



THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Présentée et soutenue le 22 octobre 2015 par :

Quentin GIRKA

Synthèse de dérivés furaniques à partir de biomasse et leur utilisation pour la synthèse de tensioactifs gemini

Directeur de thèse

Dr. Norbert HOFFMANN

Composition du Jury :

F. ALLAIS	Professeur, AgroParisTech, Directeur de la Chaire Agro-Biotechnologies Industrielles	Rapporteur
F. JÉRÔME	Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitier	Président du jury, Rapporteur
N. HOFFMANN	Directeur de Recherche CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de Thèse
J. LE BRAS	Directeur de Recherche CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Codirecteur de Thèse
S. MARINKOVIC	Ingénieur R&D, Service Chimie et Evaluation, Société ARD	Invité

THÈSE

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie organique

Présentée et soutenue le 22 octobre 2015 par :

Quentin GIRKA

Synthèse de dérivés furaniques à partir de biomasse et leur utilisation pour la synthèse de tensioactifs gemini

Directeur de thèse

Dr. Norbert Hoffmann

Composition du Jury :

F. ALLAIS	Professeur, AgroParisTech, Directeur de la Chaire Agro-Biotechnologies Industrielles	Rapporteur
F. JÉRÔME	Directeur de Recherche CNRS, Université de Poitier	Président du jury, Rapporteur
N. HOFFMANN	Directeur de Recherche CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Directeur de Thèse
J. LE BRAS	Directeur de Recherche CNRS, Université de Reims Champagne-Ardenne	Codirecteur de Thèse
S. MARINKOVIC	Ingénieur R&D, Service Chimie et Evaluation, Société ARD	Invité

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse, le docteur Norbert Hoffmann pour son encadrement, ses conseils et l'autonomie qu'il a su me donner. Je tiens également à remercier les docteurs Boris Estrine et Siniša Marinković de la société ARD pour m'avoir confié ce projet et m'avoir soutenu, même lorsque rien ne fonctionnait. Je remercie également Jean Le Bras et Jacques Muzart pour leurs conseils avisés et leurs participations aux discussions.

Je tiens à remercier les rapporteurs, Florent Allais et François Jérôme pour avoir accepté d'être dans ce jury et pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit.

Je remercie également le Jovial Emmanuel Riguet pour tous les conseils qu'il a su me donner pour les différentes manipulations ainsi que pour les discussions enrichissantes. Merci à Fabienne Grellepois pour son oreille attentive, prends bien garde aux sulfites.

Comme dans tous laboratoires, rien ne serait possible sans ces travailleurs de l'ombre, techniciens et ingénieurs qui prennent soin de réaliser les analyses et nos formations sur leurs appareils préférés. Pour tous cela et bien plus, toute ma gratitude va à Sylvie Lanthony et Agathe Martinez, Magalie Limousin, Nicolas Hausser et Sandrine Richard.

La thèse est une étape exigeante qui serait probablement insupportable sans la proximité entre les différents thésards, c'est pourquoi je remercie chaleureusement Maxence Bos, mon collègue de paillasse, principalement pour son sens de l'humour distingué et stimulant, les anciens qui ont déjà obtenu le précieux sésame, Audrey, Solenne, Camille et Chantal ainsi que Guillaume « el Chauvo » pour son exubérance et Ahmed pour toutes ces pauses qui ont probablement sauvé mes nerfs. Je n'oublie pas non plus ceux qui sont arrivés récemment et qui ont ramené la vie dans les couloirs bien sombres de cette troisième année, Abdou, Michael, Nathalie et Safa.

Un grand merci à Nico et Aurore pour m'avoir accueilli aussi chaleureusement et m'avoir fait rencontrer autant de personnalités différentes.

Enfin, je remercie mes compagnons de Master, Romain, J-C et Xavier « le fils du diable » pour tous ces moments devant le rugby et au RU. N'oublions pas qu'il y a un lien entre les CCM et les ours...

Je remercie une fois encore Maxence, Anaïs et Léandre pour toutes ces soirées au Sherlock et ailleurs. Anaïs pour les paniers apéro et ses bonnes relations avec les serveuses et Léandre qui manque cruellement de volonté le jeudi soir.

Et pour conclure, un grand merci à Adeline pour m'avoir supporté pendant ces années et fait découvrir le monde de Mickey.

Enfin, je remercie l'ANRT, le CNRS, l'université et le fond FEDER ainsi que la région Champagne-Ardenne pour le soutien logistique et financier.

Liste des abréviations

AcOEt	Acétate d'éthyle
AcOH	acide acétique
AcONa	acétate de sodium
ARD	Agro-Industrie Recherche et Développement
AZADO	<i>N</i> -Oxyde de 2-azaadamantane
BDMS	Bromure de bromodiméthylsulfonium
BHMF	2,5-bishydroxyméthylfurfural
bipy	2,2'-bipyridine
BMF	5-(bromométhyl)furfural
BMIM	1-butyl-3-méthylimidazolium
Bu-DBUCl	chlorure de butyl-1,8-diazabicycloundec-7-ène
CMC	Concentration micellaire critique
DFF	2,5-difromylfurane
DMA	diméthylacétamide
DMF	2,5-diméthylfurane
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DMTHF	2,5-diméthyltétrahydrofurane
EMIM	1-éthyl-3-méthylimidazolium
équi	équivalent
<i>et al</i>	<i>et alii</i>
FDCA	acide 2,5-difurandicarboxylique
g	gramme
HMF	5-hydroxyméthylfurfural
HPLC	chromatographie liquide haute performance
HT	hydrotalcite
IBX	acide 2-iodoperbenzoïque
iPA	alcool isopropylique
IR	infra rouge

J	coefficient de perméabilité
m	mètre
MF	2-méthylfurane
MHz	mégahertz
MIBK	méthylisobutylcétone
Mpa	Mégapascal
MTHF	2-méthyltétrahydrofurane
N	Newton
N_a	Nombre d'Avogadro
NEt ₃	triéthylamine
PEF	polyéthylènefuranoate
PEG	polyéthylèneglycol
PET	polyéthylènetéréphtalate
pH	potentiel hydrogène
R	Constante des gaz parfaits
R _x	rayon de courbure
R&D	Recherches et Développements
RMN	résonance magnétique nucléaire
T	température
TA	température ambiante
TEACI	chlorure de tétraéthylammonium
TEMPO	<i>N</i> -Oxyde de tétraméthylpipéridine
TFAH	acide trifluoroacétique
THF	tétrahydrofurane
UV	ultraviolet
Γ	excès de surface
γ	tension à l'interface
ΔP	gradient de pression
θ	angle de mouillage
°C	degrés Celsius
HFCA	hydroxyméthylfurancarboxylique

Résumé

À cause du renforcement des réglementations et de l'évolution de l'opinion publique, les tensioactifs issus de la biomasse sont de plus en plus étudiés. À l'heure actuelle, la diversité structurelle de ces composés reste faible et est bien loin de concurrencer les produits issus des ressources fossiles. Pour enrichir les structures disponibles, nous nous sommes intéressés aux composés furaniques, comme le 2,5-diformylfurane (DFF) synthétisés à partir des sucres. Dans cette optique, nous avons tout d'abord généralisé et optimisé une méthode de synthèse originale du DFF. Ce procédé permet de s'affranchir de l'usage des métaux de transition ou des liquides ioniques. Le système utilisé pour convertir des substrats complexes, comme les amidons, repose sur l'action combinée d'acide borique, de bromure de sodium et d'acide formique dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'acide borique joue un rôle majeur dans ce système puisqu'il est impliqué dans les étapes de déconstruction de la biomasse, d'isomérisation des unités glucose en fructose et dans la formation du HMF. Le bromure de sodium dans le DMSO permet l'oxydation sélective en DFF alors que l'acide formique joue un rôle d'accélérateur dans cette étape. Dans ces conditions, nous avons été capables de produire du DFF à une échelle de plusieurs dizaines de grammes avec des rendements de l'ordre de 20%. Après l'optimisation de la synthèse, nous avons également étudié le mécanisme d'oxydation impliqué dans cette transformation.

La seconde partie de l'étude a été la transformation du DFF en composés tensioactifs. Au terme d'une synthèse de cinq étapes, nous avons obtenu des produits zwitterioniques originaux avec des rendements d'environ 50%. Ces composés de type *gemini* issus de la transformation des sucres montrent de bonnes propriétés comme des concentrations micellaires critiques très faibles comparables aux autres tensioactifs *gemini* déjà étudiés.

Mots clés : biomasse, 2,5-diformylfurane, acide borique, glucides, *gemini* tensioactifs, diméthylsulfoxyde, oxydation.

Abstract

Due to stricter regulations and the development of public opinion, surfactants synthesized from biomass are becoming increasingly interesting. However, the structural diversity of these compounds is still too low to compete with the products synthesized from fossil resources. In order to increase the diversity of available structures, we focused on common furanic building blocks, such as 2,5-diformylfuran (DFF), which are synthesized from carbohydrates. Firstly, we optimized a new and innovative synthesis of DFF. This method allowed us to use neither transition metal catalysts nor ionic liquids. The system we used to convert complex substrates, such as starch, relies on boric acid, sodium bromide and formic acid in dimethylsulfoxide (DMSO). Boric acid plays a key role in this system. It is involved in the biomass deconstruction, glucose to fructose isomerization and HMF formation. Sodium bromide in DMSO promotes the oxidation to DFF and formic acid increases the rate of this step. By using this system, we were able to synthesize DFF from glucose at multigram scale with 20% yield. After optimization of the synthesis, we investigated the oxidation mechanism.

The second part of this work was focused on the conversion of DFF into new *gemini* surfactants. At the end of a five steps transformation, zwitterionic products were obtained with 50% yield. These *gemini* type compounds show interesting properties such as very low critical micellar concentration which are similar to those measured for already reported *gemini* surfactants.

Keywords : biomass, 2,5-diformylfuran, boric acid, carbohydrates , *gemini* surfactant, dimethylsulfoxide, oxidation.

Table des matières

Remerciements	3
Liste des abréviations	6
Résumé	8
Abstract	9
Introduction Générale.....	15
Bibliographie.....	18
Chapitre 1 : Composition et Valorisation de la Biomasse	19
1. Introduction	20
2. Composition de la biomasse lignocellulosique	21
2.1. La cellulose	21
2.2. L'hémicellulose.....	23
2.3. La Lignine	24
3. Valorisation de la biomasse.....	25
3.1. Le furfural	25
3.1.1. Synthèse du furfural à partir de xylose.....	26
3.1.2. Synthèse du furfural à partir de xylane	28
3.1.3. Synthèse du furfural à partir de biomasse lignocellulosique.....	29
3.1.4. Mécanisme de formation du furfural à partir de xylose.....	31
3.2. Le 5-hydroxyméthylfurfural.....	33
3.2.1. Synthèse du 5-hydroxyméthylfurfural à partir de fructose	33
3.2.2. Synthèse du HMF à partir de glucose	35
3.2.3. Synthèse du HMF à partir de polymères de glucose.....	39
3.2.4. Mécanisme de formation du HMF à partir de fructose	42
3.3. Valorisation du HMF et du furfural	43
3.3.1. Production d'additifs pour les carburants.....	46
3.3.2. Synthèses et valorisations du FDCA.....	48
4. Cadre et objectifs de la thèse.....	53
Bibliographie.....	55
Chapitre 2 : Synthèse du 5-hydroxyméthylfurfural et son oxydation en 2,5-diformylfurane..	63
1. Introduction	64
2. Synthèse du 2,5-diformylfurane : rappels bibliographiques	65
2.1. Oxydation du HMF en présence de manganèse	65

2.2.	Oxydation du HMF en présence d'iode hypervalent	67
2.3.	Oxydation du HMF en présence de TEMPO	68
2.4.	Oxydation du HMF au cuivre.....	69
2.5.	Oxydation du HMF en présence de Vanadium	70
2.6.	Oxydation du HMF en présence de ruthénium	70
2.7.	Oxydation du HMF en présence de dioxyde de titane	71
2.8.	Synthèse de DFF à partir des sucres.....	71
3.	Résultats et discussion.....	74
3.1.	Synthèse de furfural et de HMF	74
3.2.	Synthèse de 2,5-diformylfurane	81
3.3.	Étude mécanistique de l'oxydation HMF.....	84
4.	Conclusion.....	91
	Partie Expérimentale	92
	Bibliographie.....	96
	Chapitre 3 : Synthèse de composés tensioactifs.....	99
1.	Introduction	100
2.	Généralités et propriétés des tensioactifs	101
2.1.	Les types de tensioactifs.....	101
2.1.1.	Les tensioactifs anioniques.....	102
2.1.2.	Tensioactifs cationiques	103
2.1.3.	Les tensioactifs zwitterioniques	104
2.1.4.	Les tensioactifs non ioniques	104
2.2.	Propriétés des tensioactifs	105
2.2.1.	Tensioactifs et tension de surface.....	105
2.2.2.	Pouvoir moussant	105
2.2.3.	Le pouvoir mouillant.....	109
2.2.4.	La Concentration Micellaire Critique	109
3.	Résultats et Discussions	116
3.1.	Optimisation de la synthèse.....	118
3.1.1.	Amination réductrice.....	118
3.1.2.	Réduction du cycle furanique.....	120
3.1.3.	Addition de Michael et libération des acides	125
3.2.	Test des propriétés tensioactives	128

3.2.1.	Détermination des concentrations micellaire critique.....	128
3.2.2.	Évaluation du pouvoir mouillant.....	132
4.	Conclusion.....	133
	Partie Expérimentale	134
	Bibliographie.....	144
	Conclusion Générale	146

Introduction Générale

Depuis le début du XX^{ème} siècle, la plupart de nos besoins énergétiques sont comblés par l'utilisation des ressources fossiles. Cependant, avec l'émergence de nouveaux consommateurs, comme l'Inde et la Chine, les capacités de production vont progressivement devenir insuffisantes pour satisfaire la demande.¹ Il faut également mentionner que l'utilisation intensive de ces ressources conduit à l'augmentation de la pollution et à l'apparition de problèmes de santé (asthme, allergies...). Si on ajoute à cela que ces ressources ne sont pas, ou peu, renouvelables, on comprend aisément que des alternatives soient activement recherchées.

Dans ce contexte, de nombreuses alternatives pour la fourniture d'énergie sont développées (éoliennes, photovoltaïque...). Cependant, même si la production d'énergie concentre la plus grande consommation des ressources fossiles, les alternatives actuellement proposées ne peuvent pas s'y substituer pour l'utilisation par les industries chimiques. Dans cette optique, la biomasse peut être considérée comme une source intéressante avec l'apparition des concepts de raffinerie du végétal dans les années 1980. Ce système s'inspire largement des raffineries de pétrole dans lesquelles le pétrole brut est transformé en nombreux produits à valeur ajoutée (carburants, synthons pour l'industrie chimique...). C'est dans ce contexte que des entreprises comme Agro-Industrie Recherches et Développement (ARD) sont engagées dans le développement de nouvelles méthodologies pour la valorisation de la biomasse.^{2,3}

Les industries chimiques regroupent énormément de domaines différents allant de la fabrication de produits de grande consommation (textiles, plastiques...) à des produits spécialisés (supraconducteurs...). Pour notre part, nous nous sommes intéressés aux composés tensioactifs largement utilisés, tant par les industriels que par les particuliers. Le marché des tensioactifs est en constante augmentation et pourrait générer jusqu'à 30 Milliards d'euros de chiffre d'affaires en 2018.⁴ Dans ce marché, les composés issus de la pétrochimie étaient encore largement majoritaires en 2002, avec 69% de la production mondiale et seulement 31% à partir de ressources végétales ou animales, pour un volume total de plus de 2500 kt/an.⁵ Avec de tels chiffres, on comprend aisément que l'utilisation des agro-ressources représente une opportunité. Cependant, les tensioactifs issus des ressources renouvelables ne sont pas encore économiquement compétitifs avec leurs homologues fossiles. Quoi qu'il en soit, avec l'évolution de l'opinion publique et l'apparition de nombreux

labels, la demande pour des produits plus respectueux de l'environnement permet peu à peu de passer outre le surcoût de production. Parmi ces produits, on pourra citer les polyglucosides d'alkyle qui ont déjà fait l'objet de travaux de thèse au sein de la société ARD.⁶

Nos travaux s'inscrivent dans la continuité des collaborations entre la société ARD et le groupe méthodologie en synthèse organique de l'Institut de Chimie Moléculaire de Reims. Cette association a permis de réunir différents savoir-faire, comme la valorisation directe de la biomasse, développée chez ARD depuis de nombreuses années, et la transformation des produits dérivés de la biomasse tel que le furfural au sein de l'ICMR. Nos travaux utiliseront ces deux compétences afin de synthétiser de nouvelles molécules tensioactives innovantes à partir de biomasse.

Ce mémoire sera divisé en trois chapitres :

Le premier présentera un état des lieux de différentes voies de valorisation de la biomasse lignocellulosique actuellement développées.

Après cet aperçu de la littérature, nous décrirons les différentes synthèses du 2,5-diformylfurane (DFF) déjà existantes. Nous détaillerons le développement d'une nouvelle voie de synthèse du DFF sans métal de transition à partir de nombreux substrats. Nous présenterons également de nouveaux éléments pour la compréhension du mécanisme de formation du DFF dans ces conditions.

Enfin, nous exposerons les résultats de la synthèse de nouveaux composés tensioactifs à partir du DFF. L'évaluation des propriétés de ces molécules sera également décrite.

