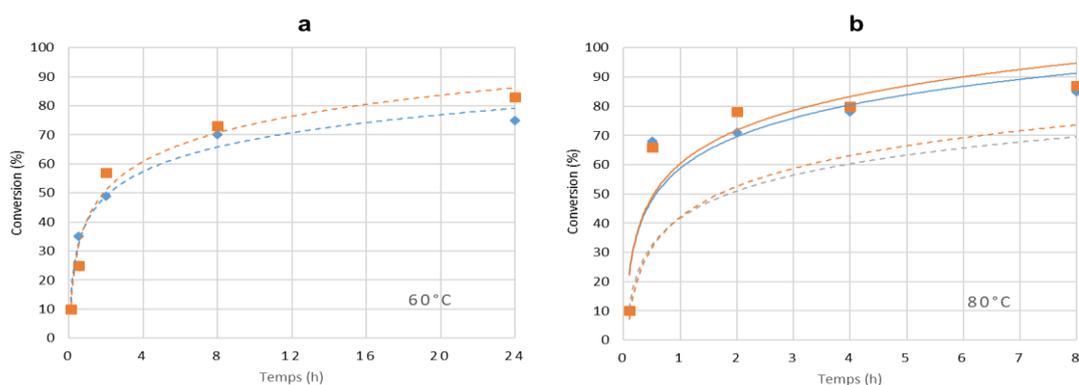


Figure 3- 21 Conversion FTIR pour la réaction D-Eug-Pri en Me-THF à 60°C et à 80°C

Réaction D-Eug/Priamine® dans Me-THF à la stœchiométrie. Conversion en fonction du temps à 60°C et 80°C

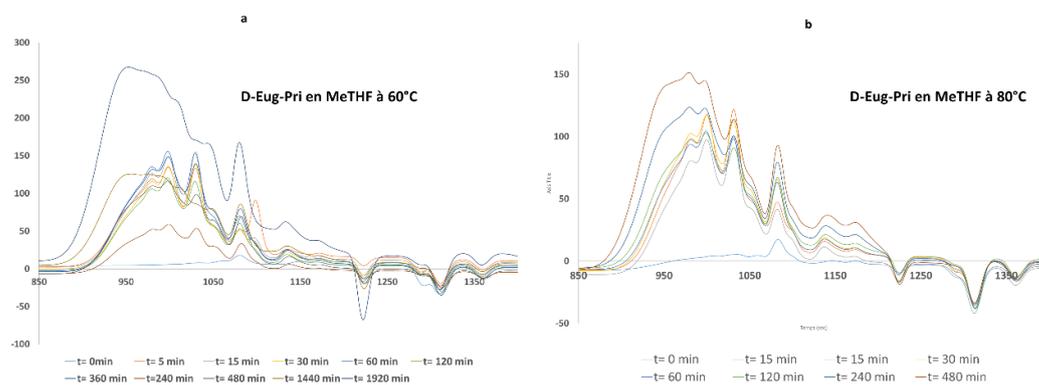


Figure 3- 22 Chromatogramme GPC en fonction du temps à 60°C et à 80°C dans le Me-THF

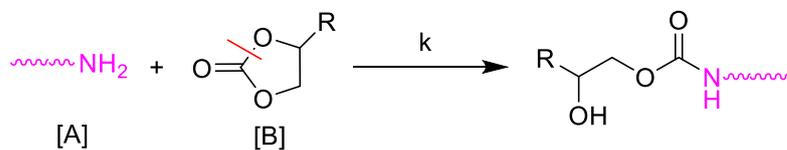


Figure 3- 23 Représentation de la réaction carbonate cyclique et amine

Dans des conditions stœchiométriques, la disparition des fonctions au cours du temps peut s'écrire (équation (3- 3):

$$\frac{-d[A]}{dt} = k \cdot [A] \cdot [B] = k \cdot [A] \cdot [A] \quad (3- 3)$$

L'intégration conduit à l'équation (3- 4) :

$$\frac{1}{[A]_t} - \frac{1}{[A]_0} = k \cdot t \quad (3- 4)$$

Soit

$$\frac{[A]_0}{[A]_t} = [A]_0 \cdot k \cdot t + 1 \quad (3- 5)$$

Par ailleurs, sachant que dans des conditions stœchiométriques $\bar{x}_n = \frac{1}{1-p}$, il est aisé de montrer que dans ces conditions, \bar{x}_n (et donc $\bar{M}_n = \bar{x}_n \cdot M_0$) est proportionnel au temps de réaction (t) :

$$\bar{x}_n = \frac{[A]_0}{[A]_t} = \frac{1}{1-p} = [A]_0 \cdot k \cdot t + 1 \quad (3- 6)$$

Cependant, alors que l'on attend une droite pour $\frac{1}{1-p} = f(t)$ on observe un autre comportement (Figure 3- 23). Ceci a déjà été remarqué dans la littérature (Cornille, Blain, *et al.*, 2017) et est attribué à la limitation des longueurs de chaînes observée pour cette réaction d'aminolyse (Besse *et al.*, 2015)

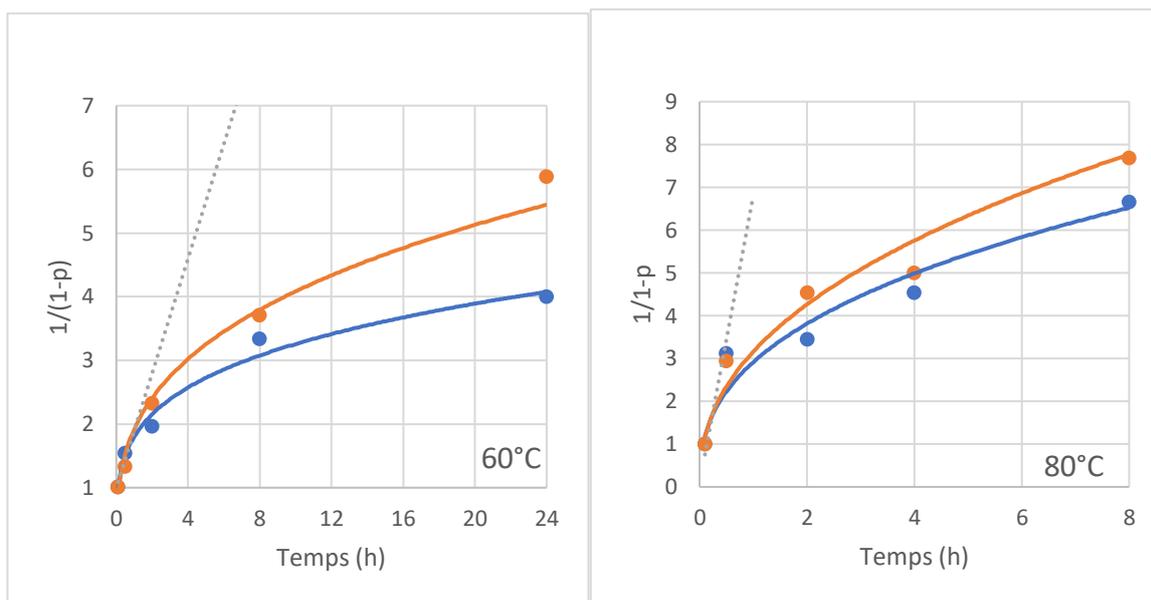


Figure 3- 24 $\frac{1}{1-p} = f(t)$ à 60°C et 80°C suivi par IRFT (rouge) et RMN 1H (bleu)

En effet, la réaction d'aminolyse génère des groupements OH à proximité de la fonction uréthane tout au long de la chaîne (Figure 3- 23). Ces groupements OH sont capables d'établir des liaisons hydrogène intra et inter-chaines limitant la propagation de la réaction¹.

Par ailleurs, la précipitation du PHU dans le milieu au cours de la réaction est un facteur limitant supplémentaire dans l'obtention de forte masses molaires (Figure 3- 24).

3. Etude de systèmes réticulés

Bien qu'intéressant les matériaux linéaires possèdent des propriétés limitées (très souples, collants à température ambiante). Il a donc été envisagé d'étudier un premier thermodurcissable issu du D-Eug et de la tris(2-aminoéthyl)amine ou TAEA (Figure 3- 25).

Caractérisation des matériaux réticulés

Le Tableau 3- 13 résume les caractéristiques physiques des films synthétisés.

Tableau 3- 13 Caractéristiques phisiques des films synthétisés

Combinaison	proportion	Couleur	Flexibilité	Apparence
D-Eug-TAEA	3/2	Marron	Rigide	Homogène
D-Eug-DEC-TAEA	2,5/1/1	Orange	Rigide	Homogène

Les matériaux sont rigides et cassants. Cependant, nous notons une évolution au cours du temps des propriétés des matériaux. En effet, après une semaine à l'air libre leur flexibilité augmente passant de rigide à relativement souple. Nous avons attribué ce phénomène à une plastification par l'eau, qui vient interagir avec les fonctions hydroxyles présentes sur le squelette.

Une analyse en TGA vient confirmer cette hypothèse, avec une différence de perte de masse de l'ordre de 10% entre un échantillon séché une nuit à 100°C, et un échantillon stocké sous paillasse à température ambiante (Figure 3- 27)

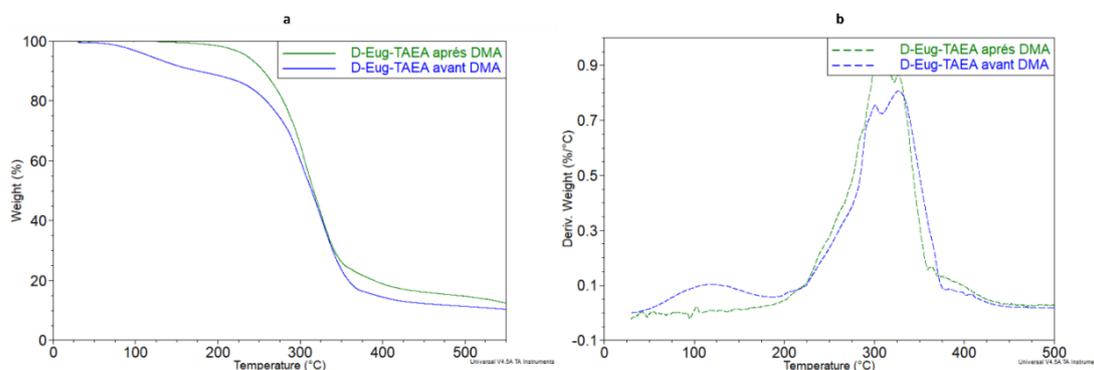


Figure 3- 27 TGA du D-Eug/TAEA avant et après séchage à 100°C

Taux de gonflement

Le gonflement des matériaux a été effectué dans le Me-THF à température ambiante. Le taux de gonflement et le taux d'extraction ont été calculés comme suit (équations (3- 7) et (3- 8) :

$$G = \frac{m_g - m_s}{m_s} * 100 \quad (3- 7)$$

$$Ext = \frac{m_0 - m_s}{m_s} * 100 \quad (3- 8)$$

avec m_0 : masse initiale, m_G : masse après gonflement, m_s : masse séchée.

Le taux d'extraction a aussi été estimé par TGA par analyse de l'échantillon gonflé.

Les résultats sont présentés Tableau 3- 14.

Tableau 3- 14 Résultat de taux de gonflement et d'extraction pour les systèmes réticulés.

Film	Proportions molaires	G (%)	Ext. (%)	Ext.TGA (%)
D-Eug-TAEA_100°C	3/2	1,0	1,6	0
D-Eug-TAEA	3/2	9,7	11,0	10,9
D-Eug-Dec-TAEA_100°C	2,5/1/1	7,9	7,8	4,2

Propriétés thermiques

L'analyse DSC des films sec et séchés est présenté ci-après et confirme l'effet plastifiant de l'eau avec un ΔT_g de 50°C (Figure 3- 28)

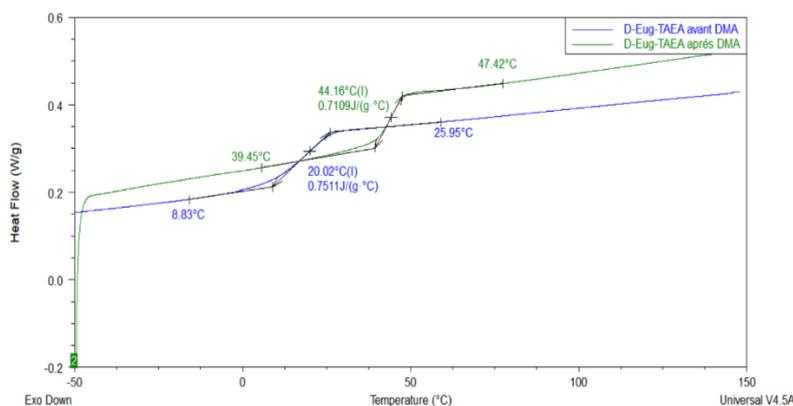


Figure 3- 28 DSC avant et après séchage du D-Eug-TAEA

De même l'analyse DMA montre que la transition alpha est observée à 80°C pour l'échantillon séché, et est plus basse et plus large pour un échantillon laissé à l'air 24h. Figure 3- 29

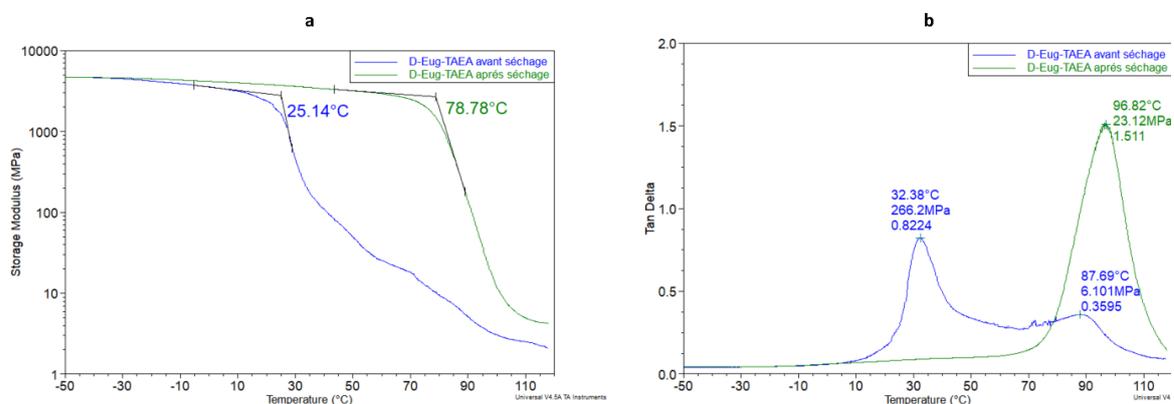


Figure 3- 29 DMA avant (en bleu) et après (en vert) séchage du D-Eug-TAEA. Montrant le module de perte (a) et la Tan delta (b)

Enfin, dans l'objectif de moduler les propriétés thermiques nous avons fait varier le taux de décanediamine dans le thermodurcissable et analysé les propriétés des films obtenus.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3- 15 et les analyses données en Annexe X.