Bibliographie

- 1 Énergie, technologie et politique climatique : les perspectives mondiales à l'horizon 2030, European Commission.
- 2 S. Despax, *Développement de méthodologies de synthèse d'hydroxyméthylfurfural à partir de biomasse lignocellulosique*, thèse de doctorat : Chimie organique, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.
- 3 C. Laugel, *Oxydation catalytique de la biomasse : oxydation photo-fenton de l'amidon et oxydation de l'hydroxyméthylfurfural*, thèse de doctorat : Chimie organique, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.
- 4 *Market study : Surfactants report*, Ceresena Research, 2012.
- 5 M. Rocher, *Segmentation des utilisations des agro-tensioactifs et de leurs marchés potentiels*, ADEME 2002.
- 6 C. Ludot, *Développement de méthodologies de synthèse de tensioactifs glycosidiques à partir de biomasse lignocellulosique*, thèse de doctorat : Chimie organique, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.

Chapitre 1 :
Composition et Valorisation de la
Biomasse

1. Introduction

La biomasse lignocellulosique permet l'accès aux dérivés furaniques comme le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et le furfural. Le HMF et le furfural sont considérés comme des molécules plateformes ou « building blocks », c'est-à-dire qu'elles peuvent être utilisées pour obtenir de très nombreux dérivés. La production industrielle du furfural est déjà bien maîtrisée et son dérivé, l'alcool furfurylique, est largement exploité.^{1,2,3,4,5} Les dérivés hydrogénés et déoxygenés comme le méthyltétrahydrofurane (MTHF) sont regardés à la fois comme des solvants et des additifs pour les carburants. Le 5-hydroxyméthylfurfural, quant à lui, n'est pour le moment pas produit à l'échelle industrielle. À cause de sa forte réactivité, le HMF est très difficile à purifier et à conserver sur de longues périodes. Pour résoudre ce problème, le HMF peut être oxydé pour fournir des composés plus stables comme le 2,5-diformylfurane (DFF) ou l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA). Ces composés peuvent être utilisés pour la synthèse de carburants et de nouveaux polymères capables de se substituer aux dérivés de l'acide téréphtalique.

Après avoir présenté la composition de la biomasse lignocellulosique, nous exposerons différentes synthèses de furfural et du HMF. Enfin, nous présenterons quelques exemples de valorisation de ces composés en carburants et polymères.

2. Composition de la biomasse lignocellulosique

Le terme biomasse regroupe de nombreux composés et sa définition varie selon les auteurs et le contexte de l'étude. Afin de fixer clairement son usage, le Parlement européen en a donné une définition bien délimitée : « biomasse : la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture (y compris les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux ». ⁶ Dans un souci de clarté et dans la suite du manuscrit, l'utilisation du terme biomasse fera référence uniquement à la biomasse lignocellulosique.

Cette biomasse est composée principalement de trois bio-polymères (figure 1) : la cellulose (hexoses), la lignine (composés aromatiques) et l'hémicellulose (pentoses). La distribution de ces composés varie fortement en fonction de l'origine botanique et des conditions de culture. Malgré cette grande variation de composition d'une source à l'autre, on retiendra généralement une répartition de l'ordre de 70% de composés osidiques (cellulose et hémicellulose) et 25% de lignine. En plus des composés carbonés, on retrouvera, entre autres, des composés soufrés, des protéines et des cendres.

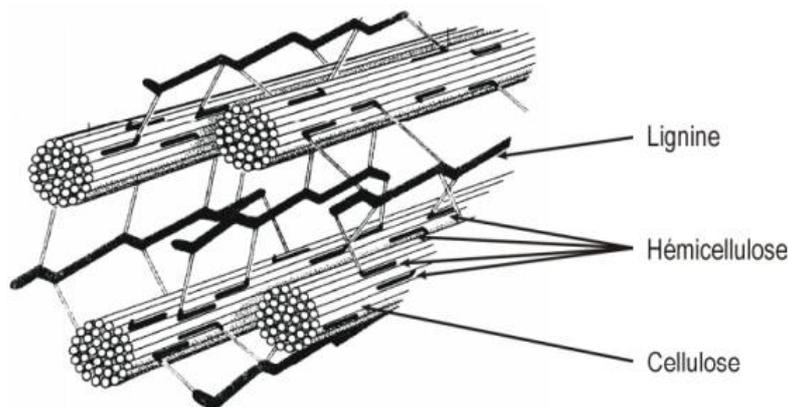


Figure 1: représentation classique de la structure de la biomasse lignocellulosique

2.1. La cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant dans la nature. On estime qu'un arbre peut produire jusqu'à 10 g de cellulose par jour, ce qui correspondrait à $1,3 \cdot 10^{10}$ tonnes par an à l'échelle de la planète. ^{7,8}

La cellulose est composée d'un enchainement d'unités de D-anhydroglucopyranose reliées par des liaisons glycosidiques β (1 \rightarrow 4).⁹ Dans ce polymère, le motif de répétition est la cellobiose, un dimère de glucose souvent utilisé comme substrat modèle pour la transformation de la cellulose (Figure 2).

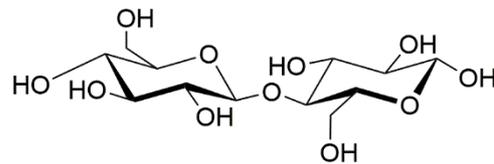


Figure 2: structure de la cellobiose

Les unités D-anhydroglucopyranoses s'organisent en formant un homopolymère linéaire selon une configuration chaise 4C_1 . À cause de la structure de la liaison β , deux unités anhydroglucopyranoses consécutives alternent avec une rotation de 180°. Cette alternance fait de la cellulose une structure très symétrique, à l'intérieur de laquelle les groupements hydroxyles et hydroxyméthyles forment un réseau très dense de liaisons hydrogènes (figure 3). L'orientation des substituants en position équatoriale entraîne la formation d'autres interactions entre les différentes chaînes de cellulose adjacentes.^{10,11,12} Selon le type de cellulose concerné, les liaisons entre les différents feuillets peuvent également se faire *via* des interactions de types Van Der Waals.^{11,12} La somme de ces interactions inter- et intra- chaînes sont à l'origine de la formation des microfibrilles qui s'entassent les unes autour des autres. L'organisation interne de la cellulose fait apparaître des zones cristallines peu accessibles et

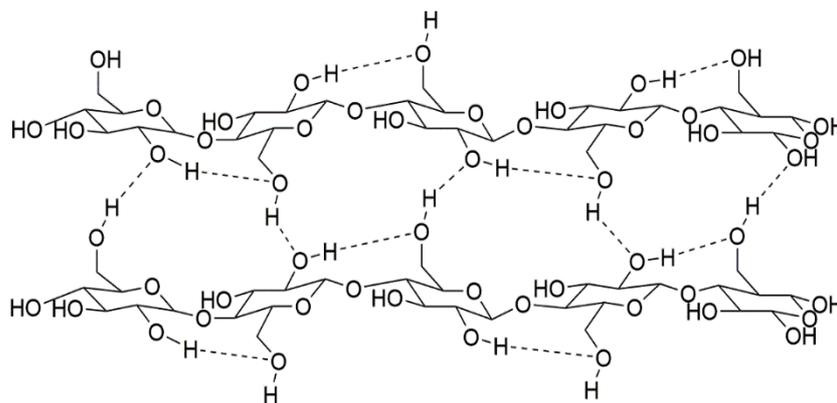


Figure 3: schéma de la structure de la cellulose

très rigides et des zones amorphes moins résistantes.^{13,14} Une étude *in silico* a confirmé que les zones amorphes et cristallines se différencient par leur réseau de liaisons hydrogènes avec 8 liaisons hydrogènes pour une maille cristalline et seulement 5,3 pour une maille amorphe.¹⁵

À titre d'illustration de la solidité de la cellulose, la durée de demi-vie de son hydrolyse non catalysée est estimée entre 5 et 8 millions d'années.¹⁶

Il est important de bien noter qu'aucune cellulose n'est réellement composée que d'unités anhydroglucopyranose. Comme bien souvent dans les structures naturelles, des défauts s'y introduisent avec l'incorporation d'autres sucres comme le D-mannose, le D-galactose ou le D-xylose. L'intercalation de ces sucres est à l'origine d'une certaine déstabilisation de la structure de la cellulose ce qui diminue sa rigidité.

Enfin, comme tous les polymères, la cellulose peut être caractérisée par son degré moyen de polymérisation en nombre qui peut varier sensiblement de 15000 unités pour la cellulose du coton à 10000 en moyenne pour celle du bois.^{9,17}

2.2. L'hémicellulose

Si la cellulose possède une structure relativement stable et organisée, l'hémicellulose, pour sa part, est un polymère mixte composé d'au moins 5 sucres différents avec en plus un nombre important de groupements acétylés. Par opposition à la cellulose qui est composée de sucres à 6 chaînons, l'hémicellulose est principalement composée de xylane, un polymère de D-xylose.¹⁸ À titre d'exemple, une structure d'hémicellulose possible est décrite avec la Figure 4.¹⁸ À cause de la grande complexité des hémicelluloses, une structure générale ne sera pas proposée.

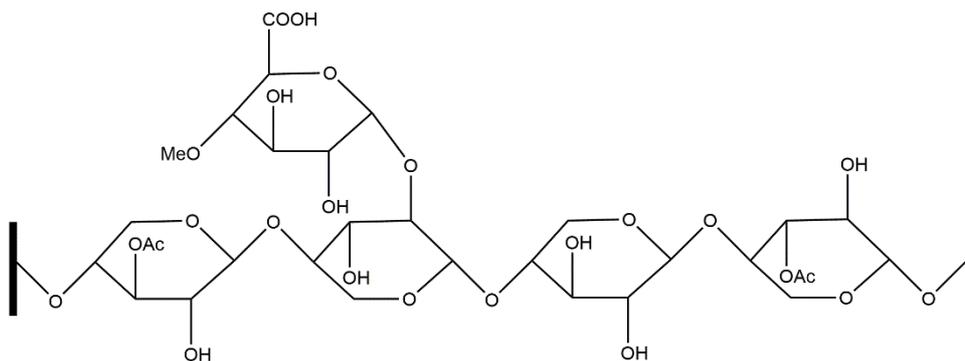


Figure 4 : structure d'une hémicellulose¹⁸

À cause de la variété structurale de l'hémicellulose et de la présence d'hydroxyles acétylés, la formation de zones cristallines est impossible. De ce fait, l'hémicellulose est beaucoup moins résistante que la cellulose ce qui explique que sa valorisation en furfural est plus simple.

2.3. La Lignine

Pour conclure sur les constituants de la biomasse, la dernière fraction est la lignine. Contrairement aux deux autres, elle n'est pas constituée de sucres mais de monomères aromatiques, avec notamment l'alcool paracoumarylique, l'alcool sinapylique et l'alcool coniférylique (Figure 5).¹⁹

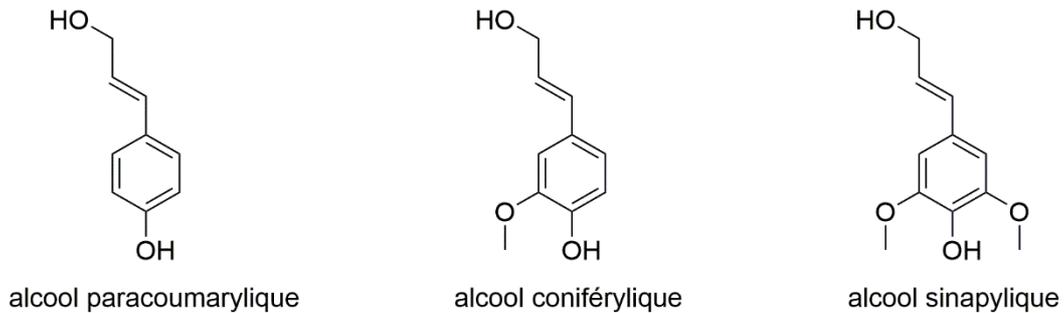


Figure 5 : monomères de la lignine

On remarque immédiatement que la polymérisation de ces espèces peut conduire à une grande complexité finale ce qui explique la difficulté pour proposer une structure générique.

Dans le cadre de ce travail, la lignine ne sera pas considérée et ses valorisations ne seront pas détaillées. On peut cependant noter que la dépolymérisation de la lignine est un domaine de recherche très étudié pour la formation de composés aromatiques.^{20,21,22,23,24,25}

3. Valorisation de la biomasse

Il existe de nombreuses voies de valorisation de la biomasse développées par l'homme depuis la nuit des temps. Historiquement, les premières utilisations de la biomasse sont la production d'énergie (chauffage, cuisson...) et la fabrication de boissons alcooliques. Même si nos sociétés sont massivement tournées vers les ressources fossiles, c'est bien la maîtrise de ces ressources qui nous a conduits à notre mode de vie actuel, principalement *via* le développement de l'agriculture. Actuellement, la valorisation de la biomasse fait presque exclusivement référence aux transformations postérieures à la révolution industrielle, comme la production d'énergie avec le charbon et les centrales thermiques. Les usages ancestraux, comme la fabrication de meubles, de tissus et de différents ustensiles, sont de plus en plus concurrencés par les métaux et les matières polymères (PET, polyamides...) issues de la pétrochimie.

Aujourd'hui, la valorisation de la biomasse lignocellulosique se détourne des applications directes les plus évidentes afin de diminuer la part de la chimie issue des ressources fossiles. Ces nouvelles applications sont particulièrement intéressantes puisqu'elles donnent accès, entre autres, aux dérivés furaniques, qui trouvent leurs utilités dans de nombreux domaines comme les biocarburants^{26,27} ou la chimie fine^{28,29}. Comme le montre l'étude de la bibliographie, deux dérivés furaniques concentrent la majorité des publications récentes dans ce domaine : le furfural et le 5-hydroxyméthylfurfural.

3.1. Le furfural

Le furfural est issu de la dégradation des pentoses, comme le xylose, en milieu acide à haute température. Historiquement, la synthèse industrielle du furfural à partir de pentoses en présence d'acide sulfurique dilué a commencé avec la compagnie Quaker Oats pour la valorisation de déchets de l'industrie céréalière.^{30,31} Ce procédé permettait d'obtenir jusqu'à 50% de rendement. L'avantage de ce procédé réside dans sa simplicité, à telle point que cette synthèse a été adaptée aux exigences des travaux pratiques pour les étudiants.³² Depuis lors, la synthèse industrielle du furfural a été largement modifiée et exploitée.^{33,34,35,36,37,38,39}

3.1.1. Synthèse du furfural à partir de xylose

La transformation du xylose en furfural est le procédé le plus simple pour sa synthèse. Comme le montre le Tableau 1, il existe de nombreux moyens de convertir le xylose en furfural. Les plus simples font appel aux acides forts en milieu aqueux à haute température (tableau 1, entrées 1-3). Cependant, l'emploi de ces acides à haute température n'est pas compatible avec le développement d'une chimie respectueuse de l'environnement et peut poser des problèmes de manipulation (risques chimiques pour les manipulateurs, corrosion des réacteurs...). De plus, aucun de ces systèmes ne permet d'obtenir des rendements supérieurs à 50% en furfural. Cette limitation est due à la formation de composés polymériques issus de la condensation du furfural sur lui-même, ainsi qu'aux différentes réactions de dégradations des sucres dans ces conditions extrêmes. Pour remédier à ces limitations, l'usage de systèmes biphasiques peut être un atout majeur. L'addition de méthylisobutylcétone à une solution diluée d'acide chlorhydrique augmente le rendement jusqu'à 80% en furfural (tableau 1, entrée 4). D'autres travaux ont montré que d'excellents rendements peuvent être obtenus dans le toluène associé à une solution diluée d'acide sulfurique en présence de chlorure de sodium.⁴⁰

Pour éviter l'usage des acides forts, corrosifs et polluants, des systèmes reposants sur des acides solides ont été développés (tableau 1, entrées 5, 6, 8-11). Les résines permettent d'obtenir jusqu'à 98% de rendement à partir du xylose dans un milieu eau-toluène (tableau 1, entrée 5). L'avantage principal de cette méthode est la possibilité de recycler la résine avec cependant une perte d'activité (90% à la seconde utilisation).⁴¹ La perte d'activité de l'acide dans ces conditions met en avant une limitation de la catalyse hétérogène pour ce type de transformation. Les dérivés du graphène, un composé carboné à la structure hautement organisée, induisent la conversion du xylose en furfural avec des rendements satisfaisants (entrée 6).⁴² Enfin, la synthèse de furfural à partir de xylose a été réalisée sans catalyseur dans des liquides ioniques acides comme solvants (tableau 1, entrée 12).⁴³

La comparaison de la réactivité du xylose en présence de silice mésoporeuse acide dans différents systèmes de solvants (tableau 1, entrées 9-11) montre bien que celui-ci joue un rôle prépondérant pour la synthèse de furfural. Bien que l'eau soit un milieu très intéressant d'un point de vue écologique, il n'est clairement pas compétitif avec le DMSO avec

un rendement en furfural de 14% (tableau 1, entrée 10) et 75% (tableau 1, entrée 9) respectivement et des conversions de 25% et 91%. L'ajout de toluène à l'eau (tableau 1, entrée 11) augmente à la fois la sélectivité et la conversion (91%) du xylose et fournit le furfural avec un rendement de 76%.⁴⁴ Enfin, dans le DMSO sans addition de catalyseur à 150 °C (tableau 1, entrée 7), le xylose est converti en furfural avec 25% de rendement.⁴⁵ Il est important de noter que pour conserver des milieux réactionnels liquides, certaines réactions sont menées à haute pression (50 bars).

Tableau 1: synthèse de furfural à partir de xylose

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Rendement</i>
1 ⁴⁶	H ₂ O	HCl	170	30%
2	H ₂ O	H ₂ SO ₄	135	17%
3	H ₂ O	H ₃ PO ₄	180	28%
4 ⁴⁶	H ₂ O/MIBK	HCl	170	82%
5 ⁴¹	H ₂ O/toluène	H-mordenite	260	98%
6 ⁴²	H ₂ O	SGO	200	62%
7 ⁴⁵	DMSO	-	150	25%
8 ⁴⁷	DMSO	Nafion 117	150	60%
9 ⁴⁴	DMSO	MCM-41-SO ₃ Hc	140	75%
10 ⁴⁴	H ₂ O	MCM-41-SO ₃ Hc	140	14%
11 ⁴⁴	H ₂ O/toluène	MCM-41-SO ₃ Hc	140	76%
12 ⁴³	[EMIM][HSO ₄ ⁻]	-	100	62%

3.1.2. Synthèse du furfural à partir de xylane

Comme nous l'avons montré, la synthèse du furfural à partir de xylose est relativement simple et efficace en présence de catalyseurs acides. La valorisation du xylane, qui implique en plus une étape de dépolymérisation, est bien plus difficile. Comme avec le xylose, de nombreuses méthodes ont été développées. Pour permettre la conversion de ce polymère, des catalyseurs métalliques se sont révélés efficaces. À titre d'exemple, le trichlorure de chrome hexahydraté fournit 63% de rendement en furfural à 200 °C dans le liquide ionique [BMIM]Cl sous irradiation micro-onde.⁴⁸ Plus classiquement, l'utilisation dans un milieu

THF/H₂O de trichlorure d'aluminium hexahydrate associé au chlorure de sodium conduit à un rendement en furfural de 80% à 150 °C sous irradiation micro-onde.⁴⁹

3.1.3. Synthèse du furfural à partir de biomasse lignocellulosique

Pour conclure, la valorisation des pentoses naturels contenus dans les hémicelluloses a été étudiée. Dans ce cadre, deux grandes stratégies ont été développées. La première consiste à séparer les différents constituants avant leurs transformations. Ces procédés ne seront pas détaillés, mais on pourra mentionner l'isolement par explosion à la vapeur et précipitation par addition d'éthano⁵⁰ et l'extraction en milieu organique⁵¹.

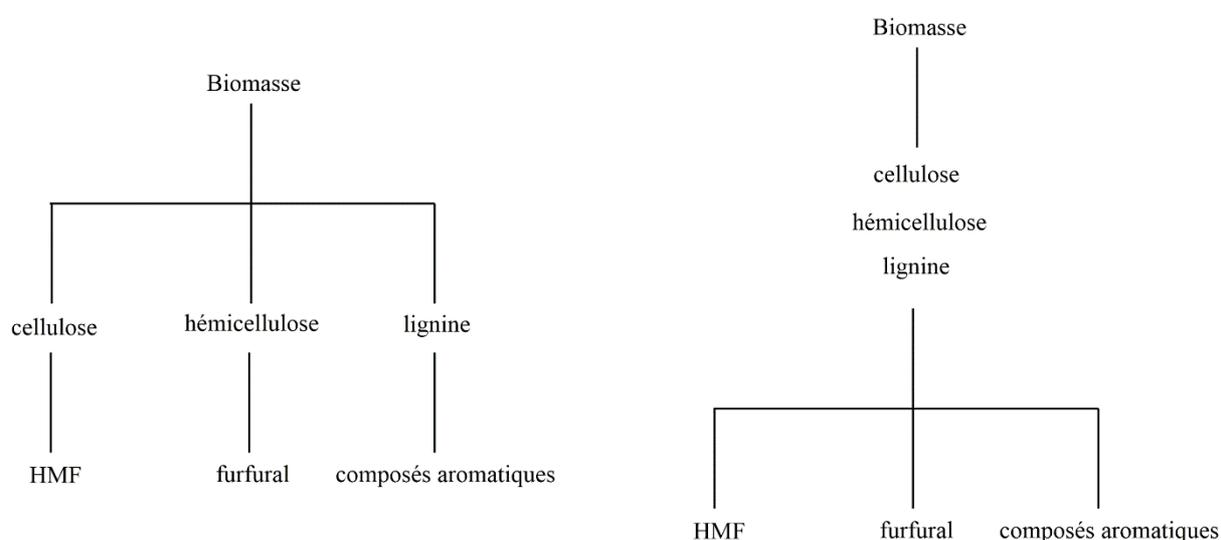


Figure 6 : les voies de valorisation de la biomasse

Récemment, certains liquides ioniques ont été développés pour l'extraction sélective des hémicelluloses mais le procédé doit encore être amélioré.⁵² L'avantage de ces techniques est que les autres composés comme les cendres, les protéines et la lignine ne sont plus présents pendant la transformation des sucres. La seconde approche consiste à valoriser l'ensemble des composés de la biomasse en une étape puis de séparer les produits obtenus. L'avantage incontestable de cette méthode est qu'elle ne nécessite pas de prétraitement. Cependant, la présence simultanée de tous ces composés peut entraîner des réactions secondaires indésirables comme des polycondensations.

À première vue, la conversion des hémicelluloses devraient être relativement similaire à celle du xylane, leur constituant principal. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle la plupart

des études sont menées sur ce substrat. Quoi qu'il en soit, dans la biomasse, l'hémicellulose permet notamment de lier la cellulose et la lignine grâce à sa structure très branchée. Cette organisation particulière entraîne la formation d'une structure rigide, avec un réseau de liaisons hydrogènes dense ce qui rend l'hydrolyse et la conversion des hémicelluloses bien plus difficile que celle du xylane pur.⁵³

Tableau 2: synthèse de furfural à partir de biomasse lignocellulosique

<i>Entrée</i>	<i>Substrat</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Temps (minutes)</i>	<i>Rendement</i>
1⁴⁸	Maïs	BMIMCl	CrCl ₃ , 6H ₂ O	400 W	3	23%
2⁴⁹	Maïs	THF/H ₂ O	AlCl ₃ .6H ₂ O	140	60	51%
3⁴⁹	Pin	THF/H ₂ O	AlCl ₃ .6H ₂ O	140	60	29%
4⁵⁴	Maïs	H ₂ O	A1,5g-B90mL-T180	180	170	33%
5⁵⁵	Maïs	H ₂ O	NbOPO ₄	160 (MW)	30	23%
6⁵⁶	Bagasse	H ₂ O/toluène	SAPO-44	170	240	90%
7⁵⁷	Paille	H ₂ O	Bétaïne chlorohydrate	150 (MW)	60	65%

Comme attendu, le système CrCl₃.6H₂O/[BMIM]Cl qui conduisait à 63% de rendement en furfural à partir de xylane ne permet d'obtenir que 23% de furfural à partir de maïs (tableau 2, entrée 1).⁴⁸ Bien que les systèmes biphasiques déjà décrits soient prometteurs avec 51% de rendement en furfural à partir de maïs, leur efficacité reste limitée par la présence des sels,

indispensables pour la bonne séparation de la phase organique et l'obtention du système biphasique (tableau 2, entrées 2-3).⁴⁹ Dans les mêmes conditions, le maïs (entrée 2) et le bois de pin (tableau 2, entrée 3) fournissent respectivement 51% et 29% de rendement en furfural. Cette différence montre clairement que le développement de la production des produits issus de la biomasse et des technologies associées doit se faire en prenant en considération les contraintes territoriales et le contexte de l'agriculture locale. À titre d'illustration, la transformation de la bagasse issue de la canne à sucre en furfural est très efficace (tableau 2, entrée 6).⁵⁶ De ce fait, c'est un substrat de choix pour sa production, ce qui justifie l'installation d'unités de production à proximité des champs de canne à sucre comme en République Dominicaine. En présence de résines acides solides dans l'eau, le furfural est obtenu avec des rendements inférieurs à 35% (tableau 2, entrées 4-5).^{54,55} De façon intéressante, on remarquera que l'ajout de chlorhydrate de bétaïne permet d'obtenir jusqu'à 65% de rendement en furfural dans l'eau à 150 °C sous irradiation micro-onde (tableau 2, entrée 7) à partir de paille de blé.⁵⁷ Ce procédé fournit également sélectivement le xylose à la place du furfural avec 48% de rendement en diminuant la température de 150 °C à 120 °C. Pendant la production du furfural à 150 °C, les hexoses ne sont convertis ni en HMF ni en acide lévulinique. Une augmentation de la température à 180 °C, après la formation du furfural fournit, en deux étapes, des rendements de 65% en furfural et 87% en acide lévulinique. Cependant, quelles que soient les conditions, le HMF n'est pas obtenu par cette méthode à cause de la présence d'eau. On note l'utilisation de γ -valérolactone, un solvant issu de la transformation de l'acide lévulinique, en présence de catalyseur acide solide. La différence entre les points d'ébullitions permet d'obtenir directement le furfural par distillation.⁵⁸ Même si ce procédé est prometteur, la haute température requise (175 °C) et la faible concentration initiale en xylose (2% en masse) limite fortement son application.

3.1.4. Mécanisme de formation du furfural à partir de xylose

Le mécanisme de formation du furfural est discuté depuis l'établissement de sa synthèse. Deux voies sont décrites à partir du xylose.⁵⁹ La première historiquement fait appel à des intermédiaires acycliques (Figure 7).⁶⁰ Dans un premier temps, le xylose subit un équilibre 1,2-ènediol suivi d'une double déshydratation qui conduit à la formation des intermédiaires **4** et **4'**. La dernière étape de cyclisation-déshydratation peut conduire, soit au furfural, soit au 2,3-dihydroxycyclopent-2-en-1-one.

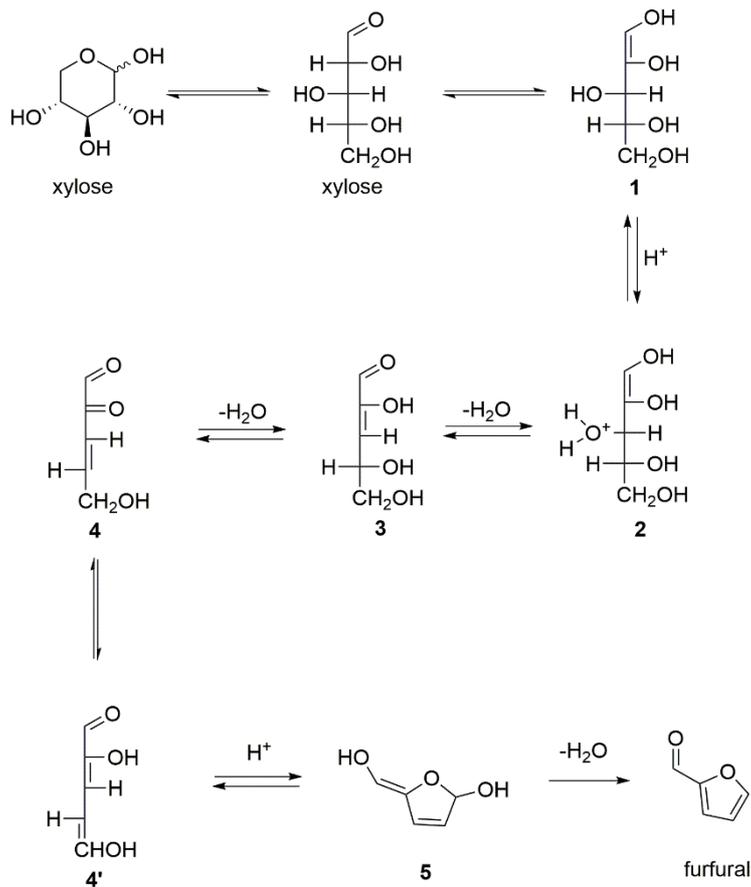


Figure 7 : formation du furfural selon un mécanisme acyclique

Bien qu'il existe quelques évidences expérimentales,^{61,62} ce mécanisme est en compétition avec deux autres impliquant des intermédiaires cycliques^{60,62,63} (Figure 8). La principale différence entre les deux mécanismes cycliques est la présence ou non d'une étape d'isomérisation en xylulose. Le passage par le xylulose conduit à un intermédiaire furanosique **8'** qui subit ensuite deux déshydratations pour former le furfural. L'alternative cyclique fait appel à un intermédiaire pyranosique **7** qui est impliqué dans une réduction de cycle après la première déshydratation.

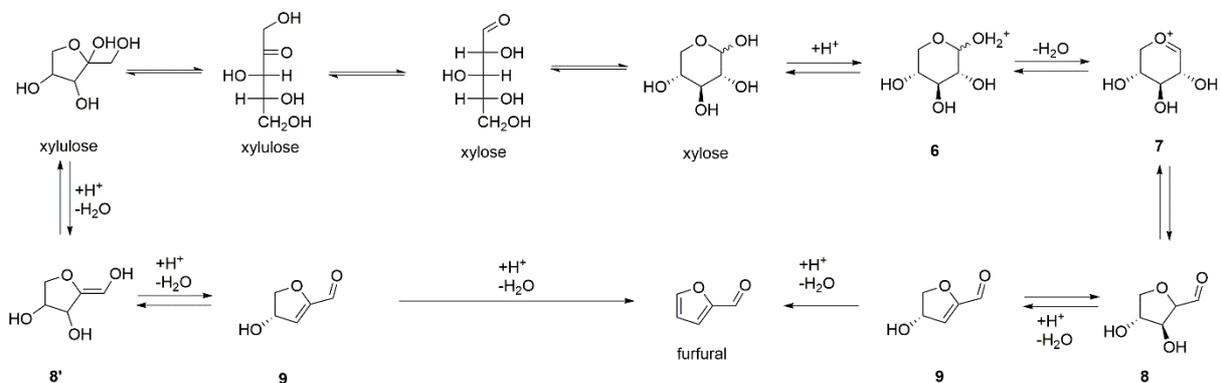


Figure 8 : formation du furfural mécanisme cyclique

Les deux types de mécanismes étant appuyés par des évidences expérimentales, il est probable qu'ils soient en compétition. Bien qu'actuellement les mécanismes cycliques soient mieux acceptés que le premier, aucun consensus n'a pu être établi. Plus certainement, le mécanisme de formation du furfural dépend des conditions de la réaction et les trois voies proposées sont sans doute concurrentes.

3.2. Le 5-hydroxyméthylfurfural

Le second composé furanique issu de la biomasse est le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF). Contrairement au furfural, qui est obtenu à partir des pentoses des hémicelluloses, le HMF est produit par la transformation des hexoses, comme le fructose et le glucose, contenus dans la cellulose et l'amidon. Tout comme dans le cas du furfural, nous présenterons d'abord la transformation du fructose puis celle du glucose pour conclure par la conversion des polymères naturels.

L'une des limitations majeures de la synthèse du HMF est liée à sa polarité. En effet, le HMF est difficilement extrait des phases aqueuses nécessaires pour le traitement des mélanges réactionnels. Plusieurs techniques ont vu le jour avec notamment le développement d'un système efficace d'extraction composé d'un mélange de butanol et de méthylisobutylcétone (MIBK).^{64,65} Un procédé de distillation réactive à basse pression a été spécifiquement développé pour l'extraction du HMF des liquides ioniques.⁶⁶ Cependant, ces deux techniques nécessitent de grandes dépenses énergétiques à cause des vides requis pour la distillation du solvant et du HMF respectivement. Une autre barrière à la synthèse du HMF est son instabilité qui contraint à contrôler précisément les conditions réactionnelles comme la température et le temps de réaction. En effet, sous chauffage prolongé ou dans des conditions acides, le HMF a une forte tendance à former des humines, qui sont, pour le moment, peu valorisées et mal définies.⁶⁷ On peut également ajouter que, en présence d'eau, le HMF peut être converti en acide lévulinique et en acide formique.^{37,57,68}

3.2.1. Synthèse du 5-hydroxyméthylfurfural à partir de fructose

Historiquement, le HMF était synthétisé par dégradation du fructose dans une solution aqueuse d'acide sulfurique. Cette synthèse, bien qu'efficace, impose l'utilisation d'un acide corrosif comme pour le furfural.

Tableau 3: synthèse de HMF à partir de fructose

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Rendement</i>
1⁶⁹	H ₂ O/MIBK	Mordenite-H	165	74%
2⁷⁰	H ₂ O/THF	FePO ₄	140	68%
3⁷¹	Chlorure de choline	(C ₆ H ₁₅ O ₂ N ₂) ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	110	90%
4⁴⁵	DMSO	-	150	90%
5⁴³	[EMIM][HSO ₄]	-	100	79%
6⁴³	[EMIM][HSO ₄]/MIBK	-	100	88%
7⁷²	[EMIM]Cl	-	120	73%

Le développement de nouvelles synthèses du HMF à partir de fructose, similaires à celles utilisées pour la synthèse de furfural à partir de xylose, fournit d'excellents rendements sans solution aqueuse acide (tableau 3).^{45,73,74} L'utilisation de résines acides en milieu aqueux (tableau 3, entrée 1), en présence d'un solvant organique pour extraire et stabiliser le HMF, conduit à des rendements atteignant 74%.⁶⁹ Selon le même principe, un système biphasique peut être obtenu avec le THF comme solvant organique en présence d'une solution aqueuse concentrée (tableau 3, entrée 2). Dans cette configuration, un catalyseur à base de fer fournit le HMF avec 68% de rendement.⁷⁰ Cependant, les systèmes biphasiques impliquent des contraintes techniques comme le contrôle rigoureux de la forme des réacteurs et de la force d'agitation. Des systèmes monophasiques, comme le chlorure de choline à 110 °C (tableau 3, entrée 3), permettent d'obtenir un rendement de 90%.⁷¹ Enfin, le DMSO comme solvant requiert l'utilisation de hautes températures (tableau 3, entrée 4), mais induit la conversion du fructose avec une très haute sélectivité sans catalyseur.⁴⁵ Un rendement aussi important malgré des conditions dures et sans extraction continue du HMF peut s'expliquer par les interactions stabilisatrices entre le HMF et le DMSO.⁷⁵ Les interactions préférentielles entre les substituants hydroxyméthyle et aldéhyde du HMF avec le DMSO diminue sa réactivité avec

l'eau à l'origine de la formation d'acide lévulinique et formique. Enfin, les liquides ioniques acides se révèlent d'excellents milieux pour la déshydratation du fructose à des températures modérées (tableau 3, entrée 5). L'acidité générée par la présence des dérivées de l'acide sulfurique est suffisante pour induire la formation du HMF avec un rendement de 79%. On peut noter que, si un solvant organique est ajouté, le rendement augmente jusqu'à 88% (tableau 3, entrée 6).⁴³ D'autres liquides ioniques, *a priori* moins acides, donnent également de bons rendements en HMF à 120 °C (tableau 3, entrée 7).⁷²

3.2.2. Synthèse du HMF à partir de glucose

L'étude bibliographique montre que le HMF peut être obtenu à partir de fructose avec d'excellents rendements. Cependant, le fructose n'est pas accessible directement à partir de biomasse lignocellulosique. Il faut donc développer des méthodes de formation du HMF à partir de dérivés du glucose et, idéalement, à partir de cellulose et d'agro-ressources non transformées. La conversion du glucose implique une étape d'isomérisation en fructose avant la déshydratation qui conduit au HMF. Nous traiterons d'abord l'isomérisation du glucose en fructose puis son application à la synthèse du HMF.