Tableau 3- 15 Compilation des résultats calorimétriques après taux de gonflement pour les combinaisons réticulées

Proportion DEC/TAEA	Tg (DMA)	Tg (DSC)	Tdeg 5%	Tdeg max	%G	%Ext
0/1	96	44,1	230	300	1,0	1,6
1/1	67	49	230	304	7,9	7,8
3/1	43	35	233	304	14	4
9/1	46	32	233	306	23*	ND*

* Se délite en morceau

III.3. Conclusions

La réactivité des carbonates cycliques avec des amines différentes (Priamine®, décanediamine, hexanediamine) a été estimée par DSC.

Le carbonate asymétrique d'eugénole (D-Eug), dont le point de fusion est de 80°C, étant le plus prometteur il a été produit à grande échelle et engagé dans des polyadditions en solution à 80°C, dans différents solvants et de manière plus originale dans un solvant à eutectique profond (DES).

Les PHUs obtenus, avec de bons rendements quel que soit le solvant, présentent des masses molaires faibles, inférieures à 12 000 et sont 100% biosourcés. Ils se présentent sous forme de gommes légèrement tackantes avec des $T_g < 25^\circ\text{C}$.

Le D-Eug a ensuite été mis en réaction avec la TAEA afin d'obtenir des matériaux réticulés. Ces derniers sont rigides et cassants, avec une transition mécanique $T_\alpha = 96^\circ\text{C}$. Cependant, laissé à l'air libre, une plastification est observée faisant chuter $T_\alpha = 32^\circ\text{C}$.

Enfin, l'utilisation d'un mélange décanediamine/ TAEA, à différentes proportions, permet de moduler les propriétés des films obtenus avec des $43^\circ\text{C} < T_\alpha < 96^\circ\text{C}$.

Les taux de gonflement analysés dans le THF après une nuit sont compris entre 1 et 14% pour les systèmes D-Eug/TAEA/décanediamine, pour des taux d'extraction inférieurs à 10% dans l'ensemble des cas, traduisant une réticulation effective.

Le dicarbonate d'eugénole est donc un nouveau candidat d'intérêt dans l'obtention de PHUs 100% biosourcés.

Conclusion Générale

Cette étude a consisté en la valorisation chimique du dioxyde de carbone via la synthèse de carbonates cycliques en vue de la synthèse de polyuréthanes sans isocyanates, spécifiquement à partir de molécules aromatiques dérivées de la lignine, polymère naturel qui a l'avantage d'offrir une plateforme variée de composés aromatiques, appréciés et utiles dans l'industrie. L'objectif de cette thèse est de valoriser chimiquement le CO₂ pour la synthèse de polymères d'origine naturelle, à cœur aromatique, avec la particularité d'avoir un contenu en dioxyde de carbone séquestré dans le matériau final.

Grâce aux efforts déployés au Laboratoire COBRA, il a été possible de déterminer les meilleures conditions de carbonatation pour la synthèse de trois monomères résultant de la cycloaddition du dioxyde de carbone aux substrats respectifs préalablement fonctionnalisés en époxyde.

Parmi les trois carbonates cycliques, le dicarbonate d'eugénol s'est avéré le plus prometteur, permettant l'identification de modèles simples pour la conversion des différentes combinaisons d'amines et de carbonates. Il a ensuite été défini que ce carbonate est le plus approprié pour travailler en grandes quantités.

La mise à l'échelle du procédé a été réalisée pour les différentes étapes afin de trouver le précurseur du monomère que nous appelons Eugenol epoxy (E-Eug). Il a été possible d'analyser deux voies de synthèse et d'identifier les rendements associés à chaque étape, la cycloaddition du dioxyde de carbone étant une étape très réussie avec de très bons rendements (>95%), en particulier lors de l'utilisation de cocatalyseurs. Cependant, cela n'a pas été sans inconvénients, en raison de la formation de produits secondaires qui n'ont pas pu être identifiés in situ à l'époque.

Enfin, le dicarbonate cyclique d'eugénol a été utilisé pour la synthèse de matériaux linéaires et réticulés, en fonction de leur compatibilité avec les amines. Les matériaux synthétisés sont stables au-dessus de 200°C, l'eugénol dicarbonate est un nouveau candidat prometteur pour la synthèse de matériaux biosourcés.

Perspectives

La poursuite de cette étude ouvre plusieurs perspectives.

Le dicarbonate d'eugénol étant un composé totalement biosourcé, il est intéressant d'approfondir le processus de transfert de masse et la modélisation cinétique, notamment dans l'étape de carbonatation, qui pourrait être comparable aux travaux déjà réalisés par notre équipe et s'appliquer à différents types de substrats à coeur aromatique.

La conception du processus d'un point de vue environnemental peut être étudiée plus en profondeur, pour laquelle il serait utile de réaliser un bilan carbone par étapes. Cet aspect est bénéfique à long terme car il servira à construire un modèle pour les réactions de fixation du dioxyde de carbone à des molécules similaires.

La proportion du catalyseur peut être analysé pour étudier son effet sur la solubilité du CO₂ dans le mélange époxyde-catalyseur. Sa recyclabilité peut être testée, afin de comprendre s'il existe une possibilité de réactions parasites ou si elle favorise son utilisation dans de nouvelles réactions de carbonatation. Afin de pouvoir modéliser un système catalytique efficace, la dégradation du catalyseur peut être étudiée en fonction d'autres facteurs de l'étape de carbonatation, tels que la température, la pression et l'agitation.

L'utilisation d'instruments de mesure de la réaction in situ, telles que les sondes Raman, peut être recommandée pour enregistrer les éventuels phénomènes de dégradation et la formation de sous-produits, afin de mieux comprendre le mécanisme de réaction pour les différentes étapes du processus et d'optimiser l'ensemble du processus.

Un détail important est la conception du processus à l'échelle industrielle. Jusqu'à présent, les réactions ont été effectuées en réacteurs batch, mais pour développer le processus, des études dans des réacteurs continus seraient nécessaires.

Bibliographie

1. 9th Commission for Sustainable Development. (2001, avril 30). SUMMARY OF THE NINTH SESSION OF THE COMMISSION ON SUSTAINABLE DEVELOPMENT. *E International Institute for Sustainable Development*. <http://www.iisd.ca/csd/csd9/>
2. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts. *Chemistry - A European Journal*, *10*(15), 3769-3774. <https://doi.org/10.1002/chem.200400127>
3. Abdelkafi, H., Evanno, L., Deville, A., Dubost, L., & Nay, B. (2013). Reactivity of cyclohexene epoxides toward intramolecular acid-catalyzed cyclizations for the synthesis of naturally occurring cage architectures. *Comptes Rendus Chimie*, *16*(4), 304-310. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.09.007>
4. ADEME. (2010). *Panorama des voies de valorisation du CO₂*.
5. Ainsworth, E. A., & Long, S. P. (2005). What have we learned from 15 years of free-air CO₂ enrichment (FACE)? A meta-analytic review of the responses of photosynthesis, canopy properties and plant production to rising CO₂. *New Phytologist*, *165*(2), 351-372. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2004.01224.x>
6. Alemán, J., & Cabrera, S. (2009). Nuevos horizontes en aminocatálisis asimétrica. *An. Quím.*, *105*(3), 189-197. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3094219>
7. AlOmar, M. K., Hayyan, M., Alsaadi, M. A., Akib, S., Hayyan, A., & Hashim, M. A. (2016). Glycerol-based deep eutectic solvents: Physical properties. *Journal of Molecular Liquids*, *215*, 98-103. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.11.032>
8. Anderson, J. R., Argyropoulos, J. N., Bhattacharjee, D, Foley, P, Spilman, G. E., & Zhang, H. (s. d.). *Ambient temperature curable isocyanate-free compositions for preparing crosslinked polyurethanes*. (Brevet No. 8,653,174). <https://patentimages.storage.googleapis.com/9a/8d/13/4d56b9bcdcc46f/US8653174.pdf>

9. Aouf, C., Nouailhas, H., Fache, M., Caillol, S., Boutevin, B., & Fulcrand, H. (2013). Multi-functionalization of gallic acid. Synthesis of a novel bio-based epoxy resin. *European Polymer Journal*, 49(6), 1185-1195. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.11.025>
10. Artz, J., Müller, T. E., Thenert, K., Kleinekorte, J., Meys, R., Sternberg, A., Bardow, A., & Leitner, W. (2018). Sustainable Conversion of Carbon Dioxide : An Integrated Review of Catalysis and Life Cycle Assessment. *Chemical Reviews*, 118(2), 434-504. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00435>
11. Azzouz, R., Contreras Moreno, V., Herasme-Grullon, C., Levacher, V., Estel, L., Ledoux, A., Derrouiche, S., Marsais, F., & Bischoff, L. (2020). Efficient Conversion of Epoxides into Carbonates with CO₂ and a Single Organocatalyst : Laboratory and Kilogram-Scale Experiments. *Synlett*, 31(02), 183-188. <https://doi.org/10.1055/s-0039-1691405>
12. Besse, V., Camara, F., Méchin, F., Fleury, E., Caillol, S., Pascual, J.-P., & Boutevin, B. (2015). How to explain low molar masses in PolyHydroxyUrethanes (PHUs). *European Polymer Journal*, 71, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.07.020>
13. Blain, M., Cornille, A., Boutevin, B., Auvergne, R., Benazet, D., Andrioletti, B., & Caillol, S. (2017). Hydrogen bonds prevent obtaining high molar mass PHUs. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(45), 44958. <https://doi.org/10.1002/app.44958>
14. Bondarenko, G. N., Dvurechenskaya, E. G., Ganina, O. G., Alonso, F., & Beletskaya, I. P. (2019a). Solvent-free synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by reusable alumina-supported zinc dichloride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 380-390. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.024>
15. Bondarenko, G. N., Dvurechenskaya, E. G., Ganina, O. G., Alonso, F., & Beletskaya, I. P. (2019b). Solvent-free synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides catalyzed by reusable alumina-supported zinc dichloride. *Applied Catalysis B: Environmental*, 254, 380-390. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.024>

16. Brege, A., Grignard, B., Méreau, R., Detrembleur, C., Jerome, C., & Tassaing, T. (2022). En Route to CO₂-Based (a)Cyclic Carbonates and Polycarbonates from Alcohols Substrates by Direct and Indirect Approaches. *Catalysts*, *12*(2), 124. <https://doi.org/10.3390/catal12020124>
17. Buch, A., Rakib, M., & Stambouli, M. (2008). *Transfert de matière—Cinétique du transfert de matière entre deux phases*. 24.
18. Caillol, S. (2018). *La vanilline : Intermédiaire clé de la lignine à la synthèse de polymères biosourcés*. 24.
19. Canadell, Joseph, Monteiro, Pedro, Costa, Marcos, Cotrim da Cunha, Leticia, Cox, Peter, Eliseev, Alexey, Henson, Stephanie, Ishii, Masao, Jaccard, Samuel, Kove, Charles, Lohila, Annalea, Patra, Prabir, Piao, Shilong, Rogelj, Joeri, Syampungani, Stephen, Zaehle, Sönke, & Zickfeld, Kirsten. (s. d.). Chapter 5 : Global Carbon and Other Biogeochemical Cycles and Feedbacks. *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, *5*, 144. <https://doi.org/doi:10.1017/9781009157896.007>
20. Carothers, W. H., Dorough, G. L., & Natta, F. J. V. (1932). STUDIES OF POLYMERIZATION AND RING FORMATION. X. THE REVERSIBLE POLYMERIZATION OF SIX-MEMBERED CYCLIC ESTERS. *Journal of the American Chemical Society*, *54*(2), 761-772. <https://doi.org/10.1021/ja01341a046>
21. Carré, C., Zoccheddu, H., Delalande, S., Pichon, P., & Avérous, L. (2016). Synthesis and characterization of advanced biobased thermoplastic nonisocyanate polyurethanes, with controlled aromatic-aliphatic architectures. *European Polymer Journal*, *84*, 759-769. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.030>
22. Clayden, J., Greeves, N., & Warren, S. G. (2012). *Organic chemistry* (2nd ed). Oxford University Press.

-
23. Collins, M. N., Nechifor, M., Tanasă, F., Zănoagă, M., McLoughlin, A., Stróżyk, M. A., Culebras, M., & Teacă, C.-A. (2019). Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications – A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, *131*, 828-849. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.069>
24. Contreras Moreno, V., Ledoux, A., Estel, L., Derrouiche, S., & Denieul, M.-P. (2017). Valorisation of CO₂ with epoxides : Influence of gas/liquid mass transfer on reaction kinetics. *Chemical Engineering Science*, *170*, 77-90. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.050>
25. Cornille, A., Auvergne, R., Figovsky, O., Boutevin, B., & Caillol, S. (2017). A perspective approach to sustainable routes for non-isocyanate polyurethanes. *European Polymer Journal*, *87*, 535-552. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.11.027>
26. Cornille, A., Blain, M., Auvergne, R., Andrioletti, B., Boutevin, B., & Caillol, S. (2017). A study of cyclic carbonate aminolysis at room temperature : Effect of cyclic carbonate structures and solvents on polyhydroxyurethane synthesis. *Polymer Chemistry*, *8*(3), 592-604. <https://doi.org/10.1039/C6PY01854H>
27. Diakoumakos, C. D., & Kotzev, D. L. (2004). Non-Isocyanate-Based Polyurethanes Derived upon the Reaction of Amines with Cyclocarbonate Resins. *Macromolecular Symposia*, *216*(1), 37-46. <https://doi.org/10.1002/masy.200451205>
28. Dros, A. B., Larue, O., Reimond, A., De Campo, F., & Pera-Titus, M. (2015). Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- vs. bio-based routes : An economic and life cycle assessment comparative study. *Green Chemistry*, *17*(10), 4760-4772. <https://doi.org/10.1039/C5GC01549A>
29. Eyring, Veronica & Nathan P. Gillett. (s. d.). Chapter 3 : Human Influence on the Climate System. *Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Pp. 423–552*, 130. <https://doi.org/10.1017/9781009157896.005>.

30. Flórez Montes, C., & Rojas González, A. F. (2019). Aprovechamiento potencial de residuos de la agroindustria caldense según su composición estructural. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 14(2), 143-151. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3411>
31. Florindo, C., Branco, L. C., & Marrucho, I. M. (2019). Quest for Green-Solvent Design : From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents. *ChemSusChem*, 12(8), 1549-1559. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900147>
32. Friedlingstein, P., O'Sullivan, M., Jones, M. W., Andrew, R. M., Gregor, L., Hauck, J., Le Quéré, C., Luijkx, I. T., Olsen, A., Peters, G. P., Peters, W., Pongratz, J., Schwingshackl, C., Sitch, S., Canadell, J. G., Ciais, P., Jackson, R. B., Alin, S. R., Alkama, R., ... Zheng, B. (2022). Global Carbon Budget 2022. *Earth System Science Data*, 14(11), 4811-4900. <https://doi.org/10.5194/essd-14-4811-2022>
33. Froidevaux, V., Negrell, C., Caillol, S., Pascault, J.-P., & Boutevin, B. (2016). Biobased Amines : From Synthesis to Polymers; Present and Future. *Chemical Reviews*, 116(22), 14181-14224. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00486>
34. Gabriele, B., Mancuso, R., Salerno, G., Veltri, L., Costa, M., & Dibenedetto, A. (2011). A General and Expedient Synthesis of 5- and 6-Membered Cyclic Carbonates by Palladium-Catalyzed Oxidative Carbonylation of 1,2- and 1,3-Diols. *ChemSusChem*, 4(12), 1778-1786. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100250>
35. Garipov, R. M., Sysoev, V. A., Mikheev, V. V., Zagidullin, A. I., Deberdeev, R. Ya., Irzhak, V. I., & Berlin, Al. Al. (2003a). Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Doklady Physical Chemistry*, 393(1-3), 289-292. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000003463.07883.c9>
36. Garipov, R. M., Sysoev, V. A., Mikheev, V. V., Zagidullin, A. I., Deberdeev, R. Ya., Irzhak, V. I., & Berlin, Al. Al. (2003b). Reactivity of Cyclocarbonate Groups in Modified Epoxy–Amine Compositions. *Doklady Physical Chemistry*, 393(1-3), 289-292. <https://doi.org/10.1023/B:DOPC.0000003463.07883.c9>

-
37. Gennen, S., Grignard, B., Tassaing, T., Jérôme, C., & Detrembleur, C. (2017). CO₂-Sourced α -Alkylidene Cyclic Carbonates : A Step Forward in the Quest for Functional Regioregular Poly(urethane)s and Poly(carbonate)s. *Angewandte Chemie International Edition*, 56(35), 10394-10398. <https://doi.org/10.1002/anie.201704467>
38. Ghasemlou, M., Daver, F., Ivanova, E. P., & Adhikari, B. (2019). Bio-based routes to synthesize cyclic carbonates and polyamines precursors of non-isocyanate polyurethanes : A review. *European Polymer Journal*, 118, 668-684. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.06.032>
39. He, Y., Goel, V., Keul, H., & Möller, M. (2010). Synthesis, Characterization, and Selectivity of Bifunctional Couplers : Synthesis, Characterization, and Selectivity *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(22), 2366-2381. <https://doi.org/10.1002/macp.201000340>
40. Hernández, J. G., & Juaristi, E. (2012). Recent efforts directed to the development of more sustainable asymmetric organocatalysis. *Chemical Communications*, 48(44), 5396. <https://doi.org/10.1039/c2cc30951c>
41. Hu, J., Ma, J., Zhu, Q., Qian, Q., Han, H., Mei, Q., & Han, B. (2016). Zinc(II)-catalyzed reactions of carbon dioxide and propargylic alcohols to carbonates at room temperature. *Green Chemistry*, 18(2), 382-385. <https://doi.org/10.1039/C5GC01870F>
42. Ihata, O., Kayaki, Y., & Ikariya, T. (2004). Synthesis of Thermoresponsive Polyurethane from 2-Methylaziridine and Supercritical Carbon Dioxide. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(6), 717-719. <https://doi.org/10.1002/anie.200352215>
43. IISD. (2001). *Earth Negotiation Bulletin*. International Institute for Sustainable Development. www.iisd.ca/csd/csd9/
44. International Energy Agency. (2023). *CO₂ Emissions in 2022* (1; Global Energy Transitions Stocktake, p. 19). International Energy Agency. www.iea.org
45. International Energy Agency. (2020). *CCUS in clean energy transitions* (p. 174).

46. *IPCC_AR6_WGIII_FinalDraft_Chapter01.pdf*. (s. d.).
47. Jouzel, J., Masson-Delmotte, V., Cattani, O., Dreyfus, G., Falourd, S., Hoffmann, G., Minster, B., Nouet, J., Barnola, J. M., Chappellaz, J., Fischer, H., Gallet, J. C., Johnsen, S., Leuenberger, M., Loulergue, L., Luethi, D., Oerter, H., Parrenin, F., Raisbeck, G., ... Wolff, E. W. (2007). Orbital and Millennial Antarctic Climate Variability over the Past 800,000 Years. *Science*, 317(5839), 793-796. <https://doi.org/10.1126/science.1141038>
48. Kébir, N., Benoit, M., & Burel, F. (2018). Elaboration of AA-BB and AB-type Non-Isocyanate Polyurethanes (NIPUs) using a cross metathesis polymerization between methyl carbamate and methyl carbonate groups. *European Polymer Journal*, 107, 155-163. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.07.045>
49. Kébir, N., Nouigues, S., Moranne, P., & Burel, F. (2017). Nonisocyanate thermoplastic polyurethane elastomers based on poly(ethylene glycol) prepared through the transurethanization approach. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(45), 44991. <https://doi.org/10.1002/app.44991>
50. Khatoon, H., Iqbal, S., Irfan, M., Darda, A., & Rawat, N. K. (2021). A review on the production, properties and applications of non-isocyanate polyurethane: A greener perspective. *Progress in Organic Coatings*, 154, 106124. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106124>
51. Khoo, H. H., Wong, L. L., Tan, J., Isoni, V., & Sharratt, P. (2015). Synthesis of 2-methyl tetrahydrofuran from various lignocellulosic feedstocks: Sustainability assessment via LCA. *Resources, Conservation and Recycling*, 95, 174-182. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.12.013>
52. Kumar, A., Anushree, Kumar, J., & Bhaskar, T. (2020a). Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 235-271. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>

53. Kumar, A., Anushree, Kumar, J., & Bhaskar, T. (2020b). Utilization of lignin : A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute*, 93(1), 235-271. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2019.03.005>
54. Lamarzelle, O., Durand, P.-L., Wirotius, A.-L., Chollet, G., Grau, E., & Cramail, H. (2016). Activated lipidic cyclic carbonates for non-isocyanate polyurethane synthesis. *Polymer Chemistry*, 7(7), 1439-1451. <https://doi.org/10.1039/C5PY01964H>
55. Laurichesse, S., & Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins : Towards biobased polymers. *Progress in Polymer Science*, 39(7), 1266-1290. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>
56. Liu, Q., Wu, L., Jackstell, R., & Beller, M. (2015). Using carbon dioxide as a building block in organic synthesis. *Nature Communications*, 6(1), 5933. <https://doi.org/10.1038/ncomms6933>
57. Lukato, S., Kasozi, G. N., Naziriwo, B., & Tebandeke, E. (2021). Glycerol carbonylation with CO₂ to form glycerol carbonate : A review of recent developments and challenges. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100199. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100199>
58. Lüthi, D., Le Floch, M., Bereiter, B., Blunier, T., Barnola, J.-M., Siegenthaler, U., Raynaud, D., Jouzel, J., Fischer, H., Kawamura, K., & Stocker, T. F. (2008). High-resolution carbon dioxide concentration record 650,000–800,000 years before present. *Nature*, 453(7193), 379-382. <https://doi.org/10.1038/nature06949>
59. Lv, J., Huang, L., Ning, J., Tian, C., Liu, Q., Zeng, F., Kong, W., & Cai, X. (2022). A high dielectric constant copolyamide based on high dipole density. *Journal of Polymer Research*, 29(3), 106. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02877-4>
60. Ma, S., Wei, J., Jia, Z., Yu, T., Yuan, W., Li, Q., Wang, S., You, S., Liu, R., & Zhu, J. (2019). Readily recyclable, high-performance thermosetting materials based on a lignin-derived spiro diacetal trigger. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(3), 1233-1243. <https://doi.org/10.1039/C8TA07140C>

-
61. Maisonneuve, L., Lamarzelle, O., Rix, E., Grau, E., & Cramail, H. (2015). Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s. *Chemical Reviews*, *115*(22), 12407-12439. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00355>
62. Malik, M., & Kaur, R. (2018). Influence of aliphatic and aromatic isocyanates on the properties of poly(ether ester) polyol based PU adhesive system. *Polymer Engineering & Science*, *58*(1), 112-117. <https://doi.org/10.1002/pen.24537>
63. More, A. S., Gadenne, B., Alfos, C., & Cramail, H. (2012). AB type polyaddition route to thermoplastic polyurethanes from fatty acid derivatives. *Polymer Chemistry*, *3*(6), 1594. <https://doi.org/10.1039/c2py20123b>
64. Nanclares, J., Petrović, Z. S., Javni, I., Ionescu, M., & Jaramillo, F. (2015). Segmented polyurethane elastomers by nonisocyanate route. *Journal of Applied Polymer Science*, *132*(36), n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.42492>
65. Neffgen, S., Keul, H., & Höcker, H. (1997). Cationic Ring-Opening Polymerization of Trimethylene Urethane : A Mechanistic Study. *Macromolecules*, *30*(5), 1289-1297. <https://doi.org/10.1021/ma9610774>
66. *Net Zero by 2050—A Roadmap for the Global Energy Sector*. (s. d.). 224.
67. Neumann, C. N. D., Bulach, W. D., Rehahn, M., & Klein, R. (2011). Water-Free Synthesis of Polyurethane Foams Using Highly Reactive Diisocyanates Derived from 5-Hydroxymethylfurfural : Water-Free Synthesis of Polyurethane Foams Using Highly Reactive *Macromolecular Rapid Communications*, *32*(17), 1373-1378. <https://doi.org/10.1002/marc.201100205>
68. North, M., Pasquale, R., & Young, C. (2010). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO₂. *Green Chemistry*, *12*(9), 1514. <https://doi.org/10.1039/c0gc00065e>
69. Ochiai, B., Koda, K., & Endo, T. (2012). Branched cationic polyurethane prepared by polyaddition of chloromethylated five-membered cyclic carbonate and diethylenetriamine in molten salts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *50*(1), 47-51. <https://doi.org/10.1002/pola.24969>

-
70. Ochiai, B., Matsuki, M., Miyagawa, T., Nagai, D., & Endo, T. (2005). Kinetic and computational studies on aminolysis of bicyclic carbonates bearing alicyclic structure giving alicyclic hydroxyurethanes. *Tetrahedron*, *61*(7), 1835-1838. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.12.014>
71. OECD. (2022). *Global Plastics Outlook: Policy Scenarios to 2060*. OECD. <https://doi.org/10.1787/aa1edf33-en>
72. Palaskar, D. V., Boyer, A., Cloutet, E., Alfos, C., & Cramail, H. (2010). Synthesis of Biobased Polyurethane from Oleic and Ricinoleic Acids as the Renewable Resources via the AB-Type Self-Condensation Approach. *Biomacromolecules*, *11*(5), 1202-1211. <https://doi.org/10.1021/bm100233v>
73. *Panorama des voies de valorisation du CO2*. (s. d.).
74. Pérez-Sena, W. Y., Cai, X., Kebir, N., Vernières-Hassimi, L., Serra, C., Salmi, T., & Leveneur, S. (2018). Aminolysis of cyclic-carbonate vegetable oils as a non-isocyanate route for the synthesis of polyurethane: A kinetic and thermal study. *Chemical Engineering Journal*, *346*, 271-280. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.028>
75. Pescarmona, P. P., & Taherimehr, M. (2012). Challenges in the catalytic synthesis of cyclic and polymeric carbonates from epoxides and CO₂. *Catalysis Science & Technology*, *2*(11), 2169. <https://doi.org/10.1039/c2cy20365k>
76. Qin, J., Liu, H., Zhang, P., Wolcott, M., & Zhang, J. (2014a). Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties : Use of eugenol and rosin as feedstocks. *Polymer International*, *63*(4), 760-765. <https://doi.org/10.1002/pi.4588>
77. Qin, J., Liu, H., Zhang, P., Wolcott, M., & Zhang, J. (2014b). Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties : Use of eugenol and rosin as feedstocks. *Polymer International*, *63*(4), 760-765. <https://doi.org/10.1002/pi.4588>

78. Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, 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. (2014). Lignin Valorization : Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science*, *344*(6185), 1246843. <https://doi.org/10.1126/science.1246843>
79. Rakotovelo, A., Peruch, F., & Grelier, S. (2019). Lignine : Structure, production et valorisation chimique. *Bois et papiers*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-in235>
80. record, A., & Dumergues, L. (2016). Valorisation du CO₂ - Partie 2 : Voies par transformations chimiques. *Chimie verte*. <https://doi.org/10.51257/a-v1-g1814>
81. Sakakura, T., Choi, J.-C., & Yasuda, H. (2007). Transformation of Carbon Dioxide. *Chemical Reviews*, *107*(6), 2365-2387. <https://doi.org/10.1021/cr068357u>
82. Shaikh, R. R., Pornpraprom, S., & D'Elia, V. (2018). Catalytic Strategies for the Cycloaddition of Pure, Diluted, and Waste CO₂ to Epoxides under Ambient Conditions. *ACS Catalysis*, *8*(1), 419-450. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b03580>
83. Shobhakar Dhakal, Jan Christoph Minx, Ferenc L. Toth, Amr Abdel-Aziz, Maria J. Figueroa Meza, Klaus Hubacek, Inge G. C. Jonckheere, Yong-Gun Kim, Gregory F. Nemet, Shonali Pachauri, Xianchun Tan, & Thomas Wiedmann. (s. d.). IPCC AR6 WGIII Chapter 2 : Emissions Trends and Drivers. In Barbara Amon & David I. Stern (Éds.), *IPCC AR6 WGIII Final Government Distribution* (Vol. 2). <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-cycle/>
84. Silva, E. A. B. da, Zabkova, M., Araújo, J. D., Cateto, C. A., Barreiro, M. F., Belgacem, M. N., & Rodrigues, A. E. (2009). An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, *87*(9), 1276-1292. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2009.05.008>

85. Sirviö, J. A., Hyypiö, K., Asaadi, S., Junka, K., & Liimatainen, H. (2020). High-strength cellulose nanofibers produced *via* swelling pretreatment based on a choline chloride–imidazole deep eutectic solvent. *Green Chemistry*, 22(5), 1763-1775. <https://doi.org/10.1039/C9GC04119B>
86. Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060-11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
87. Sonnati, M. O., Amigoni, S., Taffin de Givenchy, E. P., Darmanin, T., Choulet, O., & Guittard, F. (2013). Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow : Synthesis, reactivity, properties and applications. *Green Chem.*, 15(2), 283-306. <https://doi.org/10.1039/C2GC36525A>
88. Sopena, S., Laserna, V., Guo, W., Martin, E., Escudero-Adán, E. C., & Kleij, A. W. (2016). Regioselective Organocatalytic Formation of Carbamates from Substituted Cyclic Carbonates. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 358(13), 2172-2178. <https://doi.org/10.1002/adsc.201600290>
89. Steblyanko, A., Choi, W., Sanda, F., & Endo, T. (2000). Addition of five-membered cyclic carbonate with amine and its application to polymer synthesis. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(13), 2375-2380. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000701\)38:13<2375::AID-POLA100>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000701)38:13<2375::AID-POLA100>3.0.CO;2-U)
90. Sternberg, J., Sequerth, O., & Pilla, S. (2021). Green chemistry design in polymers derived from lignin : Review and perspective. *Progress in Polymer Science*, 113, 101344. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101344>
91. Sudarma, I. M., Supiani, L., Syafitri, A., Hidayati, W. K., Oltantia, H., & Darmayanti, M. G. (2018). Synthesis of 5-Hydroxy-4-methoxy- α -methyl-(1,2-benzobutane sultone) from Eugenol and Eugenil Acetate. *Asian Journal of Chemistry*, 30(11), 2411-2414. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2018.21398>

-
92. Sundquist, E. T. (1993). The Global Carbon Dioxide Budget. *Science*, 259(5097), 934-941. <https://doi.org/10.1126/science.259.5097.934>
93. Takaishi, K., Okuyama, T., Kadosaki, S., Uchiyama, M., & Ema, T. (2019). Hemisquaramide Tweezers as Organocatalysts : Synthesis of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO₂. *Organic Letters*, 21(5), 1397-1401. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b00117>
94. Takeuchi, K., Matsumoto, K., Fukaya, N., Sato, K., & Choi, J. (2022). Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and CO₂ Using CaO as a Dehydrating Agent. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 11(11). <https://doi.org/10.1002/ajoc.202200212>
95. Tarabanko, V., & Tarabanko, N. (2017). Catalytic Oxidation of Lignins into the Aromatic Aldehydes : General Process Trends and Development Prospects. *International Journal of Molecular Sciences*, 18(11), 2421. <https://doi.org/10.3390/ijms18112421>
96. Tomita, H., Sanda, F., & Endo, T. (2001). Model reaction for the synthesis of polyhydroxyurethanes from cyclic carbonates with amines : Substituent effect on the reactivity and selectivity of ring-opening direction in the reaction of five-membered cyclic carbonates with amine. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39(21), 3678-3685. <https://doi.org/10.1002/pola.10009>
97. Toray Industries, Inc. (2022, août 24). *Toray Invents 100% Bio-Based Adipic Acid from Sugars Derived from Inedible Biomass, Scaling Up for Application to Eco-Friendly Nylon 66*. <https://www.toray.com/global/news/details/20220818103248.html>
98. Tribot, A., Amer, G., Abdou Alio, M., de Baynast, H., Delattre, C., Pons, A., Mathias, J.-D., Callois, J.-M., Vial, C., Michaud, P., & Dussap, C.-G. (2019). Wood-lignin : Supply, extraction processes and use as bio-based material. *European Polymer Journal*, 112, 228-240. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.007>
99. United Nations. (1987). *Our Common Future* (Transmitted to the General Assembly as an Annex to Document A/42/427 1; p. 247). UN Documents.