3.2.2.1. Isomérisation du glucose

Typiquement, l'isomérisation du glucose est favorisée en milieu basique selon le mécanisme de la réaction de Lobry De Bruyn-Alberda Van Ekenstein (figure 9).^{76,77} En présence d'une base, la forme ouverte du glucose s'équilibre avec l'intermédiaire 1,2-enediol **10** qui peut être stabilisé par la formation d'une liaison hydrogène avec le proton de l'alcool voisin. Cet intermédiaire peut conduire à la formation de la forme ouverte du fructose par déplacement d'un hydrogène. La forme ouverte obtenue est elle-même en équilibre avec la forme pyranosique du fructose. Il est important de bien noter que selon la base utilisée, le cation peut également intervenir dans le processus d'isomérisation ce qui explique l'échec de certaines expériences d'incorporation d'isotopes lourds.⁷⁷

à 31% de rendement en fructose⁷⁸ (tableau 4, entrée 1) ce qui est compétitif avec les résultats obtenus avec des zéolites bêta dopées à l'étain⁸⁰ (tableau 4, entrée 3).

Industriellement, l'isomérisation est principalement utilisée pour la production de sirop de glucose concentré en fructose par exemple pour le remplacement du sucrose dans les produits sucrés comme les sodas aux États Unis. Le procédé le plus efficace implique des enzymes immobilisées et conduit à 55 °C à 42% de fructose (tableau 4, entrée 2). Il est possible d'enrichir encore le mélange en augmentant la température au-delà de 70 °C. Cependant, ces conditions plus dures entraînent une diminution de la stabilité des enzymes. De même, les variations de pH ou de pureté du substrat conduisent au remplacement complet du catalyseur. On peut également noter que ces technologies sont de grandes consommatrices d'eau.

Malgré les bons rendements d'isomérisations obtenus en présence de bases ou d'enzymes, ces conditions ne sont pas adaptées à la formation du HMF qui se fait en milieu acide à haute température. Dans le cas où une transformation *one-pot* est souhaitée, l'isomérisation peut être catalysée par l'addition de métaux comme des dérivés du chrome,^{82,83} de l'étain^{84,85} ou de l'aluminium⁷⁶. Le mécanisme d'isomérisation dans l'eau a été étudié par RMN en utilisant du glucose marqué en C-2 (figure 10).⁸⁶ Le métal se lierait à

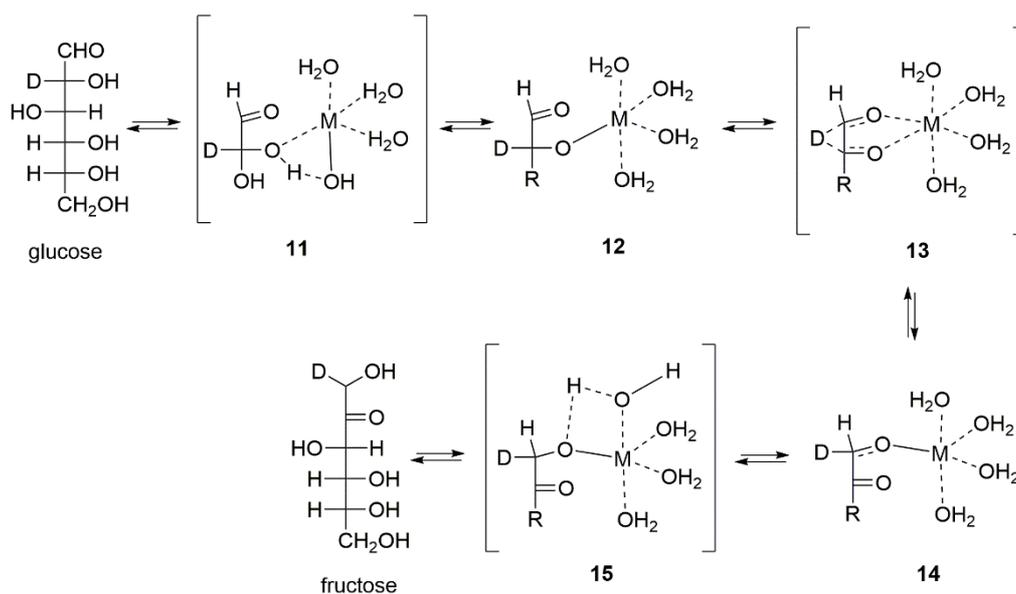


Figure 10 : isomérisation du glucose en présence de métaux

l'oxygène voisin de l'aldéhyde et induirait ainsi le transfert du proton C-2 → C-1 pour former le fructose.

Enfin, dans un mélange DMSO/PEG/eau, le sirop de glucose peut être enrichi en fructose avec un rendement de 49% en 3 h en présence de dioxyde d'aluminate de sodium (tableau 4, entrée 5).⁷⁶ Cette dernière méthodologie a été utilisée pour fournir le HMF avec un rendement de 82% à partir du glucose, après filtration du catalyseur et correction du pH. Le rendement élevé en HMF pourrait s'expliquer par la présence d'un phénomène de *leaching* de l'aluminium dans la solution, qui continuerait d'entretenir l'isomérisation en fructose au cours de la déshydratation.

3.2.2.2. Application de l'isomérisation du glucose à la synthèse one-pot du HMF

Lorsque le glucose est traité dans les mêmes conditions que le fructose dans le DMSO ou l'hydrogénosulfate d'éthylméthylimidazolium (Tableau 5, entrées 1, 6), très peu de HMF peut être détecté dans le milieu malgré une conversion totale du sucre.^{45,43} Dans les solvants organiques, l'addition d'un catalyseur au fer (Tableau 5, entrée 3) ou à l'étain conduit à des rendements moyens de 23% et 48%. L'addition d'acide borique à une solution aqueuse de glucose entraîne la formation de HMF avec 14% de rendement (Tableau 5, entrée 4). Dans le liquide ionique [EMIM]Cl, l'acide borique induit la conversion du glucose en HMF avec un rendement de 41% (Tableau 5, entrée 9). Ces deux expériences montrent bien la différence de réactivité du système glucose/acide borique en fonction du solvant. Une simulation montre que l'acide borique catalyse l'isomérisation du glucose en fructose en se liant avec les atomes d'oxygènes du sucre. La formation des borates abaisserait l'énergie des différents intermédiaires réactionnels et favoriserait l'isomérisation.⁸⁷ Un mécanisme similaire a été proposé pour la même isomérisation en présence d'acides boroniques.⁸⁸

Contrairement à l'acide borique dont l'effet dépend du solvant, les catalyseurs à base de chlorure de chrome permettent d'obtenir de bons rendements en HMF à partir de glucose à la fois dans les solvants organiques (Tableau 5, entrée 5) et dans les liquides ioniques (Tableau 5, entrées 7-8). Les différentes études de la catalyse par le dichlorure de chrome dans les liquides ioniques chlorés suggèrent que l'espèce active serait en fait un trichlorure de chrome formé par l'association entre le liquide ionique et le catalyseur.⁷²

Tableau 5: synthèse de HMF à partir de glucose

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Rendement</i>
1⁴⁵	DMSO	-	150	2%
2⁸⁴	THF/DMSO	Sn-Mont	160	48%
3⁷⁰	H ₂ O/THF	Fe ₃ PO ₄	140	23%
4⁸⁹	H ₂ O	B(OH) ₃	150	14%
5⁹⁰	DMA	CrCl ₃ , 6H ₂ O/NaBr	110	65%
6⁴³	[EMIM][HSO ₄]	-	100	3%
7⁴³	[EMIM]Cl	CrCl ₂	100	70%
8⁴³	[BMIM]Cl	CrCl ₃	100	81%
9⁸⁷	[EMIM]Cl	B(OH) ₃	120	41%
10⁸³	Chlorure de choline	CrCl ₂	110	45%
11⁸³	Chlorure de choline	CrCl ₃	110	31%

3.2.3. Synthèse du HMF à partir de polymères de glucose

La formation du HMF à partir de polymères de glucose implique de nombreuses étapes réactionnelles. En premier lieu, le polymère doit être réduit en unités monomères^{17,91,92} puis les monomères de glucose doivent être isomérisés en fructose et enfin déshydratés en HMF (figure 11).

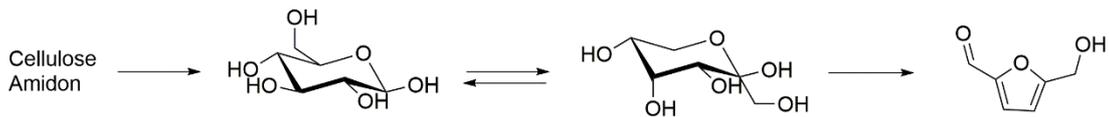


Figure 11 : synthèse du HMF à partir de biomasse

Les liquides ioniques contenant un cation imidazolium se sont rapidement imposés comme solvants de choix, principalement grâce à leur capacité à dissoudre de grandes quantités de cellulose.^{28,93,94,95} Les différents travaux concernant les liquides ioniques peuvent se répartir en deux catégories principales : soit le liquide ionique est utilisé comme prétraitement de la biomasse en vue de réduire sa cristallinité et/ou son degré de polymérisation et d'augmenter sa réactivité, soit la biomasse est transformée sans étape de précipitation. Dans le premier cas, les polymères et les oligomères dissous sont précipités par l'ajout d'un anti-solvant comme l'eau ou l'éthanol. Ce prétraitement diminue sensiblement la cristallinité du substrat.^{96,97,98,99,100,101} Il a été montré que des résultats similaires sont obtenus en utilisant un appareillage de *ball-milling* et un système de plasma.¹⁰² Un tel traitement augmente fortement la solubilité de la cellulose dans le DMSO. Dans le second cas, une fois déconstruite, la biomasse est transformée *in situ* en HMF et furfural. Cependant, comme dans le cas du glucose, l'isomérisation nécessite l'addition d'un catalyseur métallique comme le trichlorure de chrome. En plus de cette capacité à dissoudre la cellulose, les liquides ioniques sont généralement considérés comme des solvants verts même si cette assertion est aujourd'hui sujette à discussion.^{103,104} En effet, le caractère vert de ces milieux est principalement dû à leur très faible pression de vapeur, mais peu d'études prennent en compte le cycle de vie complet et les effets des différents constituants sur l'environnement. En outre, les liquides ioniques utilisés pour la dissolution de la cellulose sont généralement hydrophiles et doivent être séparés de l'eau par évaporation ce qui consomme une grande quantité d'énergie. Enfin, afin de garantir une efficacité optimale, la quantité d'eau et d'impuretés doit être strictement contrôlée.¹⁰⁵

Tableau 6: synthèse de HMF à partir de cellulose sans prétraitement

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Rendement</i>
1	THF/H ₂ O	FePO ₄	160	48%
2¹⁰⁶	THF/H ₂ O	NaHSO ₄ /ZnSO ₄	160	53%
3¹⁰⁷	HCl/1,2-dichloroethane	-	100	72%
4⁶⁵	DMSO/TEACl	AlCl ₃	150	43%
5	BMIMCl	HNTs-SO ₃ H-Cr(m)	120	46%
6¹⁰⁸	Bu-DBUCl	CrCl ₃ , 6H ₂ O	120	41%
7¹⁰⁹	BMIMCl	MnCl ₂ /[bis-C ₃ SO ₃ HMIM][[MeSO ₃]	120	63%

Le Tableau 6 montre que la cellulose peut être convertie en HMF avec des rendements comparables à ceux obtenus à partir de glucose. L'utilisation de FePO₄ dans un milieu biphasique THF/H₂O à 160 °C fournit le HMF avec 48% de rendement (tableau 6, entrée 1). Dans le même système en présence de sulfate de zinc associé à de l'hydrogénosulfate de sodium, le HMF est obtenu avec 53% de rendement (tableau 6, entrée 2). En présence d'une solution aqueuse de HCl dans le 1,2-dichloroéthane, la cellulose est convertie en HMF avec un rendement de 72% à 100 °C (tableau 6, entrée 3). Dans ce dernier cas, la synthèse se ferait par l'intermédiaire du 5-(chlorométhyl)furfural qui s'hydrolyse rapidement en HMF à haute température.¹⁰⁷ Enfin, l'ajout de chlorure de tétraéthylammonium dans le DMSO, en présence de chlorure d'aluminium à 150 °C, converti la cellulose avec 43% de rendement en HMF (tableau 6, entrée 4). La présence du sel d'ammonium permet la dissolution de la cellulose alors que l'aluminium est responsable de l'isomérisation du glucose en fructose.⁶⁵ Ce système induit la formation de diformylfurane en plus du HMF, mais le mécanisme de production du DFF dans ces conditions n'est pas établi. Les travaux de C. Laugel ont montré que le HMF

s'oxyde spontanément dans le DMSO en DFF à 150 °C avec un rendement de 40% en 24 h même sans catalyseur.¹¹⁰

3.2.4. Mécanisme de formation du HMF à partir de fructose

Tout comme dans le cas du furfural, deux mécanismes concurrents ont été proposés pour sa synthèse à partir du fructose. Le premier (figure 12) fait intervenir un 1,2-ènediol (composé **10H**) *via* un mécanisme de type Lobry De Bruyn-Alberda Van Ekenstein^{111,112} impliquant la formation de D-glucose et de D-mannose. La double déshydratation de cet intermédiaire conduit au 3,4-deoxyglucosène **17**, dont la cyclisation suivi d'une aromatisation forme le HMF. Cet intermédiaire peut également subir une réaction de type rétro aldol pour donner le furfural.⁶⁹

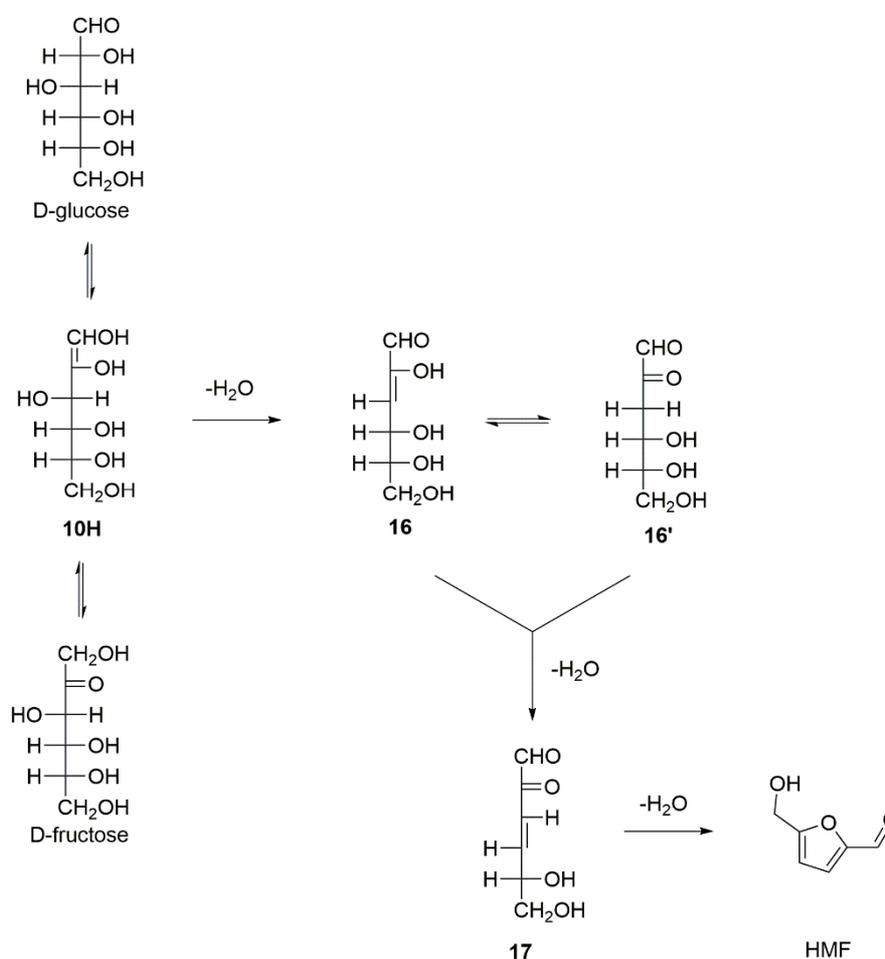


Figure 12 : mécanisme acyclique de formation du HMF

Le second mécanisme fait appel à des intermédiaires cycliques (figure 13). La première transformation impliquant la protonation suivie de l'élimination d'une molécule d'eau donne les intermédiaires **20** ou **21** selon que la forme pyranosique ou furanosique est concernée.