-
100. Vernières-Hassimi, L., Dakkoune, A., Abdelouahed, L., Estel, L., & Leveneur, S. (2017). Zero-Order Versus Intrinsic Kinetics for the Determination of the Time to Maximum Rate under Adiabatic Conditions (TMR_{ad}): Application to the Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56(45), 13040-13049. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b01291>
101. Vierling, K. (s. d.). *Verfahren zur Erstellung von Glykolcarbonat*. (Brevet DE 740,366,).
102. Yang, X., Liu, D., Lu, H., Weston, D. J., Chen, J.-G., Muchero, W., Martin, S., Liu, Y., Hassan, M. M., Yuan, G., Kalluri, U. C., Tschaplinski, T. J., Mitchell, J. C., Wullschleger, S. D., & Tuskan, G. A. (2021). Biological Parts for Plant Biodesign to Enhance Land-Based Carbon Dioxide Removal. *BioDesign Research*, 2021, 1-22. <https://doi.org/10.34133/2021/9798714>
103. Yuan, W., Ma, S., Wang, S., Li, Q., Wang, B., Xu, X., Huang, K., Chen, J., You, S., & Zhu, J. (2019). Synthesis of fully bio-based diepoxy monomer with dicyclo diacetal for high-performance, readily degradable thermosets. *European Polymer Journal*, 117, 200-207. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.028>
104. Zdanowicz, M., Szychaj, T., & Mąka, H. (2016). Imidazole-based deep eutectic solvents for starch dissolution and plasticization. *Carbohydrate Polymers*, 140, 416-423. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.036>
105. Zhang, Q., De Oliveira Vigier, K., Royer, S., & Jérôme, F. (2012). Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 41(21), 7108. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>
106. Zhang, Z., Fan, F., Xing, H., Yang, Q., Bao, Z., & Ren, Q. (2017). Efficient Synthesis of Cyclic Carbonates from Atmospheric CO₂ Using a Positive Charge Delocalized Ionic Liquid Catalyst. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(4), 2841-2846. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b00513>

107. Zhou, Y., Prediger, P., Dias, L. C., Murphy, A. C., & Leadlay, P. F. (2015). Macrodilide Formation by the Thioesterase of a Modular Polyketide Synthase. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(17), 5232-5235. <https://doi.org/10.1002/anie.201500401>

Annexes

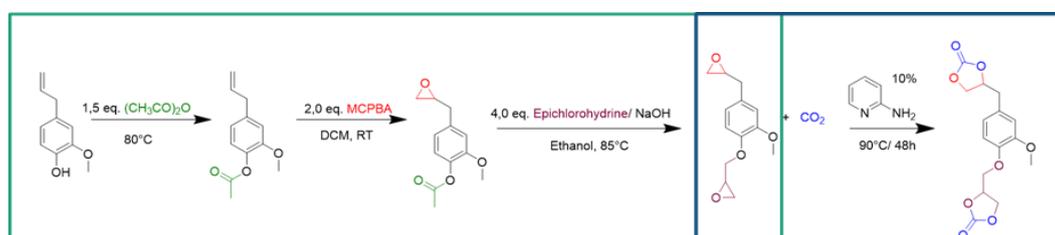
Annexe I. Partie Expérimentale

1. Synthèse du carbonate asymétrique à base d'eugénol

L'eugénol est un constituant majeur de l'huile essentielle de clous de girofle. C'est un composé peu coûteux comportant, ce qui est peu fréquent, un groupe allyle. Le phénol pourra ainsi être alkylé par l'EPC pour l'introduction de la première fonction époxy, l'autre époxyde étant obtenu par réaction d'époxydation.

Nous pouvons dire qu'il s'agit d'une molécule aromatique non symétrique, ce qui lui confère des réactivités différentes des deux côtés. En effet, l'époxyde du groupe O-glycidyle est vraisemblablement plus réactif que celui dérivant du groupe allyle, en revanche ce dernier sera plus sensible à une élimination thermique pour catalysée par un milieu basique.

Dans la figure la séquence de réaction suivante est visualisée, détaillant les étapes de la modification de l'eugénol en époxy eugénol, ceci encadré en vert, est une séquence en trois étapes pour arriver au précurseur de notre monomère. Le cadre vert de cette figure indique la réaction réalisée et proposée par notre équipe pour l'addition du dioxyde de carbone au sein de la molécule de diépoxy et proposée dans la littérature. Les travaux de (Qin et al., 2014b) nous suggèrent la séquence réactionnelle suivante :



Qin et al, 2014

Cette thèse

Figure A- 1 Voie synthétique complète pour la modification de l'eugénol en carbonate bicyclique d'eugénol

Il est à noter que cette modification ne devrait se produire qu'aux extrémités de la molécule, sans affecter le noyau aromatique ou le groupe méthoxy.

Nous remarquons que la fonction phénol est tout d'abord protégée par un groupe acétyle afin de diminuer la densité électronique – et donc le caractère réducteur – du cycle aromatique.

Ainsi, les auteurs expliquent qu'en utilisant le phénol non protégé une intense couleur violette est observée lors de l'ajout de m-CPBA. Nous avons donc choisi de conserver leurs conditions sur petites quantités. En revanche, nous avons modifié la synthèse lors de la montée en échelle.

Acétyl Eugénol (B) Le groupe hydroxyle phénolique de l'eugénol (A) a d'abord été protégé par acétylation. De l'eugénol (16,4 g, 0,1 mol) et de l'anhydride acétique (15,3 g, 0,15 mol) ont été chargés dans un ballon de 100 ml, et le mélange 100 ml, et le mélange a été mis à réagir à 85°C pendant la nuit sous agitation. La réaction a été diluée avec 200 ml d'éther et lavée trois fois avec des solutions saturées de NaHCO₃ et de NaCl successivement. MgSO₄ pendant une nuit, le solvant de l'éther a été évaporé sous pression réduite pour donner de l'acétyl eugénol.

Oxyde d'acétyl eugénol (C) Le composé B a été oxydé avec du m-CPBA dans du CH₂Cl₂.

B (10,3 g, 0,05 mol) a été dissous dans 20 mL de CH₂Cl₂ sous agitation, puis 17,2 g de m-CPBA (0,075 mol) dans 180 mL de CH₂Cl₂ ont été ajoutés goutte à goutte et la réaction a été poursuivie à température ambiante jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'acétylène dans le mélange réactionnel (détekté par chromatographie). La solution réactionnelle a d'abord été filtrée et lavée avec de l'eau.

10% NaHSO₃ trois fois pour éliminer le m-CPBA n'ayant pas réagi, puis lavés successivement avec un NaHCO₃ avec une solution saturée de NaHCO₃ et NaCl. La solution a été séchée avec MgSO₄ et le

La solution a été séchée avec MgSO₄ et le solvant a été évaporé sous vide pour donner 10,1 g d'oxyde d'acétyl eugénol.

Epoxy d'eugénol (D) L'oxyde d'acétyl eugénol C (11,1 g, 0,05 mol) a été dissous dans 19,5 g (0,2 mol) d'épichlorhydrine dans un ballon de 100 ml équipé d'un agitateur magnétique et d'un condenseur.

Ensuite, 4 g (0,1 mol) d'hydroxyde de sodium dans 20 ml d'éthanol ont été ajoutés au ballon et le mélange a été porté à reflux à 85 °C pendant 4 heures. Cette réaction est très visuelle, C est un composant cristallin, mais lorsque la solution de NaOH-éthanol est ajoutée, il devient immédiatement noir. Au fur et à mesure de la réaction, le mélange devient brun. Après achèvement de la réaction, le mélange réactionnel a été dilué avec de l'éther et le sel formé a été extrait avec de l'eau, mais en cas de difficulté, une solution concentrée de NaCl peut être utilisée pour briser l'émulsion. Le solvant et l'excès d'épichlorhydrine ont été éliminés par évaporateur rotatif à 60°C. Le produit brut a été dissous dans de l'éther et purifié par chromatographie sur gel de silice (hexane/acétate d'éthyle = 4/1), donnant 7,4 g de Eu-EP pur (D).

Carbonatation.

Une fois l'époxy eugénol synthétisé et caractérisé, par rapport au composé décrit par Qin et al, nous avons procédé à la carbonatation, dernière étape à envisager pour créer le monomère. Pour cela, 1 d'époxy eugénol a été autoclavé, avec 10% de 2-aminopyridine comme catalyseur et chargé dans l'autoclave avec un excès de CO₂ pour déterminer la stabilité de la réaction ainsi que la stabilité du carbonate résultant.

Annexe II. Réaction carbonate cyclique et phenylethylamine : Mode Opérateur

Schema Reactionnel

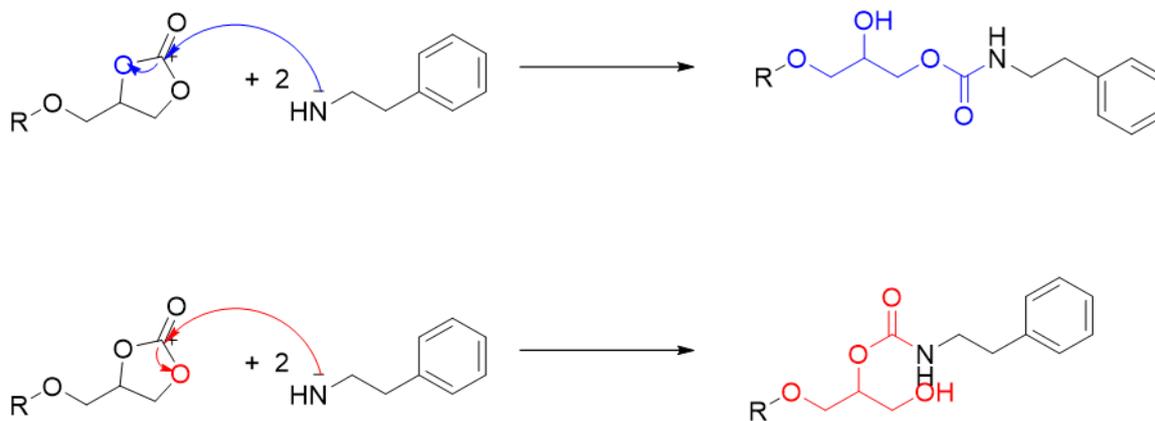


Figure A- 2 Voie synthétique du modele simple entre carbonate cyclique et phenylethylamine

Matériaux et méthodes

Matériaux

Dicarbonate cyclique D-VME et D-Eug, 1eq. molaire

Phenylethylamine, 2,5 eq mol molaire

Tubes scellées

Agitateur magnétique

Bain d'huile

Plaque chauffante

Mode Opérateur :

Peser 1équivalent molaire de dicarbonate cyclique, dans une papier de pesée. Puis, 2,5 équivalent molaire de phénylethylamine, dans une tube scellée, équipé d'un agitateur. Chauffer à 100°C, et laisser réagir pendant 24h.

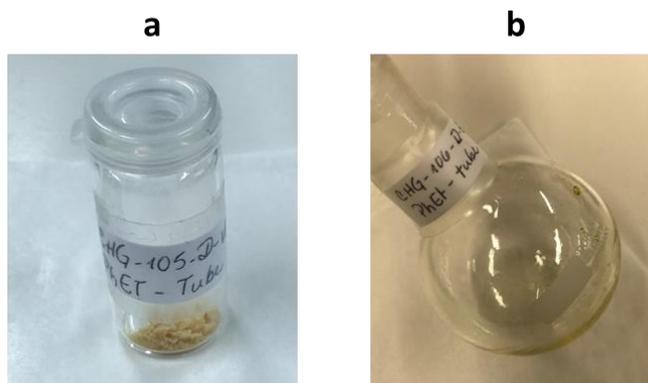


Figure A- 3 Produits de la réaction entre la phénylethylamine et le D-VME (a) et D-Eug (b)

Analyses Pertinentes : ^1H RMN, selon la procédure décrite en Annexe III et l'analyse HPLC/MS, selon la procédure décrite en Annexe III

Les spectres ^1H RMN ont permis d'identifier un proton particulier, plus évident dans le cas du D-Eug, dont les intégrales dans le spectre reflètent une meilleure conversion. Dans les figures Figure A- 4 et Figure A- 5.

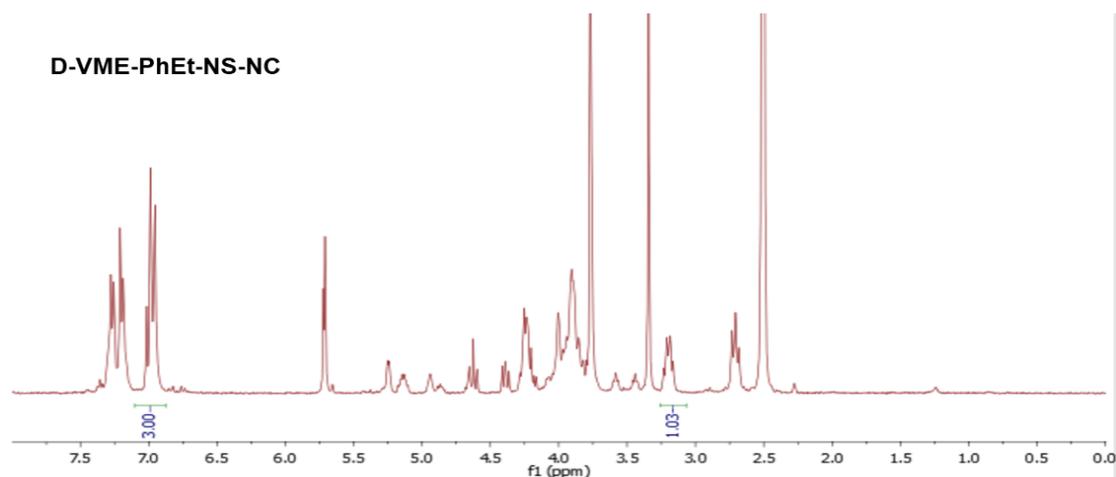


Figure A- 4 Profil ^1H RMN pour la réaction entre D-VME-PhEt faite en tube scélé

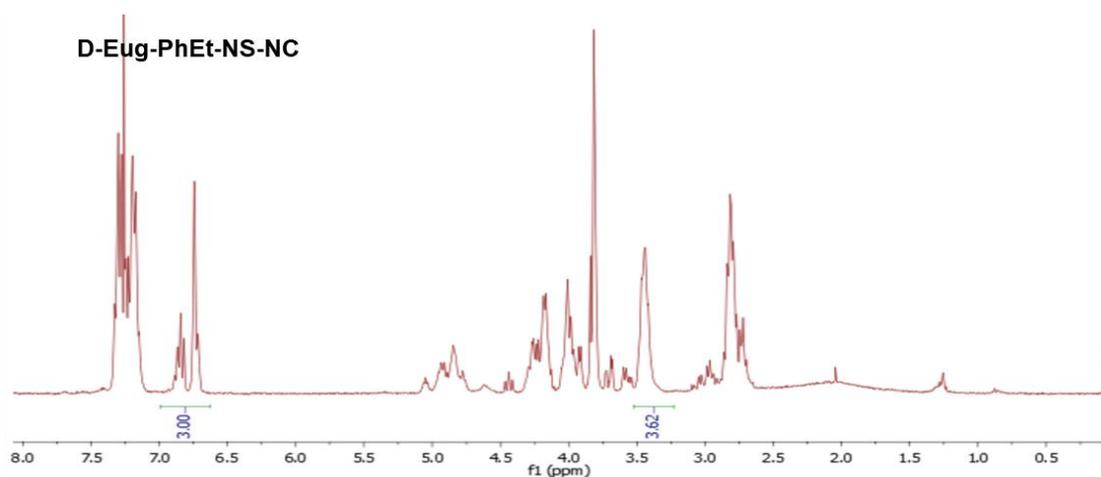


Figure A- 5 Profil 1H RMN pour la réaction entre D-Eug-PhEt faite en tube scelé

Les spectrogrammes en HRMS sont donnés ci-dessus Figure A- 6. et Figure A- 8

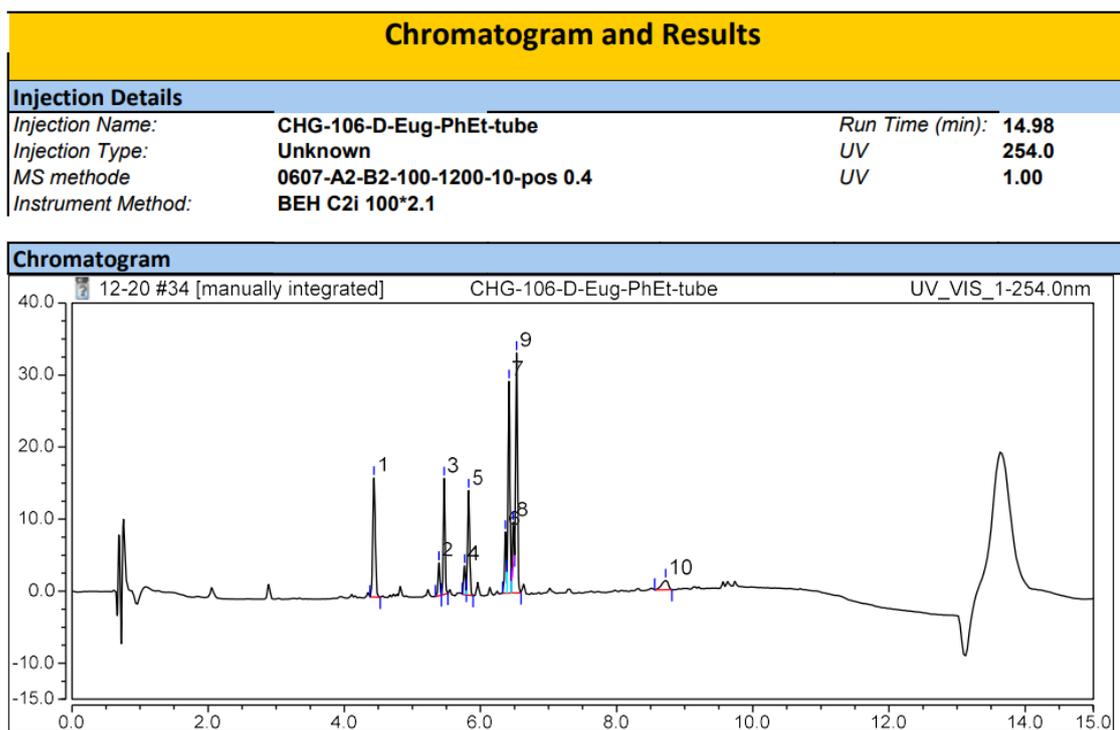


Figure A- 6 Profil HRMS pour la réaction entre D-Eug-PhEt faite en tube scelé

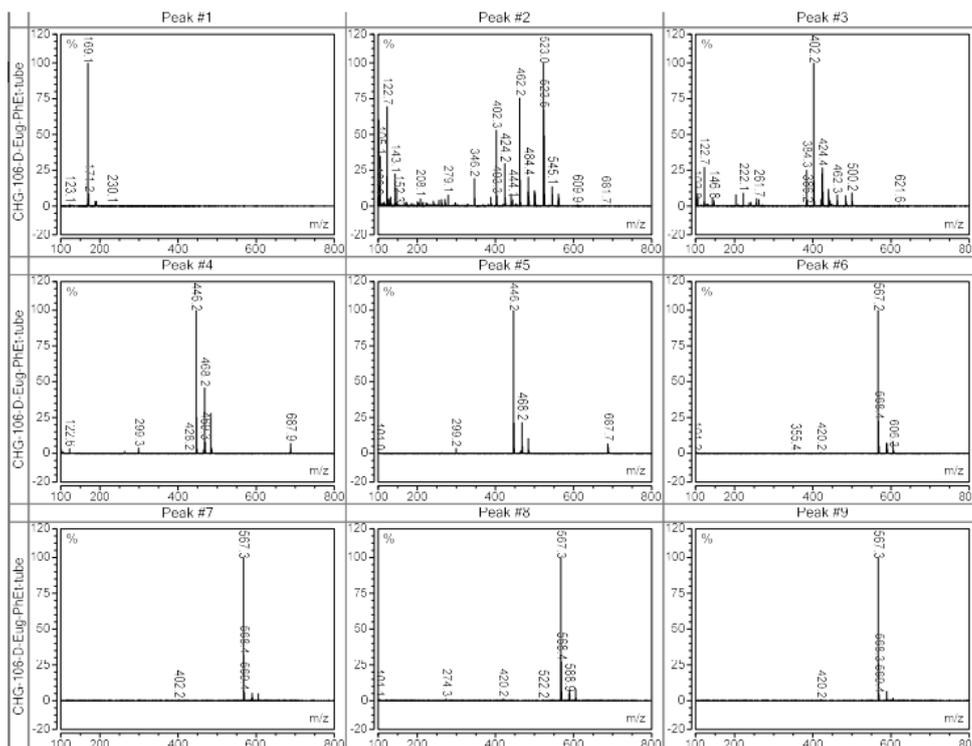


Figure A- 7 Détail des pics HRMS pour la réaction entre D-Eug-PhEt faite en tube scelé

Dans la Figure A- 7, nous pouvons voir les différentes masses dans lesquelles se reflètent quatre pics correspondant aux isomères qui peuvent se produire pour cette combinaison particulière.

Malheureusement, avec le monomère D-VME on n'a pas pu obtenir un résultat concluant pour l'analyse HRMS . Il s'agit d'un produit très rigide et cassant, moins facile à caractériser que pour le D-EUG.

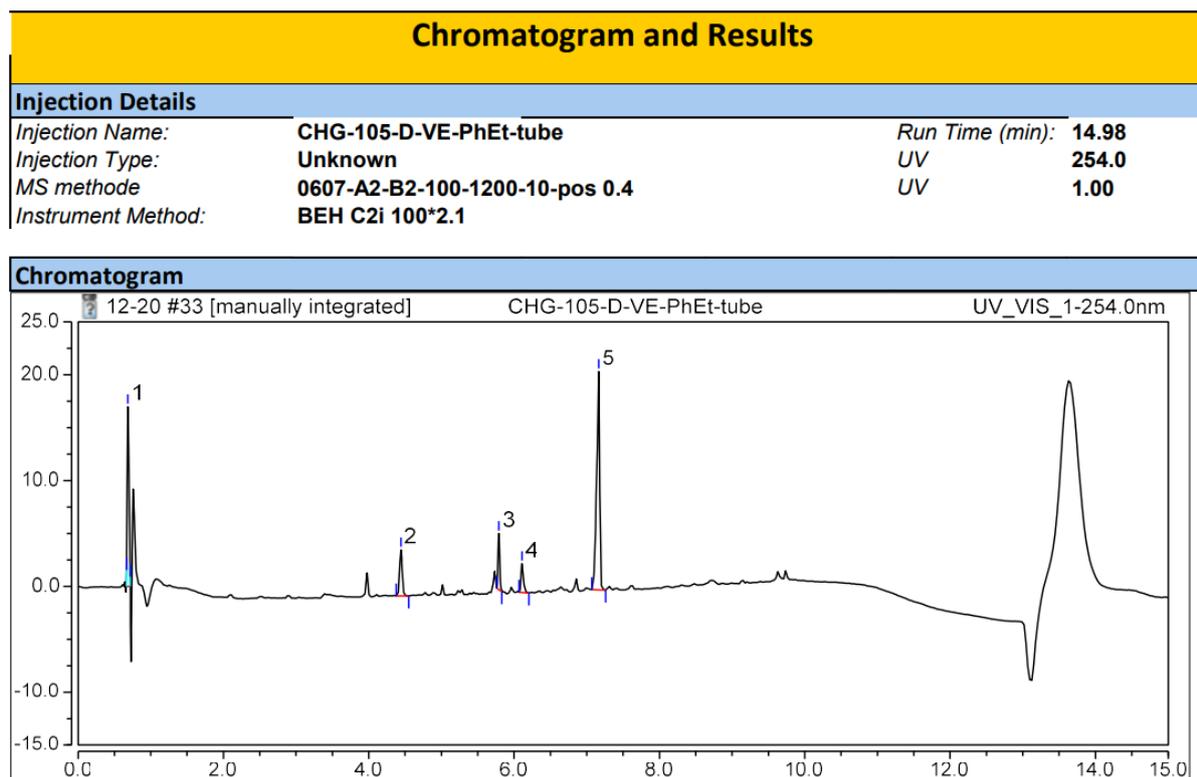


Figure A- 8 Profil HRMS pour la réaction entre D-VME-PhEt faite en tube scelé

Annexe III. Description de la procedure d'analyse par RMN

Les analyses sont effectués au Laboratoire Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse (COBRA) situé à Mont Saint-Aignan.

Description de l'appareil:

Bruker AVII-600 MHz – Cryoprobe 5mm CPTXI (^1H , ^{13}C , ^{15}N)

Préparation de l'échantillon :

- Placer une quantité d'environ 0.1 g dans un tube à RMN à l'aide d'une spatule.
- Diluer avec 0.4 ml d'un solvant approprié.

Solvants utilisés:

- DMSO: pour les échantillons correspondants aux catalyseurs.
- CDCl_3 : pour les échantillons correspondants aux carbonates.

Analyse:

- Initialiser la programmation dans l'une des places disponibles dans le logiciel de contrôle de la RMN.
- Sélectionner le solvant utilisé.
- Sélectionner le type d'analyse, soit proton ou carbone.
- Sélectionner le nombre de scans.
- Placer l'échantillon dans un spinner adapté à la diamètre de tube RMN.
- Placer le tube RMN dans l'appareil.
- Valider l'analyse en prenant le nombre correspondant.
- Une fois accompli le temps nécessaire, récupérer le spectre.

Annexe IV. Procédure d'identification des composés par TLC-MS

Les analyses sont effectués au Laboratoire Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse (COBRA) situé à Mont Saint-Aignan.

1. Description de la Technique

La technique TLC-MS, comme son nom l'indique, consiste à identifier des composés par une technique qui combine la chromatographie en couche mince et la spectrométrie de masse. Cela nous aide à déterminer la masse de certains composés lorsque notre produit contient une quantité différente de substances qui ne peuvent pas être simplement identifiées par RMN.

Matériaux.

Pour le développement correct de la technique, nous devons utiliser les matériaux suivants :

- Vial d'échantillon (1 mL)
- Echantillon 50 mg
- Tube capillaire Plaque CCM (10 cm X 6 cm)
- Solution révélatrice de potassium permanganate KMnO_4
- Équipement TLC-MS

2. Mode de fonctionnement

Préparation de l'échantillon

Sur une plaque CCM, nous aurons besoin de deux taches concentrées, ce qui nécessite de hacher la plaque 3 fois afin de concentrer la quantité d'échantillon à extraire par l'équipement.

Juste à côté, il faut placer un point en coupant deux fois la plaque à la même hauteur que les deux autres points.

Effectuez le MCC en plaçant la plaque avec les taches dans un récipient fermé avec un solvant approprié,

Attendez qu'il atteigne 9,0 cm et retirez la plaque du réservoir de solvant. Placez-la dans un endroit propre et sec, en attendant que la plaque sèche.

Placez la plaque MCC dans la lampe UV afin de voir où se trouvent les taches correspondantes.

À l'aide d'une aiguille et sans retirer la plaque de la lampe, marquez l'emplacement de chaque point dans chaque séquence de développement.

Découpez la (peu concentrées) séquence des taches simples et conservez-la pour la développer dans une solution de permanganate de potassium, KMnO_4 . Cette solution est utilisée pour révéler les taches qui peuvent être cachées et qui ne sont pas nécessairement vues par les UV, si c'est le cas, la tâche est marquée comme toutes les autres taches et marquée d'un astérisque pour indiquer la réticence à se développer par les UV.

Le reste de la plaque contient le développement des taches concentrées, qui seront amenées au service d'analyse, qui exploite l'équipement TLC-MS, et les résultats sont développés.

Mode de fonctionnement

Lecteur de plaque CCM : Interface 2 de chez CAMAG couplé à un spectromètre de masse : ISQ EC avec ionisation par Heated Electrospray Ionization (HESI) de chez ThermoScientific.

Les composés sont normalement identifiés à travers la plaque, car l'équipement dispose d'une aiguille et d'un aspirateur pour retirer la silice de la plaque et faire passer cet échantillon le long d'une colonne à l'aide d'une phase mobile.

Comme toute méthode de spectrométrie de masse, cette opération s'effectue à l'aide de contre-ions, qui sont choisis de manière à ce que, en soustrayant leurs masses de la masse exacte du pic révélé, nous puissions identifier le composé sur la base de la masse révélée dans le spectrogramme.

Annexe V. Description de la procédure d'analyse par HRMS

Les analyses sont effectués au Laboratoire Chimie Organique, Bioorganique, Réactivité et Analyse (COBRA) situé à Mont Saint-Aignan.