Dans les deux cas, une succession d'isomérisation-déshydratation conduit au HMF. À partir des cations oxoniums formés, des composés tels que les dianhydrides de difructose peuvent également être obtenus.

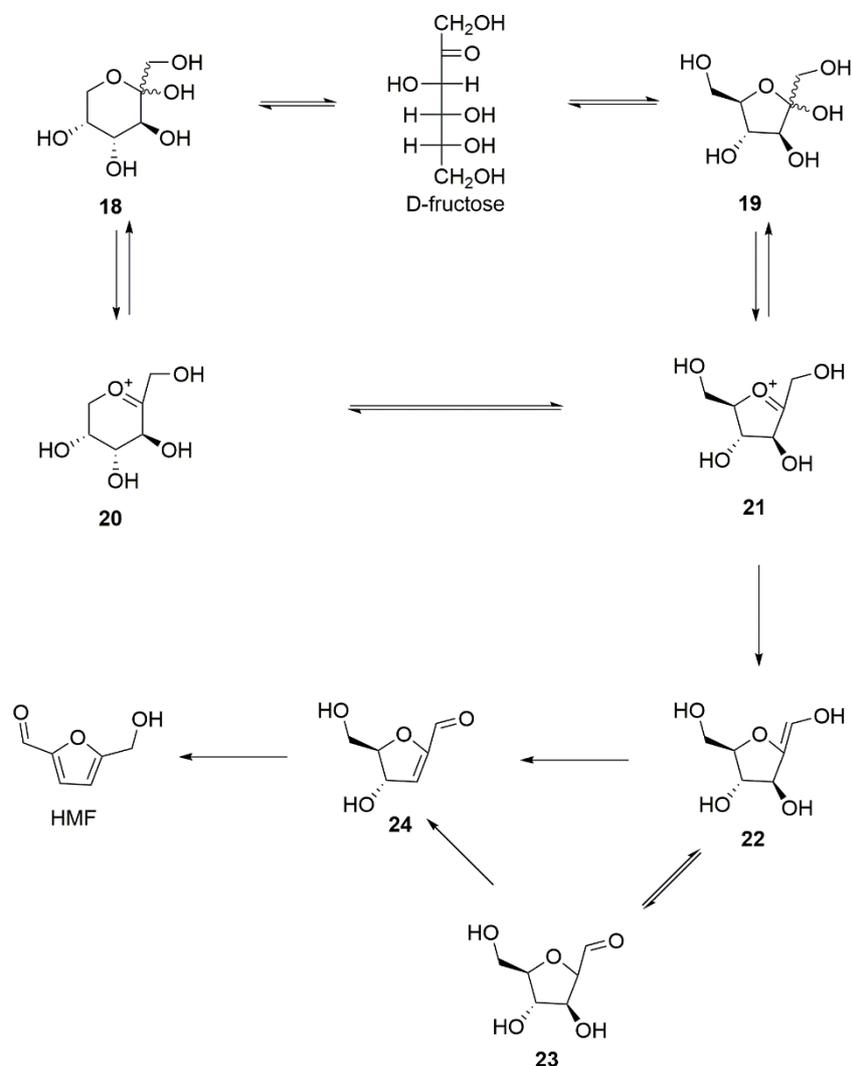


Figure 13 : mécanisme cyclique de formation du HMF

3.3. Valorisation du HMF et du furfural

Comme le montre la Figure 14, le HMF peut être valorisé de nombreuses façons. Dans cette partie, nous développerons succinctement les deux applications actuellement les plus présentes dans la littérature : la synthèse de monomères pour la formation de nouveaux polymères et la synthèse d'additifs pour les carburants. Nous évoquerons les synthèses des composés issus d'hydrogénation comme le 2-méthylfuran (MF), le diméthylfuran (DMF), le 2-méthyltétrahydrofuran (MTHF) et le 2,5-diméthyltétrahydrofuran (DMTHF). Comme

monomères, nous évoquerons la synthèse et l'utilisation de l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA).

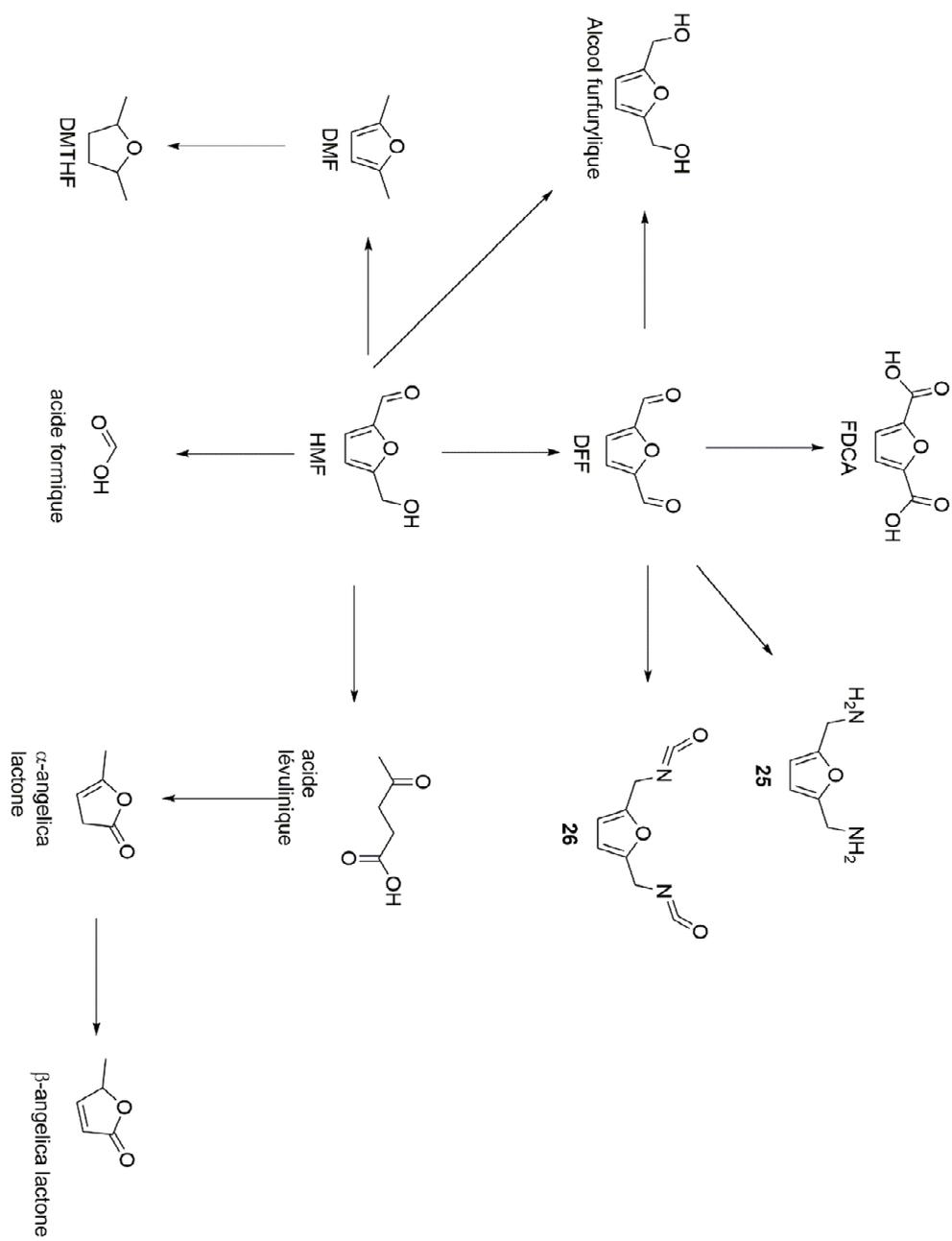


Figure 14 : schéma de valorisation du HMF

3.3.1. Production d'additifs pour les carburants

Les carburants actuellement utilisés sont issus de l'industrie pétrochimique et comportent peu d'atomes d'oxygène dans leurs structures. *A contrario*, la biomasse et ses produits dérivés sont riches en oxygène. Pour que les additifs développés soient compatibles avec les technologies actuelles, il faut absolument diminuer cette teneur dans les produits issus de la biomasse. Dans cette optique, deux grandes classes de transformations sont développées : la première, que nous n'allons pas commenter ici, est proche des procédés de *cracking* de la pétrochimie. La biomasse est décomposée en espèces à faible poids moléculaire dans des conditions très dures (300 °C, 150 bars).¹¹³ Des conditions similaires sont employées pour la liquéfaction de la biomasse dans les alcools lors de la synthèse des esters de l'acide lévulinique.^{114,115} La seconde approche consiste à traiter les produits obtenus lors d'une transformation de la biomasse comme le furfural ou le HMF sous pression d'hydrogène pour rompre les liaisons carbone-oxygène. L'avantage de cette approche est que la proportion d'oxygène présent dans les produits est réduite lors de la synthèse du HMF et du furfural, puis lors de l'hydrogénolyse.

Ces procédés se tournent principalement vers la production de 2-méthylfurane (MF) et de 2,5-diméthylfurane (DMF) ainsi que leur équivalent insaturé (figure 15). Ces deux composés présentent des caractéristiques proches de celles des carburants actuels, avec parfois des propriétés supérieures.^{116,117,118,119}

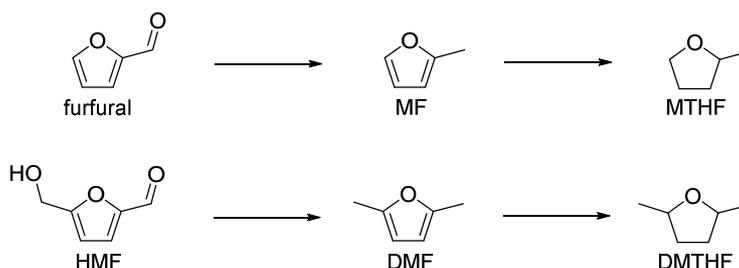


Figure 15 : transformation du furfural et du HMF en carburants

Tableau 7: synthèse de DMF à partir de HMF

<i>Entrée</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température</i> (°C)	<i>Solvant</i>	<i>Temps (h)</i>	<i>Rendement</i>
1 ¹²⁰	Ru-Sn/ZnO	240	BuOH	100	99%
2 ¹²¹	RH-1	220	iPrOH	4	58%
3 ¹²²	Cu-PMO	260	MeOH	3	48%
4 ¹²³	PdAu/C	60	THF	6	99%
5 ¹²⁴	Pd/C	80	CO ₂ /H ₂ O	2	100%
6 ¹²⁵	7Ni-30W ₂ C/AC	180	THF	3	96%

Comme le montre le Tableau 7, la formation de DMF à partir de HMF est un procédé efficace en présence de nombreux métaux même à des températures modérées. Le palladium supporté sur charbon se montre particulièrement adapté à cette synthèse qui fournit le DMF avec des rendements quantitatifs (tableau 7, entrées 4-5) à 60 °C dans le THF et à 80 °C dans un mélange CO_{2sc}/H₂O. Il est important de signaler qu'une variation dans le rapport CO_{2sc}/H₂O peut orienter la synthèse jusqu'au DMTHF, un autre additif intéressant. Dans le THF, l'addition d'or au catalyseur au palladium augmente considérablement la réactivité mais, pour que la transformation ait lieu, l'ajout d'acide chlorhydrique est nécessaire. L'addition d'étain à un catalyseur au ruthénium supporté sur oxyde de zinc (tableau 7, entrée 1) conduit à un excellent rendement en DMF, mais nécessite de hautes températures (240 °C) pendant 100 h et un flux important d'hydrogène (20 mL.min⁻¹). Enfin, le ruthénium supporté sur hydrotalcite (tableau 7, entrée 2), sous 10 bars d'hydrogène à 220 °C pendant 4 h dans l'isopropanol, fournit 58% de DMF. Cette étude montre que, dans ces conditions, la formation de DMF passe par le bishydroxyméthylfurfural (BHMF) qui s'hydrogénolyse en alcool 5-méthylfurfurylique **27**. Ce dernier est converti en DMF (figure 16).

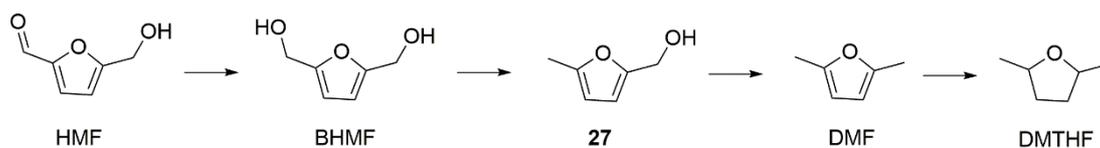


Figure 16 : synthèse du DMTHF à partir du HMF

On peut signaler la méthode développée par Dumesic *et al* pour synthétiser le DMF à partir de fructose sans isolation intermédiaire du HMF.¹²⁶

La synthèse du méthylfuran est assez semblable à celle du DMF. Ainsi, un catalyseur au cuivre supporté sur silice fournit 90% de rendement à 220 °C avec une vitesse en masse de 0,5 h⁻¹. À cette température, l'augmentation de la vitesse en masse à 2 h⁻¹ diminue le rendement en MF à 78%. L'étude à plus basse température montre que la transformation se produit *via* l'alcool furfurylique qui subit ensuite une hydrogénéolyse, comme dans le cas de la synthèse du DMF. Les interactions oxophiles entre le cuivre et l'alcool furfurylique sont le moteur de la formation du MF tandis que la présence de sites acides favorise la réduction de l'aldéhyde. Le suivi de la stabilité dans le temps montre que le MF ne subit pas de réduction du cycle furanique dans ces conditions même après plusieurs heures.¹²⁷ Une grande variété de catalyseurs a également été étudiée avec notamment des catalyseurs bimétalliques nickel-fer¹²⁸ ou des catalyseurs au palladium à température ambiante avec un rendement de 93% à partir de l'alcool furfurylique¹²⁹.

3.3.2. Synthèses et valorisations du FDCA

Pour le développement de polymères, le FDCA est la molécule de choix puisqu'elle permet l'obtention de polymères de type polyéthylènefuranoate (PEF), pressentis pour être de parfaits substituants aux polymères issus de l'acide téréphthalique.^{130,131,132} Nous présenterons rapidement quelques synthèses du FDCA puis les polymères qui en sont issus.

Le FDCA peut être produit à partir de HMF ou de l'un de ses dérivés comme le 2,5-diformylfuran (DFF). Récemment, Laugel *et al* ont montré que lorsque le DFF est traité dans l'eau en présence d'acétate de sodium et d'eau oxygénée à 60 °C, le FDCA est obtenu avec 75% de rendement (figure 17).^{110, 133} La même réaction dans le DMSO conduit à 68% de rendement, ce qui est intéressant étant donné que le DFF peut être synthétisé dans le DMSO à partir de fructose.^{133,134}

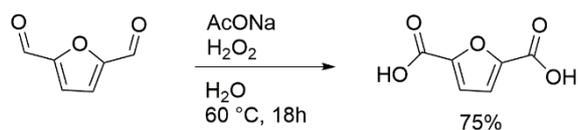


Figure 17 : synthèse de FDCA à partir de DFF en présence d'eau oxygénée

Le DFF peut également être oxydé en FDCA par le permanganate de potassium en milieu basique avec un rendement de 78% (figure 18).¹³⁵ Le même système peut être utilisé pour la formation de FDCA à partir de HMF, sans isolation du DFF, en augmentant le temps de réaction de 1,5 h à 24 h.

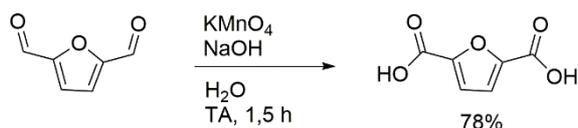


Figure 18 : synthèse de FDCA à partir de DFF en présence de KMnO_4

La synthèse du FDCA en milieu aqueux est particulièrement intéressante puisque le FDCA est facilement précipité avec une bonne pureté par acidification du milieu (pH=1).

Étant donné la difficulté de synthèse du DFF, d'autres voies d'accès au FDCA ont été exploitées à partir de substrats plus accessibles. Le 2-furoate de potassium est converti FDCA avec 64% de rendement par une réaction de dismutation (figure 19). La réaction produit également l'acide 2,4-furandicarboxylique **28**. Les deux isomères sont facilement séparés par précipitation sélective du FDCA.¹³⁶

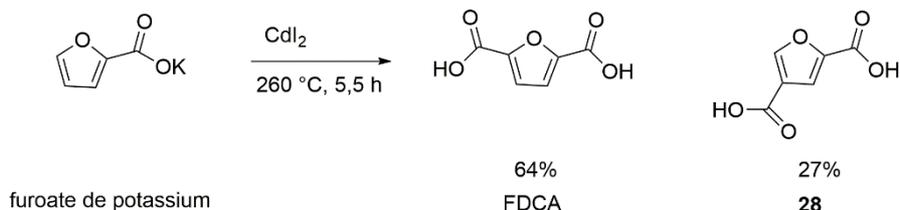


Figure 19 : synthèse du FDCA à partir de furoate de potassium

Le FDCA est également obtenu à partir du HMF par l'oxydation complète de l'alcool et de l'aldéhyde. Classiquement, ces oxydations sont menées en présence de métaux nobles (tableau 8).

Tableau 8 : synthèse de FDCA à partir de HMF

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Additif</i>	<i>Oxydant</i>	<i>Température</i> (°C)	<i>Rendement</i>
1 ¹³⁷	H ₂ O	Pt/C	NaOH	O ₂ (3,5 bars)	22	69%
2 ^{137,138}	H ₂ O	Ti/Au	NaOH	O ₂ (3,5 bars)	22	69%
3 ¹³⁹	H ₂ O	Au/CeO ₂	NaOH	Air (10 bars)	65	99%
4 ¹⁴⁰	H ₂ O	-	NaOH	KMnO ₄	TA	64%
5 ¹⁴¹	AcOH	Co(OAc) ₂ / Zn(OAc) ₂ / NaBr	TFAH	O ₂ (1 bar)	90	66%
6 ¹⁴²	H ₂ O	Ru(OH) _x /HT	-	O ₂ (2,5 bars)	140	98%
7 ¹⁴³	H ₂ O	Fe-POP-1	-	Air (10 bars)	100	79%

Comme le montre le Tableau 8, de nombreux catalyseurs peuvent être utilisés pour la synthèse du FDCA à partir de HMF. Les systèmes à l'or se montrent très prometteurs.^{137,138,139} L'étude de ces systèmes montre que la présence d'une base est nécessaire pour pousser l'oxydation jusqu'au diacide, alors qu'en l'absence de base, l'acide hydroxyméthylfurancarboxylique (HFCA) est le seul produit formé. L'utilisation d'oxyde de ruthénium supporté sur hydrotalcite, dans l'eau à 140 °C, permet d'obtenir le FDCA sans ajout de base (tableau 8, entrée 6).¹⁴² Cependant, le catalyseur semble se décomposer rapidement dans ces conditions. L'alliance de cobalt, de zinc et d'une source de bromure (HBr ou NaBr) en présence d'acide trifluoroacétique (TFAH), mène à l'oxydation du HMF en FDCA avec un rendement de 66% (tableau 8, entrée 5).¹⁴¹ En l'absence d'acide, ce système conduit à la formation de DFF, mais l'oxydation ne se poursuit pas. Les auteurs ont également comparé l'effet du TFAH sur l'activité des catalyseurs à l'or. En l'absence de TFAH, le seul produit observé dans les conditions de l'étude est le monoacide issu de l'oxydation de l'aldéhyde alors que le groupement hydroxyméthyle n'est pas affecté. L'ajout de TFAH permet de compléter l'oxydation jusqu'au FDCA. Ces expériences montrent que le chemin réactionnel dépend fortement du catalyseur employé. Ainsi, en présence de catalyseurs à l'or, l'oxydation commencerait par l'aldéhyde alors que le système Co/Zn/Br⁻ induit préférentiellement une oxydation de l'alcool.

Pour se passer des métaux nobles, un catalyseur au fer basé sur des polymères organiques poreux a été développé (tableau 8, entrée 7).¹⁴³ Dans l'eau à 100 °C sous une pression de 10 bars d'air, ce système fournit le FDCA avec un rendement de 79% en 10 h sans base. Le remplacement de l'air par de l'oxygène à plus faible pression (5 bars) conduit au même rendement avec une charge catalytique divisée par deux. Récemment, une enzyme mutante capable d'induire l'oxydation du HMF en FDCA avec une sélectivité de 44% en 24 h a été élaborée grâce au génie génétique. Cependant, les auteurs ne précisent pas la conversion.¹⁴⁴ On notera qu'un système à base de cobalt supporté sur silice permet d'obtenir le FDCA avec un rendement de 70% à partir de fructose. Les sites acides de la silice provoquent la déshydratation du fructose et la présence de cobalt entraîne l'oxydation du HMF, dans l'eau sous 20 bars de pression d'air à 160 °C.¹⁴⁵

Avec la diminution des ressources pétrolières, l'industrie des polymères est directement concernée par le développement de nouveaux matériaux basé sur des monomères renouvelables. À cause de sa similitude structurale avec l'acide téréphtalique, le FDCA a été étudié pour la synthèse de polyesters biosourcés (figure 20).



Figure 20 : exemples de PET et PEF.¹⁴⁷

Le milieu académique a synthétisé et étudié de nombreux polymères du FDCA. La formation de polyester avec des polyols comme le 1,2-propandiol, l'éthylène glycol et différents butandiols conduit à des polymères présentant des propriétés similaires à celles du PET.¹⁴⁶ L'étude montre également que les polymères obtenus à partir des différents isomères du FDCA ont des propriétés distinctes. Enfin, les butandiols utilisés permettent d'obtenir des polymères soit opaques, soit translucides ce qui est fort utile selon l'application visée. Les propriétés barrières des PEF sont supérieures à celles des PET pour l'eau, le CO₂ et l'oxygène.^{147,148} D'autres copolymères ont été synthétisés avec notamment des dérivés aromatiques et jusqu'à 5 monomères dans le copolymère.¹³⁰ Enfin, un copolymère entièrement basé sur le FDCA et l'acide lactique a été synthétisé.¹⁴⁹ Cette étude montre que l'ajout d'unités d'acide lactique augmente la biodégradabilité des polymères jusqu'à 60% en 12 semaines alors que, dans le même temps, moins de 10% de PET est dégradé. Récemment,

le FDCA a été employé pour la synthèse de polymères qui se dégradent complètement et rapidement en présence de lumière.¹⁴⁰ Même si cette étude ne présente que des substrats modèles, elle montre clairement qu'il est possible d'utiliser des monomères bio-sourcés pour obtenir des polymères avec un impact écologique faible. De plus, les monomères pourraient être récupérés pour former de nouveaux matériaux au gré des besoins.

4. Cadre et objectifs de la thèse

Comme nous l'avons montré au travers de l'étude bibliographique, la biomasse lignocellulosique présente un grand potentiel pour le remplacement du carbone fossile par le carbone végétal. Dans ce contexte, la région Champagne-Ardenne est historiquement impliquée à cause de son fort potentiel agricole. Dans le cadre du développement régional, l'implication des coopératives agricoles comme Vivescia est un atout majeur, puisqu'elle permet de faire le lien entre les entreprises et les agriculteurs. Le lien entre tous les acteurs est également primordial pour assurer un développement cohérent. Dans ce contexte, le pôle industriel sur le site de Pomacle Bazancourt attire de nombreux industriels, allant du fractionnement de la biomasse à la production de tensioactifs. L'intérêt de l'implantation cohérente des entreprises dans cette zone a même poussé l'implantation d'une structure de captage de CO₂ issu des procédés de l'industrie sucrière par Air Liquide. Ce pôle d'excellence a pour but affiché d'être une référence européenne en matière d'agro-industrie. Au sein de ce pôle industriel, de nombreux projets ont vu le jour notamment avec la production de biocarburants. Dans cette structure poly-industrielle, l'entreprise Agro-Industrie Recherches et Développements (ARD), un centre de R&D mutualisé, s'intéresse à la valorisation des produits non alimentaires comme le son de blé et la pulpe de betterave et a déjà mis en place de nombreux projets innovants pour la valorisation de la biomasse en composés furaniques. Mon travail de thèse s'inscrit dans la continuité des collaborations entre ARD et l'université de Reims Champagne-Ardenne pour la synthèse de dérivés furaniques et leurs valorisations.

À la suite des travaux développés dans le cadre du projet FURASYNTH pour la synthèse de synthons pouvant conduire à l'acide 2,5-furandicarboxylique (FDCA), le projet INNOBIOREF, dont ces travaux font partie, a pour but de développer une méthode de synthèse de tensioactifs à partir de biomasse. Nous avons choisi de nous intéresser au 2,5-diformylfurane (DFF) comme substrat pour la synthèse de tensioactifs de type *gemini*, qui présentent généralement des propriétés particulières. En nous appuyant sur les travaux de Caroline Laugel¹¹⁰ et de Solenne Despax⁶⁵, nous avons tout d'abord développé une méthode versatile de synthèse de DFF à partir de la biomasse, puis nous nous sommes intéressés à sa transformation en tensioactifs.

Après cette étude bibliographique, nous développerons la synthèse de HMF, de furfural et de DFF à partir de carbohydrates et de biomasse. Enfin, nous décrirons la synthèse et l'évaluation de nos nouveaux tensioactifs après quelques rappels sur les propriétés de ce type de composés.

Bibliographie

- 1 J. B. Barr, S. B. Wallon, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1971, **15**, 1079-1090.
- 2 E. Erdmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1902, **35**, 1855-1862.
- 3 E. M. Wewerka, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, **12**, 1671-1681.
- 4 E. M. Wewerka, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 1971, **9**, 2703-2715.
- 5 E. M. Wewerka, *Carbon*, 1972, **10**, 337.
- 6 Directive (CE) 2009/28 du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009.
- 7 E. Adler, *Wood Sci. Technol.*, 1977, **11**, 169–218.
- 8 F. W. Lichtenthaler, S. Peters, *Comptes Rendus Chim.*, 2004, **7**, 65–90.
- 9 J. D. Wilson, J. K. Hamilton, *J. Chem. Educ.*, 1986, **63**, 49–53.
- 10 M. Jarvis, *Nature*, 2003, **426**, 611–612.
- 11 Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 9074–9082.
- 12 Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 14300-14306.
- 13 R. J. Viëtor, R. H. Newman, M.-A. Ha, D. C. Apperley, M. C. Jarvis, *Plant J.*, 2002, **30**, 721-731.
- 14 H. Krässig, J. Schurz, R. G. Steadman, K. Schliefer, W. Albrecht, M. Mohring, H. Schlosser, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- 15 P. L. Dhepe, A. Fukuoka, *ChemSusChem*, 2008, **1**, 969–975.
- 16 R. Wolfenden, M. J. Snider, *Acc. Chem. Res.*, 2001, **34**, 938–945.
- 17 F. Schüth, R. Rinaldi, N. Meine, M. Käldestrom, J. Hilgert, M. D. K. Rechulski, *Catal. Today*, 2014, **234**, 24–30.
- 18 D. Fengel, G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*, Kessel, Remagen, Reprint der Orig.-Ausg., 2003.
- 19 R. Vanholme, B. Demedts, K. Morreel, J. Ralph, W. Boerjan, *Plant Physiol.*, 2010, **153**, 895–905.
- 20 S. Dutta, K. C.-W. Wu, B. Saha, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 3785–3799.

- 21 J. D. Nguyen, B. S. Matsuura, C. R. J. Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 1218-1221.
- 22 M. R. Sturgeon, M. H. O'Brien, P. N. Ciesielski, R. Katahira, J. S. Kruger, S. C. Chmely, J. Hamlin, K. Lawrence, G. B. Hunsinger, T. D. Foust, R. M. Baldwin, M. J. Bidy, G. T. Beckham, *Green Chem.*, 2014, **16**, 824–835.
- 23 P. J. Deuss, M. Scott, F. Tran, N. J. Westwood, J. G. de Vries, K. Barta, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, DOI: 10.1021/jacs.5b03693.
- 24 C. Xu, R. A. D. Arancon, J. Labidi, R. Luque, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 7485–7500.
- 25 M. Zaheer, R. Kempe, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1675–1684.
- 26 X. Zhou, T. B. Rauchfuss, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 383–388.
- 27 A. Corma, O. de la Torre, M. Renz, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1574–1577.
- 28 A. A. Rosatella, S. P. Simeonov, R. F. M. Frade, C. A. M. Afonso, *Green Chem.*, 2011, **13**, 754–793.
- 29 R.-J. van Putten, J. C. van der Waal, E. de Jong, C. B. Rasrendra, H. J. Heeres, J. G. de Vries, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 1499–1597.
- 30 J. B. Binder, J. J. Blank, A. V. Cefali, R. T. Raines, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1268–1272.
- 31 H. J. Brownlee, C. S. Miner, *Ind. Eng. Chem.*, 1948, **40**, 201–204.
- 32 A. Roger, V. Voorhees, *Org. Synth.*, 1921, **1**, 49-51.
- 33 N. Vedernikovs, V. Kampars, M. Puķe, I. Kruma, *Material Sciences and Applied Chemistry*, 2010, **22**, 68–73.
- 34 W. De Jong, G. Marcotullio, *Int. J. Chem. React. Eng.*, 2010, **8**, 1-24.
- 35 D. J. Hayes, S. Fitzpatrick, M. H. B. Hayes, J. R. H. Ross, in *Biorefineries-Industrial Processes, Products*, eds. B. Kamm, P. R. Gruber, M. Kamm, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2005, 139–164.
- 36 C. M. Cai, T. Zhang, R. Kumar, C. E. Wyman, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 2014, **89**, 2-10.
- 37 S. W. Fitzpatrick, *Lignocellulose degradation to furfural and levulinic acid*, US Patent n°4897497, 30-01-1990.
- 38 H. J. Brownlee, *Process fo producing furfural*, US Patent n°2140572(A), 20-12-1938.
- 39 Wondu Business and Technology Services, *Rural Industrie Research and Developpement*, 2006.

- 40 C. Rong, X. Ding, Y. Zhu, Y. Li, L. Wang, Y. Qu, X. Ma, Z. Wang, *Carbohydr. Res.*, 2012, **350**, 77–80.
- 41 J. Lessard, J.-F. Morin, J.-F. Wehrung, D. Magnin, E. Chornet, *Top. Catal.*, 2010, **53**, 1231-1234.
- 42 E. Lam, J. H. Chong, E. Majid, Y. Liu, S. Hrapovic, A. C. W. Leung, J. H. T. Luong, *Carbon*, 2012, **50**, 1033–1043.
- 43 S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, M. Pillinger, N. Ignatyev, A. A. Valente, *Appl. Catal. Gen.*, 2009, **363**, 93–99.
- 44 A. S. Dias, M. Pillinger, A. A. Valente, *J. Catal.*, 2005, **229**, 414–423.
- 45 S. Despax, C. Maurer, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart, *Catal. Commun.*, 2014, **51**, 5–9.
- 46 R. Weingarten, J. Cho, J. Wm. Curtis Conner, G. W. Huber, *Green Chem.*, 2010, **12**, 1423-1429.
- 47 E. Lam, E. Majid, A. C. W. Leung, J. H. Chong, K. A. Mahmoud, J. H. T. Luong, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 535–541.
- 48 Z. Zhang, Z. K. Zhao, *Bioresour. Technol.*, 2010, **101**, 1111–1114.
- 49 Y. Yang, C.-W. Hu, M. M. Abu-Omar, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 405–410.
- 50 C. Hongzhang, L. Liying, *Bioresour. Technol.*, 2007, **98**, 666–676.
- 51 J. Puls, B. Saake, in *Hemicelluloses: Science and Technology*, American Chemical Society, 2003, **864**, 24–37.
- 52 C. Froschauer, M. Hummel, G. Laus, H. Schottenberger, H. Sixta, H. K. Weber, G. Zuckerstätter, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 1973–1980.
- 53 E. M. Rubin, *Nature*, 2008, **454**, 841–845.
- 54 Q. Liu, F. Yang, X. Sun, Z. Liu, G. Li, *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, 2015, 1–10.
- 55 H. G. Bernal, L. Bernazzani, A. M. R. Galletti, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3734-3740.
- 56 P. Bhaumik, P. L. Dhepe, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 26215–26221.
- 57 F. Liu, F. Boissou, A. Vignault, L. Lemée, S. Marinkovic, B. Estrine, K. D. O. Vigier, F. Jérôme, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 28836–28841.
- 58 E. I. Gürbüz, J. M. R. Gallo, D. M. Alonso, S. G. Wettstein, W. Y. Lim, J. A. Dumesic, *Angew. Chem.*, 2013, **125**, 1308–1312.
- 59 M. B. Fusaro, V. Chagnault, D. Postel, *Carbohydr. Res.*, 2015, 9-19.

- 60 M. J. Antal Jr., T. Leesomboon, W. S. Mok, G. N. Richards, *Carbohydr. Res.*, 1991, **217**, 71–85.
- 61 D. W. Harris, M. S. Feather, *J. Org. Chem.*, 1974, **39**, 724–725.
- 62 T. Ahmad, L. Kenne, K. Olsson, O. Theander, *Carbohydr. Res.*, 1995, **276**, 309–320.
- 63 M. R. Nimlos, X. Qian, M. Davis, M. E. Himmel, D. K. Johnson, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 11824–11838.
- 64 Y. Roman-Leshkov, *Science*, 2006, **312**, 1933–1937.
- 65 S. Despax, *Développement de méthodes de synthèse d'hydroxyméthylfurfural à partir de biomasse lignocellulosique*, Thèse de doctorat : Chimie organique, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.
- 66 Z. Wei, Y. Liu, D. Thushara, Q. Ren, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1220–1226.
- 67 T. M. C. Hoang, E. R. H. van Eck, W. P. Bula, J. G. E. Gardeniers, L. Lefferts, K. Seshan, *Green Chem.*, 2015, **17**, 959–972.
- 68 B. Girisuta, L. P. B. M. Janssen, H. J. Heeres, *Green Chem.*, 2006, **8**, 701–709.
- 69 C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugeras, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. Gen.*, 1996, **145**, 211–224.
- 70 L. Yang, X. Yan, S. Xu, H. Chen, H. Xia, S. Zuo, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 19900–19906.
- 71 Q. Zhao, Z. Sun, S. Wang, G. Huang, X. Wang, Z. Jiang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 63055–63061.
- 72 H. Zhao, J. E. Holladay, H. Brown, Z. C. Zhang, *Science*, 2007, **316**, 1597–1600.
- 73 J. Chen, K. Li, L. Chen, R. Liu, X. Huang, D. Ye, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2490–2499.
- 74 L. Lai, Y. Zhang, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1745–1748.
- 75 G. Tsilomelekis, T. R. Josephson, V. Nikolakis, S. Caratzoulas, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 117–126.
- 76 S. Despax, B. Estrine, N. Hoffmann, J. Le Bras, S. Marinkovic, J. Muzart, *Catal. Commun.*, 2013, **39**, 35–38.
- 77 S. J. Angyal, in *Glycoscience*, ed. P. D. A. E. Stütz, Springer Berlin Heidelberg, 2001, 1–14.
- 78 C. Liu, J. M. Carraher, J. L. Swedberg, C. R. Herndon, C. N. Fleitman, J.-P. Tessonier, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 4295–4298.
- 79 S. H. Bhosale, M. B. Rao, V. V. Deshpande, *Microbiol. Rev.*, 1996, **60**, 280–300.
- 80 M. Moliner, Y. Román-Leshkov, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, **107**, 6164–6168.
- 81 J. F. Mendicino, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, **82**, 4975–4979.