1. Description de l'appareil:

Mass Spectrum LCT Premier, m/z 100-1400.

2. Préparation de l'échantillon :

Placer une quantité d'environ 0.001 g dans un vial scellé.

Diluer avec 1 ml d'un solvant approprié.

3. Solvants utilisés:

Acetonitrile

Tableau A- 1 Spécifications de le spectromètre HRMS

Température source	120°C
Température de solvation	300°C
Solvant	ACN
Tension détecteur	2200 V
Tension capillaire	3000 V
Debit d'introduction par LC	0,6 ml/mn
Colonne Waters Acquity	BEH C18 1,7µm 2,1-50 ml/mn
Gradient	98% H ₂ O/ 2% ACN à 100% ACN en 4 mn
	100% ACN pendant 1.3 mn
Retour	98% H ₂ O/2% ACN en 0.5 mn
Volume injecté	5µ

Annexe VI. Description des Spectres Epectrométrie TLC-MS

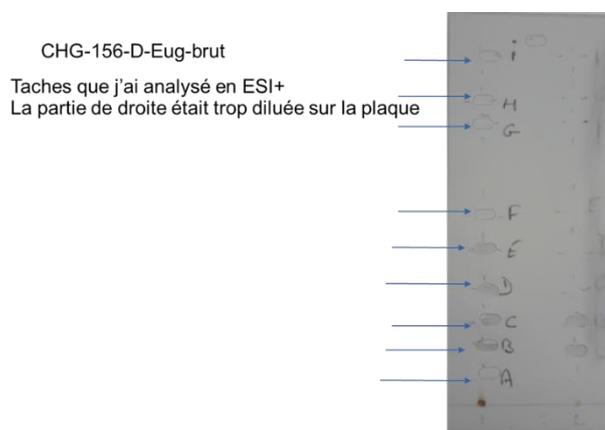


Figure A- 9 Plaque CCM utilisée pour analyse TLC-MS

Identification par TLC-MS du monomère D-Eug,

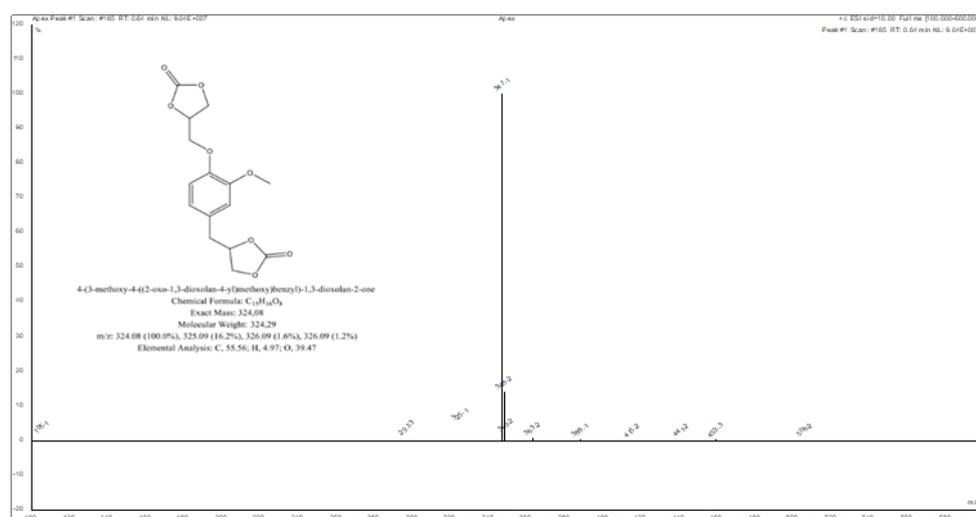


Figure A- 10 Identification de D-Eug en HRMS

Ici, dans les spectres de masse du dicarbonate d'eugénol brut résultant du premier lot, on observe différentes masses, dont le D-Eug était facilement identifiable et très majoritaire. (Figure A-10)

Notant qu'il existe une certaine complexité dans ce mélange, le tableau suivant résume les masses des pics majoritaires trouvés et contrastés avec le contre-ion Na^+ . Ceci a été fait sur les masses brutes d'époxy d'eugène et de dicarbonate d'eugénol du premier lot, c'est-à-dire celui issu de la voie de référence.

Tableau A- 2 Résumé des masses identifiées par TLC-MS pour l'échantillon brut d'eugénol époxy.

Composé	Mass du pic	Masse du composé
A	122,7	99,72
B	439,2	416,22
C	439,2	416,22
D	105,1	82,12
E	289,2	266,22
F	361,2	338,22
G	105,1	82,12
H	259,2	236,22
I	259,1	236,12
J	243,1	220,12
K	105,1	82,12

Les composés J et H correspondent au précurseur et à sa forme acétylée non convertie en diépoxy, ce qui nous amène à penser que, bien que ce composé, précurseur du diépoxy d'eugénol, constitue 85% du mélange, le rendement massique de la réaction sera réduit par la présence de certaines impuretés qui, bien qu'elles n'arrêtent pas la réaction principale, ne sont pas convertibles en monomère dicarbonate, ou si elles le sont, ce sera seulement d'un côté, donnant une extrémité carbonate et une extrémité non carbonate de l'autre.

Le composé présente une certaine coloration orange foncé, cependant, après RMN, il se conforme en grande majorité à l'époxy eugénol, il est donc décidé de procéder à la carbonatation de la masse issue du premier lot et purifier la masse de D-Eug résultante.

Tableau A- 3 Résumé des masses identifiées par TLC-MS pour l'échantillon brut de dicarbonate d'eugénol.

Composé	Mass du pic	Masse de la Substance
A	122,7	99,72
B	527,2	504,22
C	549,2	526,22
D	349,2	326,22
E	379,1	356,12
F	347,1	324,12
G	319,1	296,12
H	287,1	264,12
I	122,6	99,62

Annexe VII. Attribution des pics par analyse RMN

1. Voie 1

Dans le premier spectre (Figure A- 11), on peut visualiser l'attribution du pic pour l'acétyl eugénoï, dont la description dans le spectre est $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.94 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.88 – 6.55 (m, 2H), 5.95 (dd, $J = 16.9, 10.1$ Hz, 1H), 5.21 – 4.95 (m, 2H), 3.84 (d, $J = 16.0$ Hz, 3H), 3.47 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 3.37 (d, $J = 6.7$ Hz, 2H), 2.26 (d, $J = 24.8$ Hz, 7H), 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H). Le proton g, marqué en vert dans l'image, représente les 2 protons protégeant le groupe OH dans la structure, situé à 3,46 ppm. Cependant, les valeurs des intégrales montrent que la protection n'était pas tout à fait complète, bien que la masse en comparaison soit minime par rapport au reste du lot. La quantité de m-CPBA à utiliser dans la prochaine réaction ne sera pas affectée, car ce réactif sera utilisé pour agir sur la double liaison à l'autre extrémité de la molécule.

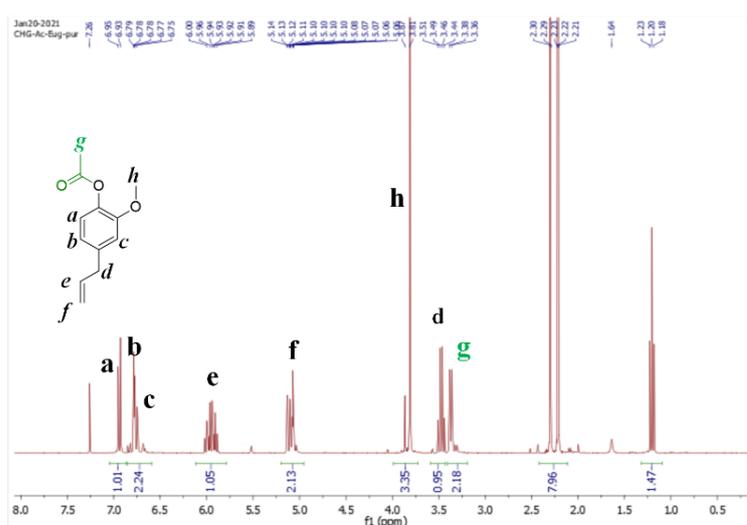


Figure A- 11 Attribution de pics RMN pour l'acétyl eugénoï après lavage

Pour le lot d'oxy acétyl eugénoyl, qui est le produit de la deuxième étape de la voie de référence, l'attribution des pics se présente de la manière suivante. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 5H), 6.89 – 6.77 (m, 12H), 6.77 – 6.65 (m, 5H), 5.69 (s, 2H), 5.27 (d, $J = 0.8$ Hz, 17H), 3.95 – 3.72 (m, 23H), 3.14 (ddd, $J = 5.4, 3.3, 1.7$ Hz, 8H), 2.90 – 2.69 (m, 22H), 2.61 – 2.45 (m, 8H), 2.30 (s, 17H). Il s'agit d'un produit qui, après les lavages, présente une très faible fraction d'oxyde d'eugénoyl non acétylé, ce qui se traduit par des pics à 6,75 ppm et 3,96 ppm, reflétant le fait que la réaction suivante doit être effectuée en tenant compte du rapport de masse non acétylé Figure A- 12.

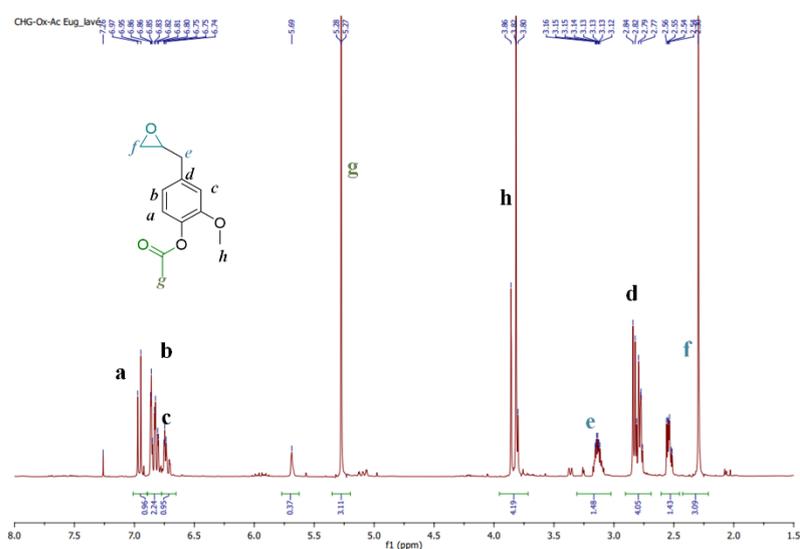


Figure A- 12 Attribution des pics pour Acétyl eugénoyl Oxyde après lavage

2. Voie 2

Après avoir suivi la voie de référence décrite dans la page 107, Figure 2- 4 dans ce que nous appelons la voie 1, nous avons constaté certaines difficultés dans la réalisation de la procédure en raison de la difficulté à mener à bien les réaction d'acétylation. Ceci nous amène à modifier la voie de synthèse pour éliminer l'étape d'acétylation, qui a déjà été discutée à la fin du chapitre 1 et tout au long du chapitre 2.

Cela dit, le pic d'attribution pour l'étape d'alkylation directe est le suivant: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.87 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 6.71 (d, $J = 8.0$ Hz, 4H), 5.95 (dd, $J = 16.8, 10.2$ Hz, 2H), 5.08 (dd, $J = 12.9, 5.7$ Hz, 4H), 4.21 (dd, $J = 11.4, 3.6$ Hz, 2H), 4.02 (dd, $J = 11.4, 5.5$ Hz, 2H), 3.85 (d, $J = 4.2$ Hz, 6H), 3.68 (d, $J = 5.3$ Hz, 1H), 3.46 – 3.25 (m, 6H), 2.88 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 2.72 (dd, $J = 4.9, 2.6$ Hz, 2H). Elle coïncide parfaitement avec ce qui est attendu pour la structure appelée Eugenol Monoepoxy ou ME-Eug (Figure A- 13). Comme nous pouvons le déduire, les protons à 5 et 6 ppm, appartiennent toujours à la double liaison et dans ce cas, le groupe époxy s'est attaché à l'extrémité qui appartenait auparavant au groupe OH. Une déprotonation se produit d'abord, et suit le même mécanisme déjà décrit pour les précurseurs à base de vanilline (Figure 1- 7) et déjà dans ce cas particulier, il est évident à la Figure 1- 40

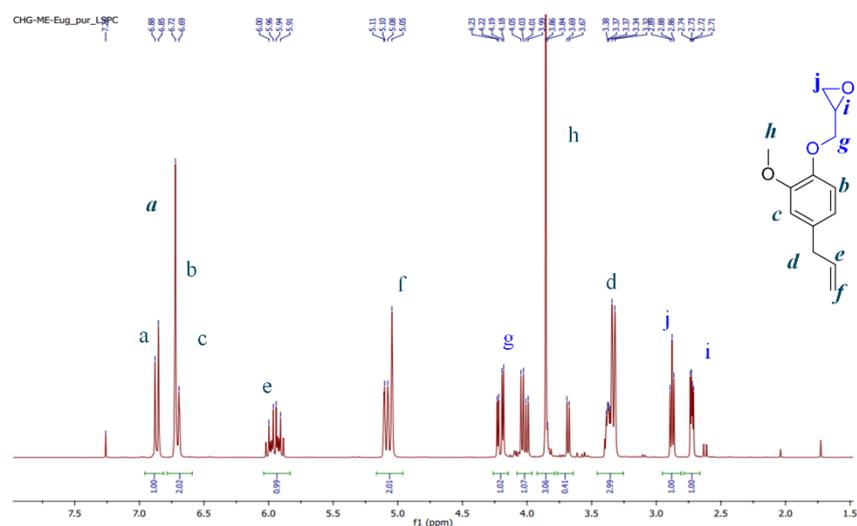


Figure A- 13 Attribution des pics pour le produit ME-Eug issu de la synthèse d'alkylation directe de l'eugénol.

Pour la dernière et dernière étape de la voie 1 effectuée en vue de synthétiser le diépoxy d'eugénol, Figure A- 14c'est-à-dire le précurseur du monomère dicarbonate d'eugénol, les résultats analytiques de la synthèse par analyse RMN ont été les suivants: $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 6.88 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.78 (dt, $J = 8.0, 1.9$ Hz, 4H), 4.23 (dd, $J = 11.4, 3.6$ Hz, 2H), 4.03 (dd, $J = 11.4, 5.5$ Hz, 2H), 3.91 – 3.81 (m, 6H), 3.39 (ddd, $J = 5.5, 2.7, 1.6$ Hz, 2H), 3.13 (ddd, $J = 5.4, 2.7, 1.2$ Hz, 2H), 2.80 (tdd, $J = 7.6, 7.0, 3.7$ Hz, 9H), 2.54 (dd, $J = 4.9, 2.7$ Hz, 2H). Cette attribution de pic est en accord avec la synthèse réalisée par Qin et al 2014. Quatre-vingt-neuf pour cent de la masse totale était constituée de ce produit, le reste ayant été identifié par TLC/MS, dont la procédure est présentée en Annexe IV.