- 82 Y. Zhang, J. Pan, M. Gan, H. Ou, Y. Yan, W. Shi, L. Yu, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 11664–11672.
- 83 F. Ilgen, D. Ott, D. Kralisch, C. Reil, A. Palmberger, B. König, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1948–1954.
- 84 J. Wang, J. Ren, X. Liu, J. Xi, Q. Xia, Y. Zu, G. Lu, Y. Wang, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2506–2512.
- 85 J. Dijkmans, D. Gabriëls, M. Dusselier, F. de Clippel, P. Vanelderen, K. Houthoofd, A. Malfliet, Y. Pontikes, B. F. Sels, *Green Chem.*, 2013, **15**, 2777–2785.
- 86 V. Choudhary, A. B. Pinar, R. F. Lobo, D. G. Vlachos, S. I. Sandler, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 2369–2376.
- 87 T. Ståhlberg, S. Rodriguez-Rodriguez, P. Fristrup, A. Riisager, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 1456–1464.
- 88 D. H. Lukamto, P. Wang, T.-P. Loh, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 947–951.
- 89 T. S. Hansen, J. Mielby, A. Riisager, *Green Chem.*, 2011, **13**, 109–114.
- 90 X. Xiang, L. He, Y. Yang, B. Guo, D. Tong, C. Hu, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 735–741.
- 91 F. Liu, R. K. Kamat, I. Noshadi, D. Peck, R. S. Parnas, A. Zheng, C. Qi, Y. Lin, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 8456–8458.
- 92 A. Hernoux-Villièrre, J.-M. Lévêque, J. Kärkkäinen, N. Papaiconomou, M. Lajunen, U. Lassi, *Catal. Today*, 2014, **223**, 11–17.
- 93 A. Brandt, J. Gräsvik, J. P. Hallett, T. Welton, *Green Chem.*, 2013, **15**, 550–583.
- 94 M. Dashtban, A. Gilbert, P. Fatehi, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 2037–2050.
- 95 M. E. Zakrzewska, E. Bogel-Łukasik, R. Bogel-Łukasik, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 397–417
- 96 F. Huo, Z. Liu, W. Wang, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 11780–11792.
- 97 Z.-D. Ding, Z. Chi, W.-X. Gu, S.-M. Gu, J.-H. Liu, H.-J. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **89**, 7–16.
- 98 K. M. Gupta, Z. Hu, J. Jiang, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 12794–12801.
- 99 P. Mäki-Arvela, I. Anugwom, P. Virtanen, R. Sjöholm, J. P. Mikkola, *Ind. Crops Prod.*, 2010, **32**, 175–201.
- 100 L. K. J. Hauru, M. Hummel, A. W. T. King, I. Kilpeläinen, H. Sixta, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 2896–2905.
- 101 Q. Zhang, M. Benoit, K. D. O. Vigier, J. Barrault, F. Jérôme, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 1043–1046.

- 102 M. Benoit, A. Rodrigues, K. D. O. Vigier, E. Fourre, J. Barrault, J.-M. Tatibouet, F. Jerome, *Green Chem.*, 2012, 1463–9262.
- 103 G. Cevasco, C. Chiappe, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2375–2385.
- 104 B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chem.*, 2003, **5**, 136–142.
- 105 H. Zhao, H. M. Brown, J. E. Holladay, Z. C. Zhang, *Top. Catal.*, 2012, **55**, 33–37.
- 106 N. Shi, Q. Liu, T. Wang, L. Ma, Q. Zhang, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1967–1974.
- 107 M. Mascal, E. B. Nikitin, *Green Chem.*, 2010, **12**, 370–373.
- 108 J. Song, B. Zhang, J. Shi, H. Fan, J. Ma, Y. Yang, B. Han, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 20085–20090.
- 109 J. Shi, H. Gao, Y. Xia, W. Li, H. Wang, C. Zheng, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 7782–7790.
- 110 C. Laugel, *Oxydation catalytique de la biomasse : oxydation photo-fenton de l'amidon et oxydation de l'hydroxyméthylfurfural*, thèse de doctorat : Chimie organique, Université de Reims Champagne-Ardenne, 2013.
- 111 C. A. L. de Bruyn, W. A. van Eknstein, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1895, **14**, 203–216.
- 112 J. C. Speck Jr, *Adv. Carbohydr. Chem.*, **13**, 63–103.
- 113 D. C. Elliott, P. Biller, A. B. Ross, A. J. Schmidt, S. B. Jones, *Bioresour. Technol.*, 2015, **178**, 147–156.
- 114 C. Chang, G. Xu, X. Jiang, *Bioresour. Technol.*, 2012, **121**, 93–99.
- 115 L. Peng, L. Lin, H. Li, Q. Yang, *Appl. Energy*, 2011, **88**, 4590–4596.
- 116 G. Chen, Y. Shen, Q. Zhang, M. Yao, Z. Zheng, H. Liu, *Energy*, 2013, **54**, 333–342.
- 117 Q. Zhang, G. Chen, Z. Zheng, H. Liu, J. Xu, M. Yao, *Fuel*, 2013, **103**, 730–735.
- 118 C. Wang, H. Xu, R. Daniel, A. Ghafourian, J. M. Herreros, S. Shuai, X. Ma, *Fuel*, 2013, **103**, 200–211.
- 119 M. Thewes, M. Muether, S. Pischinger, M. Budde, A. Brunn, A. Sehr, P. Adomeit, J. Klankermayer, *Energy Fuels*, 2011, **25**, 5549–5561.
- 120 P. P. Upare, D. Hwang, Y.-K. Hwang, U.-H. Lee, D.-Y. Hong, J. S. Chang, *Green Chem.*, 2015, **17**, 3310–3313.
- 121 A. S. Nagpure, A. K. Venugopal, N. Lucas, M. Marimuthu, R. Thirumalaiswamy, C. Satyanarayana, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 1463–1472.
- 122 T. S. Hansen, K. Barta, P. T. Anastas, P. C. Ford, A. Riisager, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2457–2461.

- 123 S. Nishimura, N. Ikeda, K. Ebitani, *Catal. Today*, 2014, **232**, 89–98.
- 124 M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, *Green Chem.*, 2014, **16**, 1543–1551.
- 125 Y.-B. Huang, M.-Y. Chen, L. Yan, Q.-X. Guo, Y. Fu, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 1068–1072.
- 126 Y. Román-Leshkov, C. J. Barrett, Z. Y. Liu, J. A. Dumesic, *Nature*, 2007, **447**, 982–985.
- 127 F. Dong, Y. Zhu, H. Zheng, Y. Zhu, X. Li, Y. Li, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2015, **398**, 140–148.
- 128 S. Sitthisa, W. An, D. E. Resasco, *J. Catal.*, 2011, **284**, 90–101.
- 129 S. Iqbal, X. Liu, O. F. Aldosari, P. J. Miedziak, J. K. Edwards, G. L. Brett, A. Akram, G. M. King, T. E. Davies, D. J. Morgan, D. K. Knight, G. J. Hutchings, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 2280–2286.
- 130 C. H. R. M. Wilsens, J. M. G. A. Verhoeven, B. A. J. Noordover, M. R. Hansen, D. Auhl, S. Rastogi, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3306–3316.
- 131 G. Yi, S. P. Teong, X. Li, Y. Zhang, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 2131–2135.
- 132 Z. Zhang, J. Zhen, B. Liu, K. Lv, K. Deng, *Green Chem.*, 2015, **17**, 1308–1317.
- 133 C. Laugel, J. Le Bras, S. Marinkovic, B. Estrine, J. Muzart, N. Hoffmann, *procédé de fabrication de furane 2,5-dicarboxaldéhyde à partir d'hydroxyméthylfurfural et de ses dérivés halogénés n'utilisant pas de catalyseur métallique*, FR 3008409 A1, 2013.
- 134 C. Laugel, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 1195–1198.
- 135 J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma, X. Nie, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3457–3461.
- 136 S. Thiyagarajan, A. Pukin, J. van Haveren, M. Lutz, D. S. van Es, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 15678–15686.
- 137 S. E. Davis, B. N. Zope, R. J. Davis, *Green Chem.*, 2012, **14**, 143–147.
- 138 Y. Y. Gorbanev, S. K. Klitgaard, J. M. Woodley, C. H. Christensen, A. Riisager, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 672–675
- 139 O. Casanova, S. Iborra, A. Corma, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1138–1144.
- 140 S. Rajendran, R. Raghunathan, I. Hevus, R. Krishnan, A. Ugrinov, M. P. Sibi, D. C. Webster, J. Sivaguru, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 1159–1163.
- 141 B. Saha, S. Dutta, M. M. Abu-Omar, *Catal. Sci. Technol.*, 2011, **2**, 79–81.
- 142 Y. Y. Gorbanev, S. Kegnæs, A. Riisager, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 1752–1760.
- 143 B. Saha, D. Gupta, M. M. Abu-Omar, A. Modak, A. Bhaumik, *J. Catal.*, 2013, **299**, 316–320.
- 144 W. P. Dijkman, C. Binda, M. W. Fraaije, A. Mattevi, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 1833–1839.

- 145 M. L. Ribeiro, U. Schuchardt, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 83–86.
- 146 S. Thiyagarajan, W. Vogelzang, R. J. I. Knoop, A. E. Frissen, J. van Haveren, D. S. van Es, *Green Chem*, 2014, **16**, 1957–1966.
- 147 E. De Jong, M. A. Dam, L. Sipos, G. J. M. Gruter, *ACS Symposium Series*, 2012, **1105**, 1-13.
- 148 S. K. Burgess, R. M. Kriegel, W. J. Koros, *Macromolecules*, 2015, **48**, 2184–2193.
- 149 M. Matos, A. F. Sousa, A. C. Fonseca, C. S. R. Freire, J. F. J. Coelho, A. J. D. Silvestre, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 2175–2184.

Chapitre 2 :
Synthèse du 5-hydroxyméthylfurfural et
son oxydation en 2,5-diformylfurane

1. Introduction

Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) est un composé d'intérêt pour toutes les chimies. Quoi qu'il en soit, son instabilité et les difficultés d'extraction limitent sa production à grande échelle. Pour améliorer l'accès aux composés furaniques issus de la biomasse, la stratégie la plus souvent adoptée est la mise au point de nouvelles méthodes d'extraction et d'isolation. Pour notre part, nous avons choisi de ne pas isoler le HMF, mais plutôt de le convertir *in situ* en 2,5-diformylfurane (DFF) par une oxydation sélective. Ce composé furanique symétrique présente au moins autant d'intérêt que le HMF et peut être utilisé comme intermédiaire pour la synthèse du FDCA.

Ce chapitre décrira une méthode de synthèse de DFF à partir de nombreux polysaccharides, en absence de métal de transition, en utilisant uniquement des réactifs peu onéreux. Après quelques rappels bibliographiques sur la synthèse du DFF, l'optimisation du procédé sera décrite en deux parties : la synthèse de HMF à partir de carbohydrates puis son oxydation *in situ* en DFF. Enfin, une courte étude du mécanisme de la réaction sera exposée.

2. Synthèse du 2,5-diformylfurane : rappels bibliographiques

De nombreux composés peuvent être obtenus à partir du HMF, et notamment par oxydation des fonctions alcool et/ou aldéhyde. L'un des composés les plus décrits est le diacide, principalement en tant que monomère pour la synthèse de polymère.^{1,2,3,4} Son analogue dialdéhyde, le 2,5-diformylfurane (DFF), est moins étudié, mais représente néanmoins une cible prometteuse, tant comme précurseur du diacide que pour la chimie fine comme substituant stable du HMF.

2.1. Oxydation du HMF en présence de manganèse

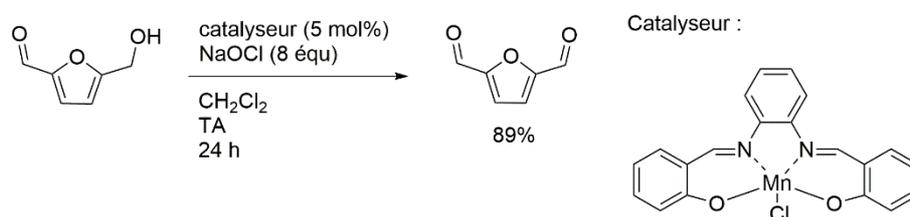


Figure 1 : oxydation du HMF en DFF en présence de manganèse et de NaOCl

En 2008, le HMF a pu être oxydé en DFF grâce à un catalyseur au manganèse (III) contenant des ligands de type Salen (figure 1).⁵ En présence d'hypochlorite de sodium, un oxydant facilement accessible et bon marché, le DFF est ainsi obtenu avec 89% de rendement en 24 h à température ambiante. Pour être efficace, ce système nécessite l'addition d'une solution tampon afin de maintenir le pH à 11,5. Dans le cas où le pH n'est pas contrôlé, le rendement en DFF chute à 10% avec 26% de 5-(chlorométhyl)furfural comme produit majoritaire. L'emploi d'hypochlorite de sodium entraîne la formation d'une quantité importante de déchets sous la forme de sels. Les auteurs ont tenté de remplacer cet oxydant par de l'oxygène moléculaire ou de l'eau oxygénée sans résultat satisfaisant.

Le développement de structures de manganèse organisées comportant des micro-canaux permet l'utilisation de l'air comme oxydant sous 15 atmosphères à 165 °C.⁶

Tableau 1: oxydation du HMF en présence de manganèse⁶

<i>Entrée</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Solvant</i>	<i>Rendement</i>
1	K-OMS-2	iPA	51%
2	Ag(15%)-OMS-2	iPA	99%
3	Ag(15%)-OMS-2	DMSO	86%
4	Ag(15%)-OMS-2	MIBK	61%

Comme le montre le Tableau 1, l'échange du potassium par l'argent dans la structure augmente sensiblement le rendement d'oxydation de 51% à 99% (tableau1, entrées 1-2). Les auteurs avancent que la taille du cation argent, inférieure à celle du potassium, permet d'accroître la surface active du catalyseur. Lorsque l'isopropanol est remplacé par le DMSO ou le MIBK, le rendement chute respectivement à 86% et 61% (tableau 1, entrées 3-4). Ces résultats montrent que cette méthode pourrait être appliquée au HMF dans le DMSO sans isolation ou au HMF simplement extrait avec du MIBK. La différence significative entre les deux rendements est en faveur de la formation du DFF dans le DMSO. Quoiqu'il en soit, les conditions nécessaires à la réaction sont peu propices à la généralisation d'une telle méthode.

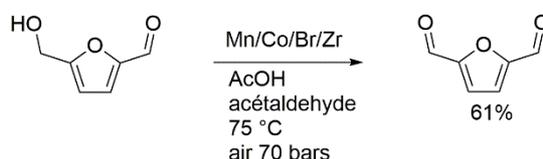
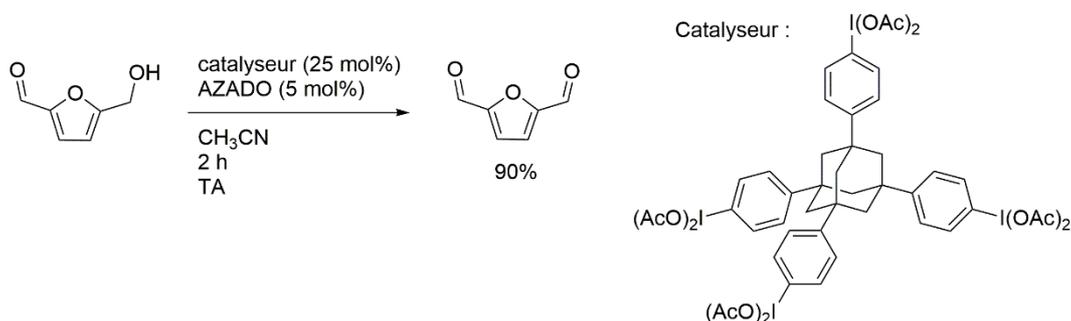


Figure 2 : oxydation du HMF par un système Mn/Co/Zn/Br

L'association du manganèse à du cobalt et du zirconium en présence de bromure (HBr ou NaBr) conduit, sous 70 bars d'air, à 61% de rendement en DFF (figure 2).⁷ Ce système complexe fournit un rendement de 57% sous une pression de 1 bar d'oxygène. Les auteurs mettent l'accent sur le fait qu'une suroxydation peut souvent intervenir dans ce type de réactions pour former du CO₂ et expliquer le manque de sélectivité. Cette suroxydation, bien que peu désirable, correspond cependant à un procédé avec peu de déchets non volatiles.

2.2. Oxydation du HMF en présence d'iode hypervalent



probants, cette tentative pour convertir le HMF dans le DMSO s'inscrit dans un schéma de développement d'une voie de synthèse du DFF directement à partir de fructose.

2.3. Oxydation du HMF en présence de TEMPO

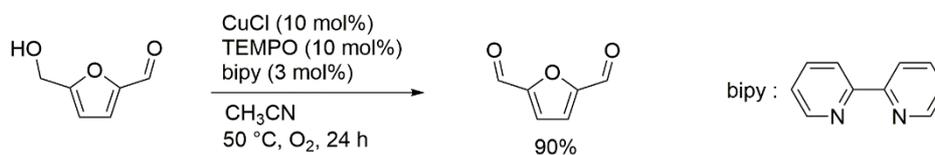


Figure 5: oxydation du HMF en présence de TEMPO

L'utilisation de chlorure de cuivre associé au TEMPO et à la bipyridine permet d'obtenir jusqu'à 90% de rendement en DFF à partir du HMF en présence d'oxygène moléculaire (figure 5).¹³ D'autres amines comme l'éthylène diamine conduisent à des rendements similaires.