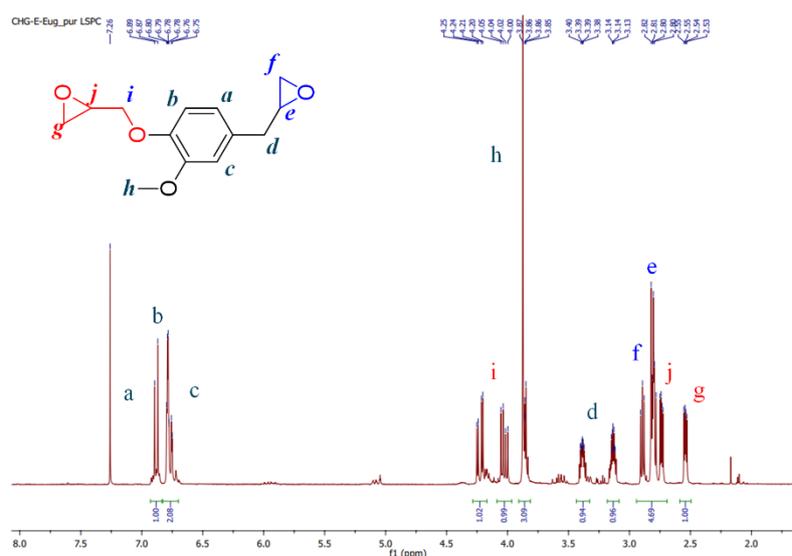


Figure A- 14 Attribution des pics pour le précurseur eugénol diepoxyle (*E-Eug*) après purification

Il présente une couleur orange transparente à température ambiante dont la RMN est conforme même dans la masse brute, cependant, une fois purifié sur une colonne de gel de silice, sa couleur change radicalement en jaune clair après évaporation. Dans ces conditions, il a été décidé de le stocker dans un flacon fermé, en milieu inerte sous argon, pour minimiser les possibilités de dégradation. Une fois congelé à -20°C , le produit présente l'aspect d'un solide blanc qui se détache facilement des parois du récipient.

Le procédé descriptif conduisant à le spectre ci dessus en est détaillé au point

Captage de CO_2 avec un epoxy biosourcé , page 135, où le dioxyde de carbone brut est injecté dans la masse chargée dans le réacteur avec l'époxyde montré dans Figure 2- 27, correspondant à la procédure décrite en page 121 pour la voie 1 et en la page 131 pour la voie 2. Il y a également la présence d'un catalyseur solide et d'un solvant inerte.

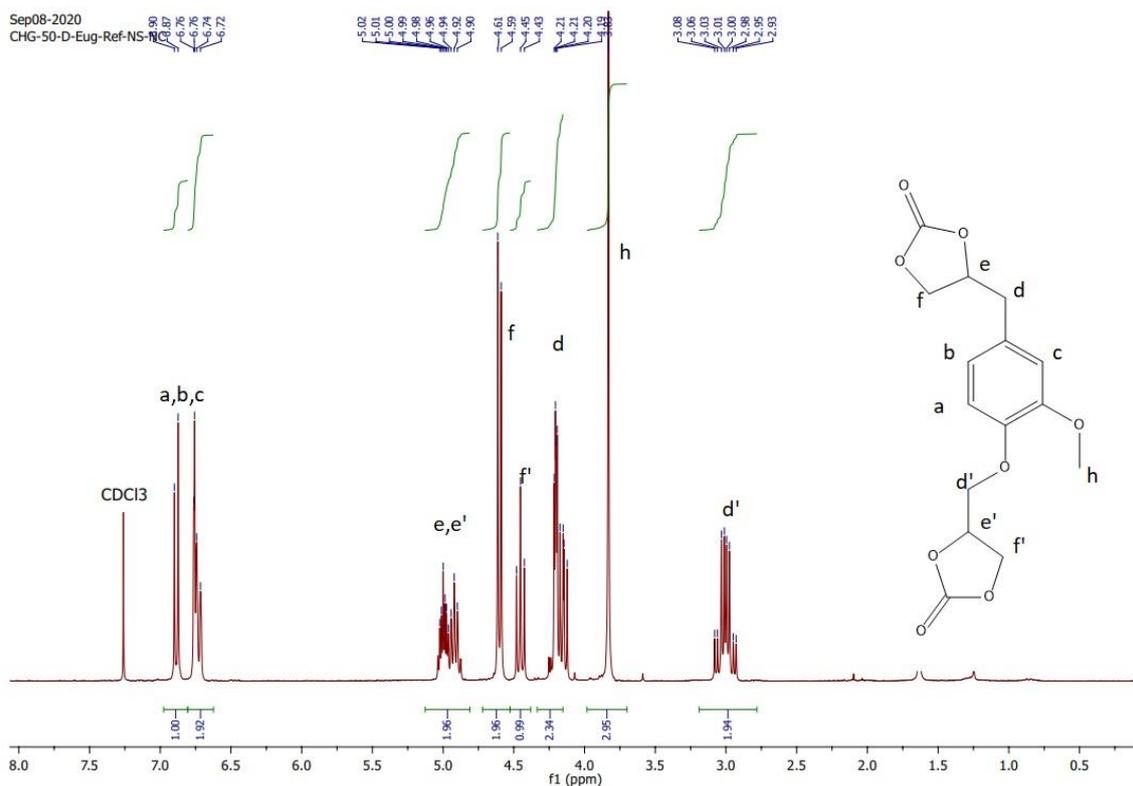


Figure A- 15 Attribution de pic pour eugénol dicarbonate D-Eug produit dans le réactor RC1 Mettler Toledo.

Nous constatons que le produit conserve le noyau aromatique, et surtout les cycles à cinq liaisons de chaque côté de la molécule, ce qui le rend utilisable pour la synthèse de polymères. Le produit a été stocké sous argon dans une bouteille en verre pyrex à -20°C pour le préserver de la lumière et de la chaleur.

Annexe VIII. Préparation de DES Choline chloride/ Imidazole

Schema réactionnel:

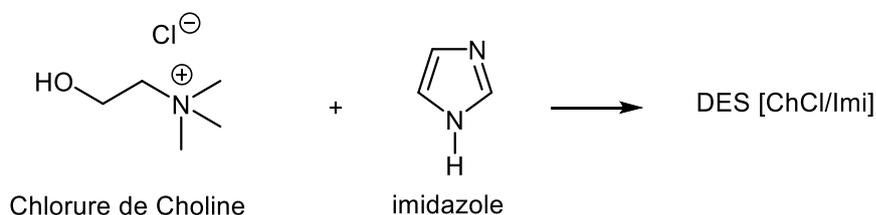


Figure A- 16 Réaction Chlorure de Choline et Imidazole

Objectif: Synthèse de DES choline chloride et imidazole.

Verrerie et instruments

- Bain d'huile chauffant
- Balon 200 mL
- Condenseur
- Thermomètre

Mode Opérateur:

Le HBA (ChCl) et le HBD (Imi) ont été pesés dans des flacons séparés, puis ajoutés à un flacon dans un rapport molaire de 3:7. Le mélange a été chauffé à 80°C sous agitation jusqu'à ce qu'une phase liquide homogène se forme. (Sirviö et al., 2020)

La texture et l'apparence sont celles d'un liquide blanc transparent lorsqu'il est chauffé, et d'une poudre solide blanche semblable à une aiguille lorsqu'il est refroidi.

Quantités concernées pour 100g de matière.

Réactif	Quantité (g)
Chlorure de Choline	46,78
Imidazole	53,22

Annexe IX. Caractérisation des combinaisons NIPHU's linéaires

Ici les thermogrammes pour la combinaison D-VPE-Dec, catalysée et non catalysée les résultats sont résumés dans Figure A- 17

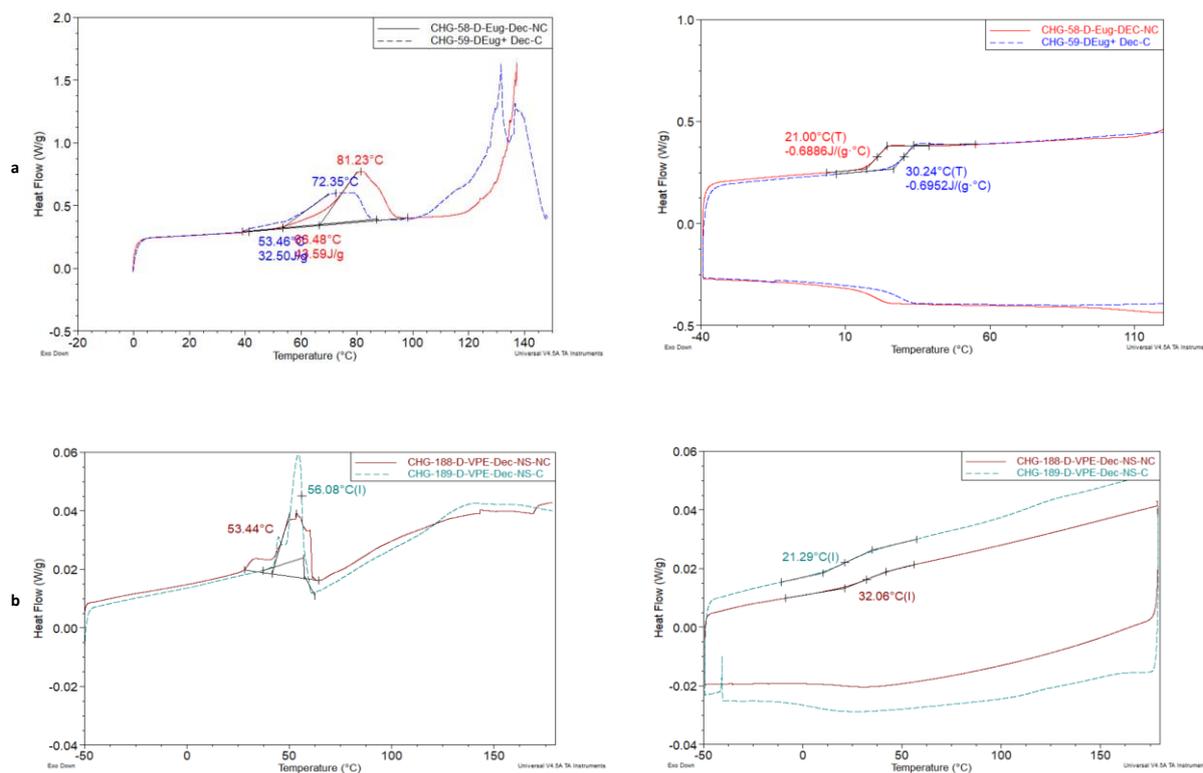


Figure A- 17 Thermogrammes en DSC pour la combinaison D-Eug-Dec (a) et D-VPE-Dec (b) catalysée et non catalysée

Pour la combinaison D-VPE-Pri les thermogrammes est présenté en Figure A- 18

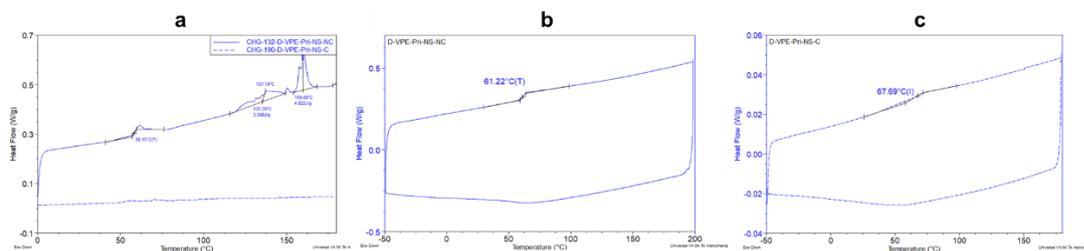


Figure A- 18 Thermogrammes pour la combinaison D-VPE-Pri Première montée (a), 2^{ème} montée et descente, produit non catalysé (b) 2^{ème} montée et descente, produit catalysé (c)

Les profils RMN qui ont permis de déterminer la conversion du carbonate cyclique en polyuréthane sont présentés dans les figures Figure A- 19, Figure A- 20, Figure A- 21, Figure A- 22

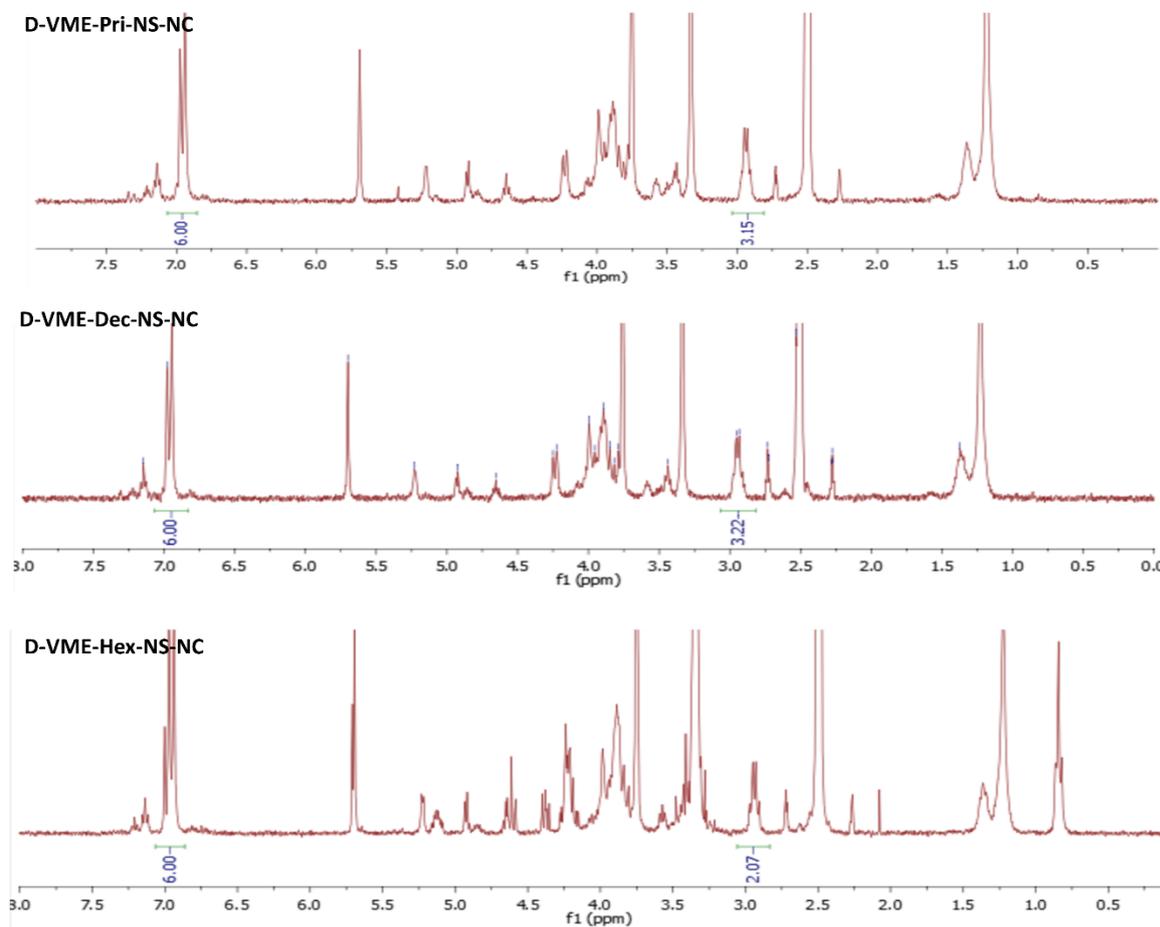


Figure A- 19 Profil 1H RMN pour les combinaisons non catalysées de D-VME avec les différentes diamines

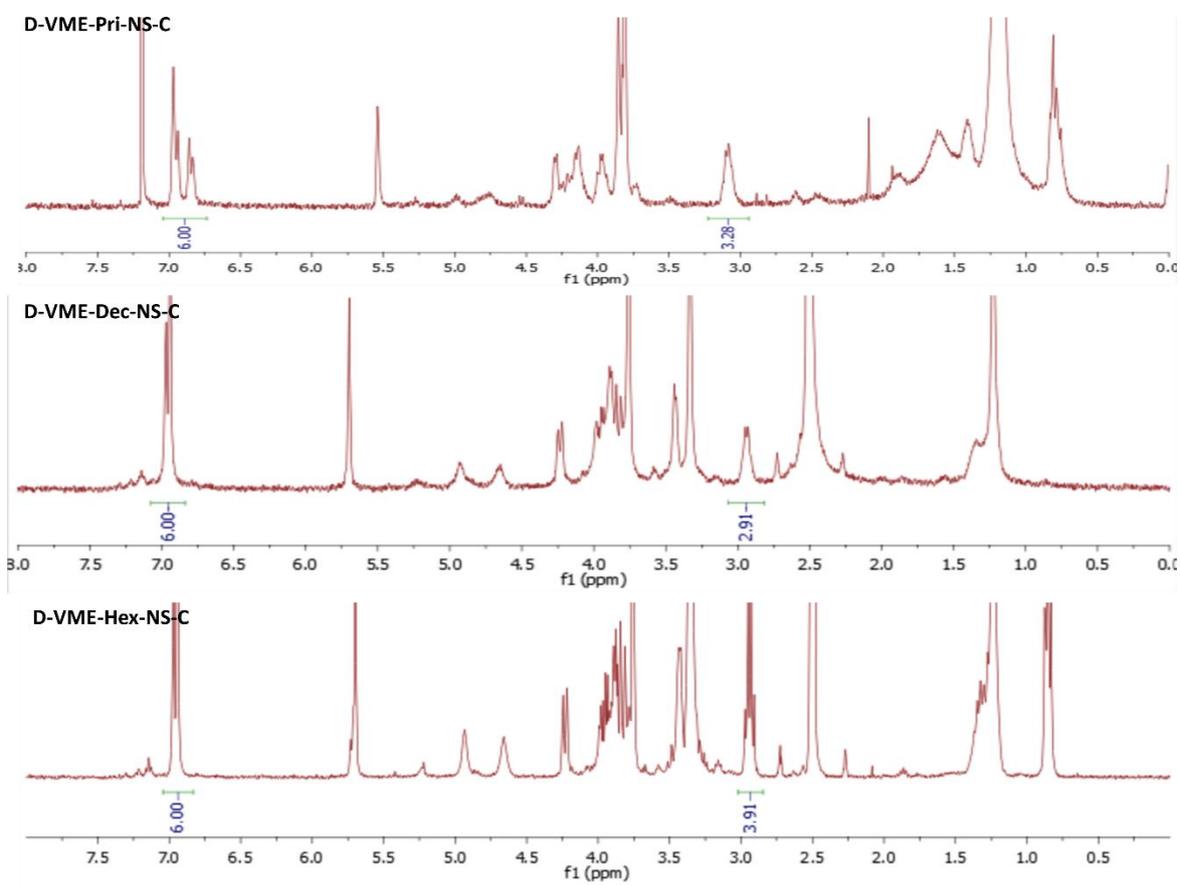


Figure A- 20 Profil 1H RMN pour les combinaisons catalysées de D-VME avec les différentes diamines

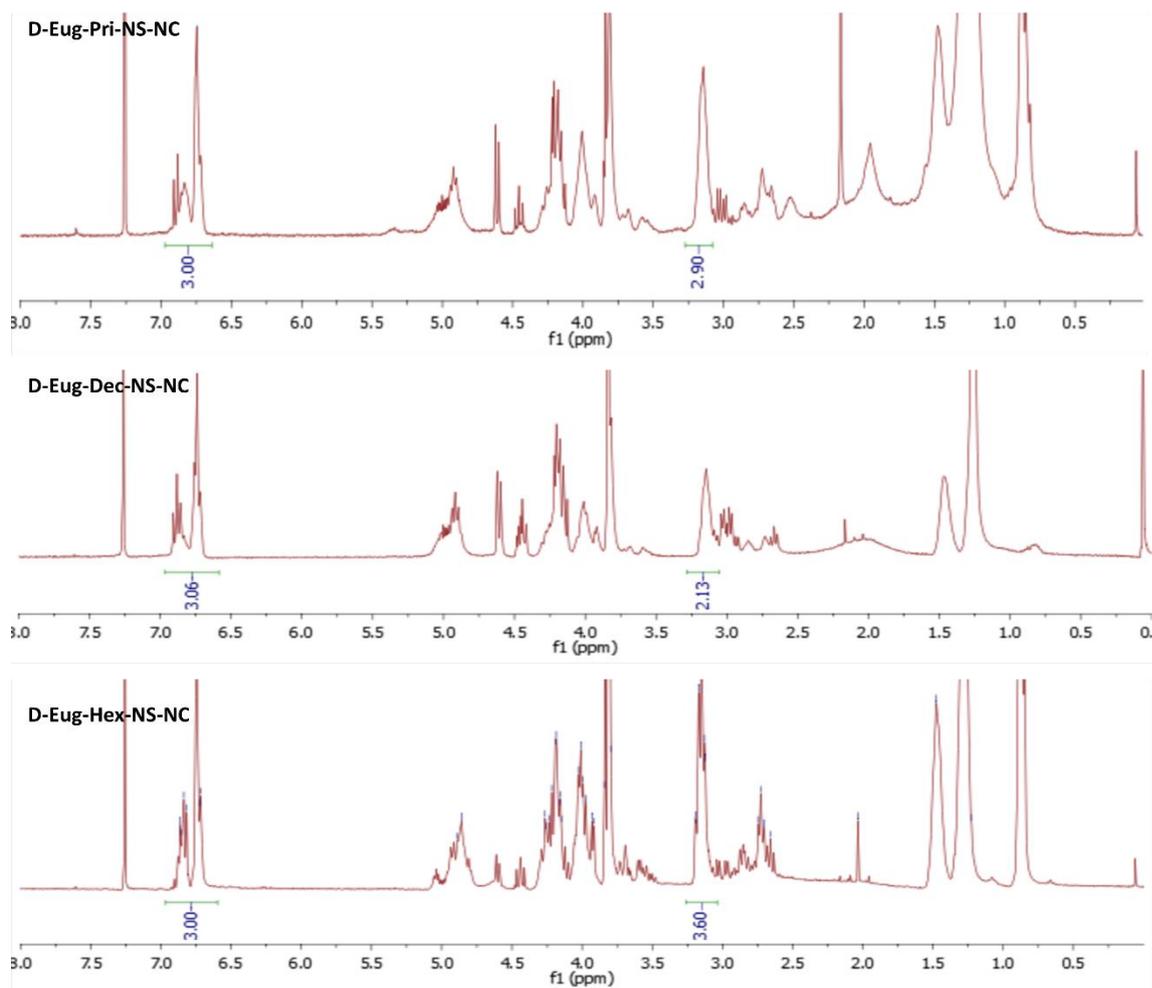


Figure A- 21 Profil ¹H RMN pour les combinaisons non catalysées de D-Eug avec les différentes diamines

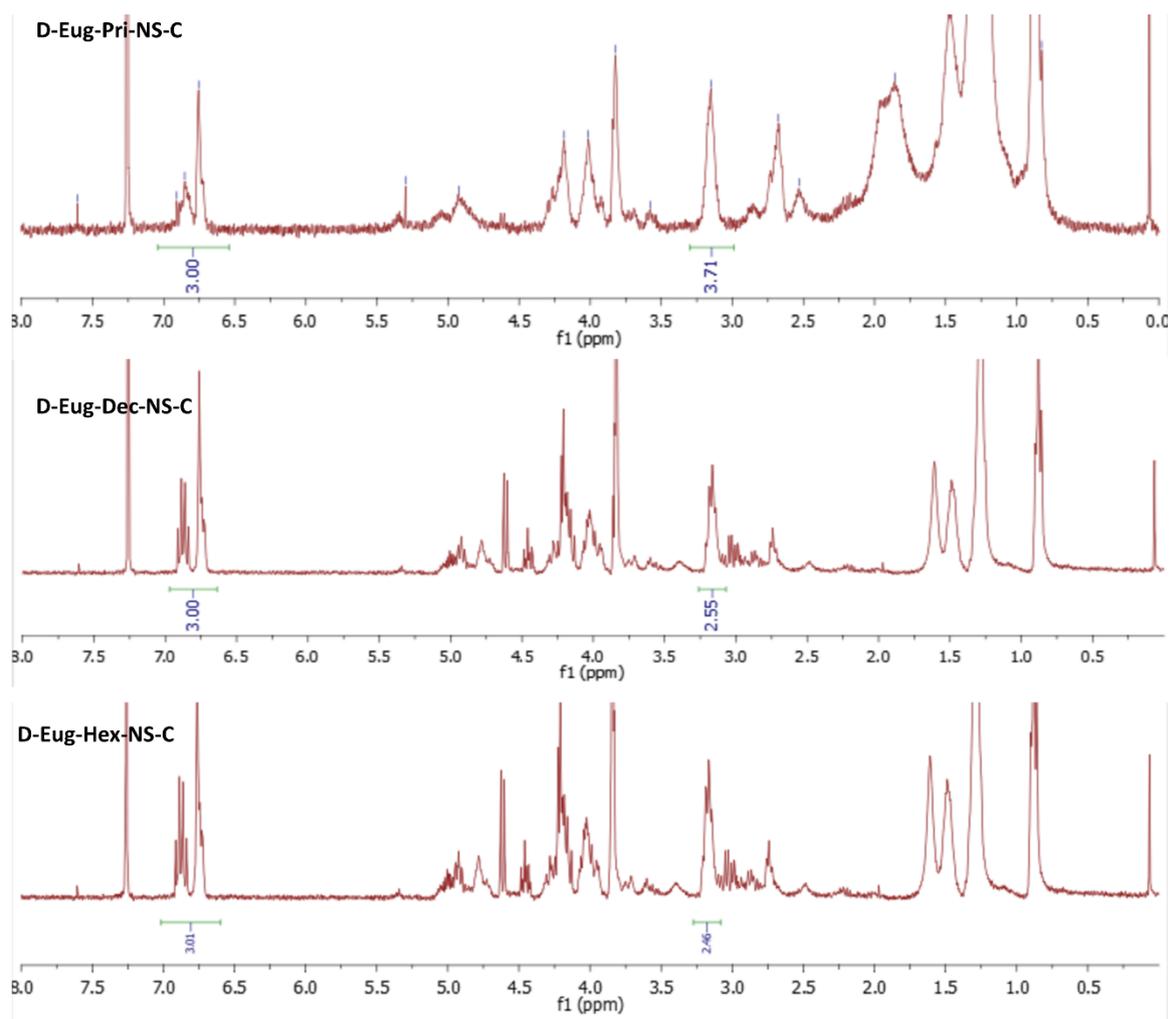


Figure A- 22 Profil ¹H RMN pour les combinaisons catalysées de D-Eug avec les différentes diamines

Annexe X. Caractérisation des NIPHU's réticulés

La Figure A- 23 montre les thermogrammes TGA pour les combinaisons réticulées

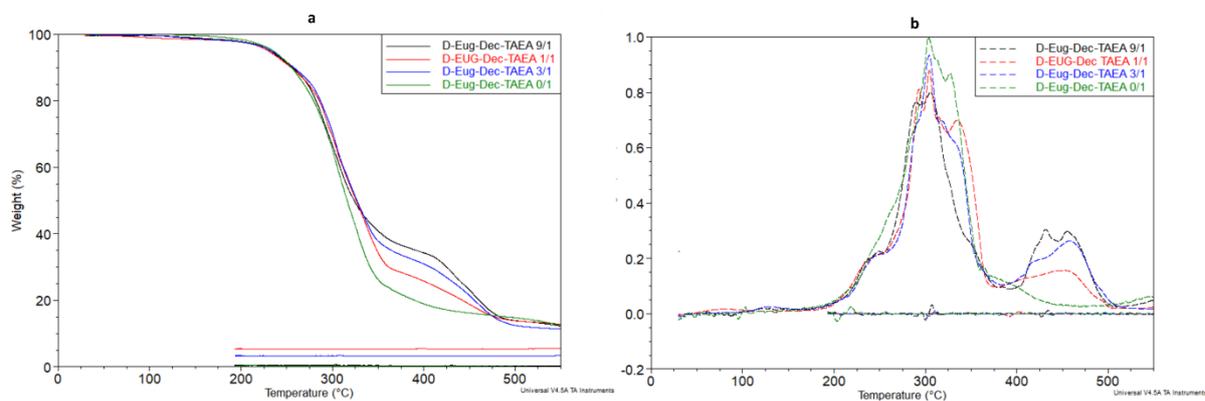


Figure A- 23 Thermogrammes TGA des matériaux réticulés

Les thermogrammes en DSC 2^{ème} montée et descente sont présentés en figure pour les matériaux réticulés

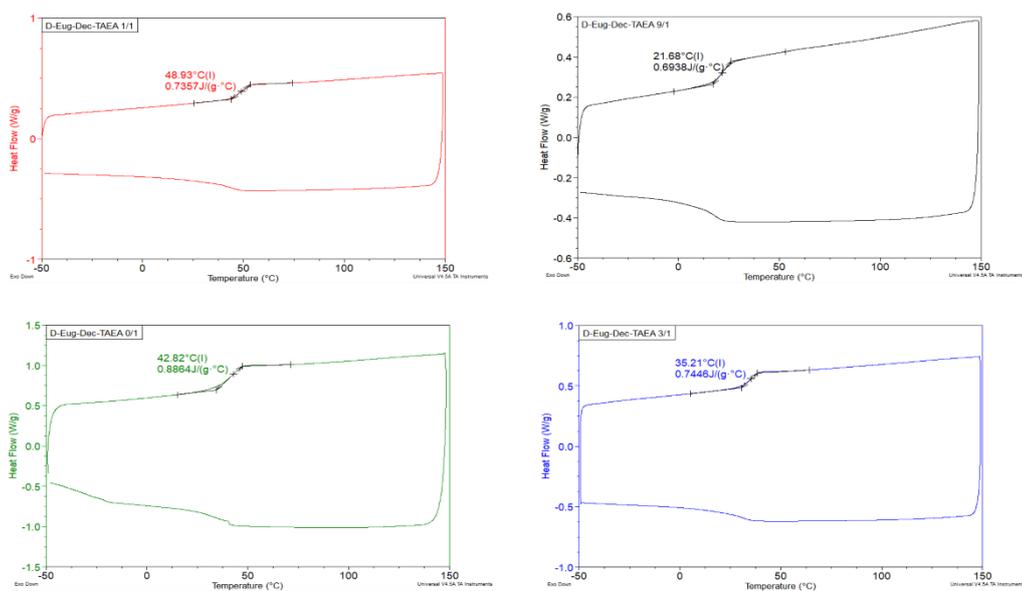


Figure A- 24 DSC 2^{ème} montée et descente pour les différents combinaisons réticulées