Dans un premier temps, le cuivre se coordine avec le ligand diamine pour former un complexe de cuivre (I) oxydé en cuivre (II) par le TEMPO. Ensuite, l'alcool déprotoné, probablement par un ligand, se lie au cuivre. La coordination de TEMPO suivie de l'abstraction d'un hydrogène entraîne ensuite la formation d'un radical sur le carbone de l'alcool. La libération de l'aldéhyde associé à un échange d'électron avec le cuivre clôture l'oxydation et libère du cuivre (I). La régénération du TEMPO par l'oxygène entretient le cycle catalytique (figure 6). Il est intéressant de noter que le même catalyseur en présence de peroxyde tert-butyle conduit à la formation du diacide.

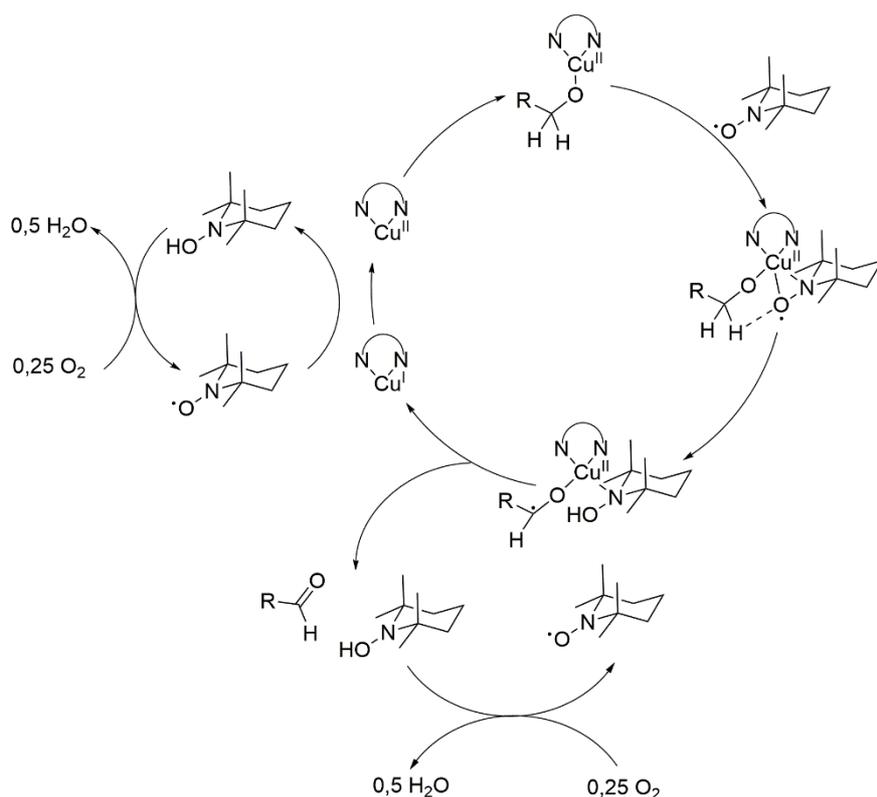


Figure 6 : mécanisme d'oxydation des alcools catalysé par du cuivre en présence de TEMPO.^{13,14}

Dans un souci d'intégration de la méthode à une production directe de DFF à partir de biomasse, les auteurs ont montré que le système est compatible pour une oxydation dans la méthylisobutyle cétone, un solvant courant pour l'extraction du HMF, avec une chute du rendement à 49%.

Le TEMPO en présence de nitrile de *tert*-butyle et d'oxygène est également capable d'induire l'oxydation sélective du HMF.¹⁵ L'incorporation des nanoparticules d'oxydes de fer dans le support du catalyseur rend possible son recyclage avec un simple aimant.

2.4. Oxydation du HMF au cuivre

Malgré ces excellents résultats, l'utilisation d'un oxydant du type TEMPO n'est pas satisfaisante dans une approche de chimie verte. L'association de vanadium avec du cuivre forme un excellent système pour ce type de catalyse. Le système Cu(NO₃)₂/VOSO₄ à 0,5 mol% sous 0,1 MPa d'oxygène à 80 °C transforme quantitativement le HMF en DFF en 5 h (figure 7).¹⁶

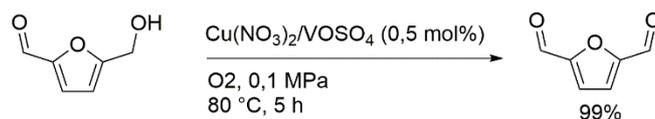


Figure 7 : oxydation aérobie du HMF par un catalyseur au cuivre

Dans des conditions plus dures, une résine fonctionnalisée avec un système $\text{Cu}^{2+}/\text{VO}^{2+}$ a été utilisée pour former le DFF à partir de HMF avec des rendements de 98% après 2 recyclages.¹⁷ Ce type de catalyseurs convertit de façon quantitative le HMF avec l'oxygène de l'air comme unique oxydant bénin pour l'environnement.

2.5. Oxydation du HMF en présence de Vanadium

Les oxydes de vanadium sont des catalyseurs couramment utilisés pour la synthèse de DFF à partir de HMF.¹⁶

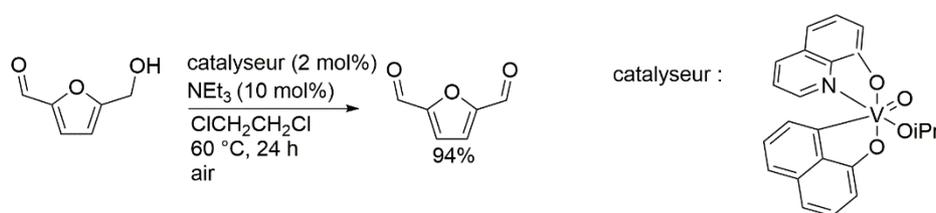


Figure 8 : oxydation aérobie du HMF en présence d'oxyde de Vanadium

À titre d'exemple, en 24 h dans le dichloroéthane avec une charge en catalyseur de 2 mol% et en présence de triéthylamine, le HMF est oxydé en DFF avec un rendement presque quantitatif (figure 8).¹⁸ Il est intéressant dans cette oxydation que l'air suffise pour entretenir le cycle catalytique en laissant simplement le réacteur ouvert. Cependant, l'étude montre que la forme du réacteur modifie l'incorporation de l'oxygène dans le milieu et influe fortement sur la cinétique d'oxydation. Laisser le réacteur complètement ouvert n'est certainement pas une méthode très adaptée, surtout si de grands volumes sont utilisés. Ce défaut pourrait être corrigé en faisant simplement buller de l'air dans le milieu, ce qui pourrait même accélérer la réaction.

2.6. Oxydation du HMF en présence de ruthénium

Les métaux de transition, comme le palladium et le ruthénium, ont été largement utilisés pour l'oxydation du HMF en DFF sous pression d'oxygène. Depuis 2011, le ruthénium est le métal qui suscite le plus d'intérêt pour cette transformation en raison de sa très forte activité.^{19,20,21,22} En 2013, Nie *et al*²³ ont comparé l'activité de différents métaux et l'effet du

support sur l'oxydation du HMF. Cette étude montre que le ruthénium est plus actif que le palladium et l'or. Ils ont également mis en évidence que Ru/C et Ru/MgOAlO_x sont très actifs et très sélectifs en DFF (> 95%). *A contrario*, Ru/CeO est peu actif et a une sélectivité d'environ 50% en DFF. Dans les mêmes conditions, le palladium sur charbon est comparable au ruthénium sur oxyde de cérium. Les auteurs ont mis en évidence l'influence cruciale du solvant. En effet, dans le toluène, le DFF est obtenu avec 96% de sélectivité alors que dans le DMF, la sélectivité chute à 46%. Cette baisse de sélectivité s'accompagne d'une augmentation de la production de FFCA. Récemment, Artz *et al* ont rapporté que cette baisse de sélectivité serait due à la présence d'eau dans le milieu.¹⁹ Comme les réactions de déshydratation qui conduisent au HMF génèrent trois équivalents d'eau par mole de HMF formée, ces méthodologies semblent peu applicables à une transformation du HMF en DFF sans isolation. De plus, ces systèmes devraient être testés en présence des autres produits issus de la dégradation des sucres et du HMF lui-même pendant sa synthèse.

2.7. Oxydation du HMF en présence de dioxyde de titane

Dans un souci de développer un système entièrement vert et sans les dangers liés à la manipulation de hautes pressions d'oxygène, l'utilisation de TiO₂, sous irradiation UV permet d'oxyder complètement le HMF en DFF. Ce procédé montre une faible sélectivité de 22% en DFF à 20% de conversion avec une dégradation supposée en dioxyde de carbone et eau (figure 9).²⁴

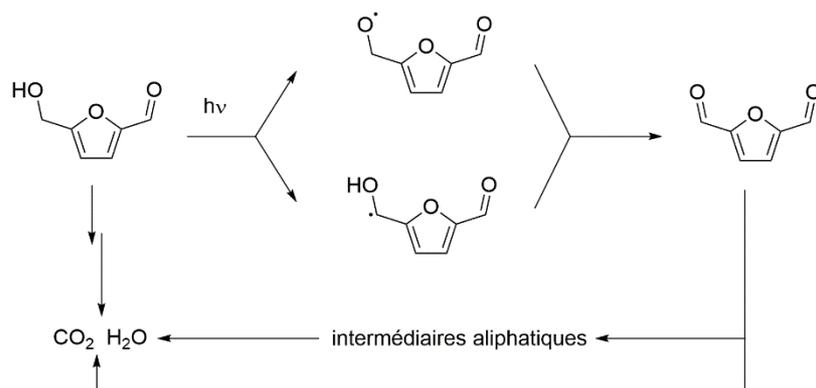


Figure 9 : oxydation du DFF en présence de TiO₂

2.8. Synthèse de DFF à partir des sucres

Comme le montre ce bref aperçu, la littérature actuelle est fournie en méthodes d'oxydation du HMF en DFF. Comme le HMF est difficile à extraire des phases aqueuses et

qu'en plus il doit être conservé précautionneusement pour être utilisé sur une longue période, il est indispensable de développer des méthodes pour obtenir le DFF à partir des sucres sans isolation du HMF.

Tableau 2 : synthèse de DFF à partir de sucre

<i>Entrée</i>	<i>Substrat</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Nombres d'étapes</i>	<i>Rendement</i>
1²⁵	Fructose	DMSO	VOHPO ₄ , 0,5H ₂ O	150	2	55%
2²⁶	Fructose	DMSO	K-OMS-2	110	2	80%
3²⁷	Fructose	DMSO	NaBr	150	1	67%
4²⁸	Glucose	DMA	NaVO ₃ , 2H ₂ O	110	2	55%
5²²	Glucose	DMF	Amberlyst-15 Ru/HT	100	2	25%

Comme le montre le Tableau 2, la synthèse de DFF à partir de fructose a été réalisée (tableau 2, entrées 1-3) dans le DMSO en utilisant les mêmes procédés que pour l'oxydation du HMF pur.^{25,26,27} Halliday *et al* (tableau 2, entrée 1) ont obtenu jusqu'à 55% de rendement en DFF en utilisant un procédé en deux étapes.²⁵ Dans un premier temps, le HMF est formé à partir de fructose à 110 °C dans le DMSO en présence d'une résine acide qui est filtrée avant l'addition du catalyseur d'oxydation. Le HMF est ensuite oxydé sous flux d'air à 150 °C pendant 13h30. De la même façon, le DFF est obtenu avec 80% de rendement à partir de fructose en utilisant un catalyseur microporeux à base de manganèse (tableau 2, entrée 2).²⁶ Dans ce cas, le système de déshydratation n'est pas séparé du milieu avant l'oxydation. Cette méthode représente une évolution appréciable puisque la seule opération intermédiaire est l'ajout du second catalyseur. Quand les deux catalyseurs sont présents dès le début de la réaction, le rendement en DFF chute en dessous de 5%, indiquant une incompatibilité à exécuter les deux réactions simultanément. De la même façon, le glucose a été converti en DFF avec 25% de rendement dans le DMF à 100 °C sous un flux d'oxygène en présence d'Amberlyst-15 pour la formation du HMF et de ruthénium sur hydrotalcite pour l'oxydation en DFF (tableau 2, entrée

5).²² Là-aussi, le catalyseur d'oxydation doit être ajouté après la formation du HMF, sinon le rendement est inférieur à 10%.

Récemment, Laugel *et al* ont synthétisé le DFF à partir de fructose selon un procédé en une étape dans le DMSO en présence de NaBr (tableau 2, entrée 3).²⁷ À notre connaissance, il s'agit de la première méthode de synthèse du DFF à partir de fructose dans laquelle la déshydratation et l'oxydation ont lieu simultanément et sans pression d'oxygène (figure 10).



Figure 10 : formation de DFF à partir de fructose en présence de NaBr

La discussion mécanistique, portant principalement sur les similitudes entre les cinétiques d'oxydation du HMF et du 5-(bromométhyl)furfural **2**, propose une formation du DFF *via* un mécanisme de type Kornblum (Figure 11). Au contact des acides issus de la décomposition thermique du DMSO,²⁹ le bromure de sodium génèrerait de l'acide bromhydrique pour produire le composé **2** après protonation du HMF. Ensuite, le DMSO réagit pour former le composé oxosulfonium **3**. La déprotonation en alpha du soufre par le bromure régénère l'acide. Une déprotonation intramoléculaire conduit à l'élimination du diméthylsulfure **6** et à la formation du DFF.

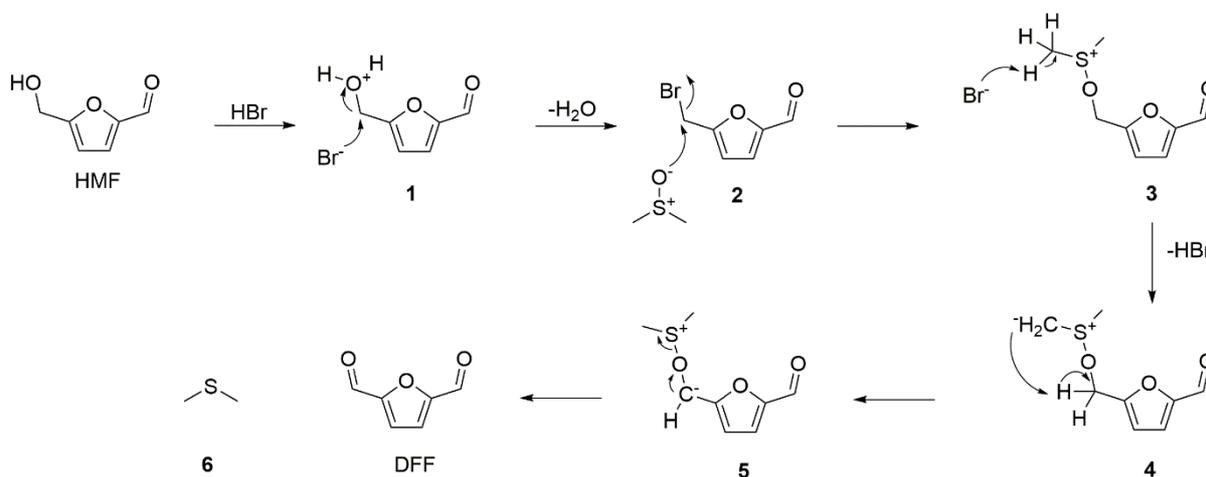


Figure 11 : mécanisme de formation du DFF par Laugel *et al*²⁷

3. Résultats et discussion

L'étude de la bibliographie montre que la production de dérivés furaniques à partir de biomasse représente encore un grand défi. Compte tenu des différentes techniques existantes et de leurs limitations, les liquides ioniques et les métaux de transitions ne seront pas employés dans notre procédé de valorisation. Qui plus est, la formation du DFF à partir de fructose ne nous paraît pas essentielle à l'heure actuelle. Nous avons donc choisi de nous concentrer sur la transformation des dérivés du glucose.

Avec ces contraintes, le DMSO s'impose en tant que solvant pour ses propriétés stabilisatrices du HMF³⁰ ainsi que pour sa grande capacité de solubilisation des sucres. De plus, il est important de noter que la toxicité du DMSO, bien que discutable, semble être peu importante.^{31,32,33} Dans ce contexte, l'usage thérapeutique d'une solution de DMSO, le RIMSO-50®, est approuvée par la U.S. Food and Drug Administration (FDA) pour le traitement de la cystite.³⁴ Pour ce qui est du catalyseur d'isomérisation et de dépolymérisation, l'acide borique semble prometteur grâce à ses succès dans les liquides ioniques.^{35,36,37,38} La grande différence entre son effet dans les liquides ioniques et l'eau ne permet pas, *a priori*, de déterminer s'il sera efficace dans le DMSO.

Dans une première partie, nous montrerons que le HMF peut être synthétisé directement à partir de différents polysaccharides. Enfin, à cause de sa grande instabilité et de son hydrophilicité, son oxydation *in situ* en DFF sera développée.

3.1. Synthèse de furfural et de HMF

Cette étude a débuté par le développement d'une méthode efficace de production de HMF, en utilisant le glucose comme substrat modèle, afin de montrer que l'isomérisation et la déshydratation peuvent être menées simultanément dans le DMSO en présence d'acide

borique. Le mécanisme d'isomérisation du glucose en fructose en présence d'acide borique a déjà été déterminé par une étude DFT confrontées à des résultats expérimentaux.³⁶

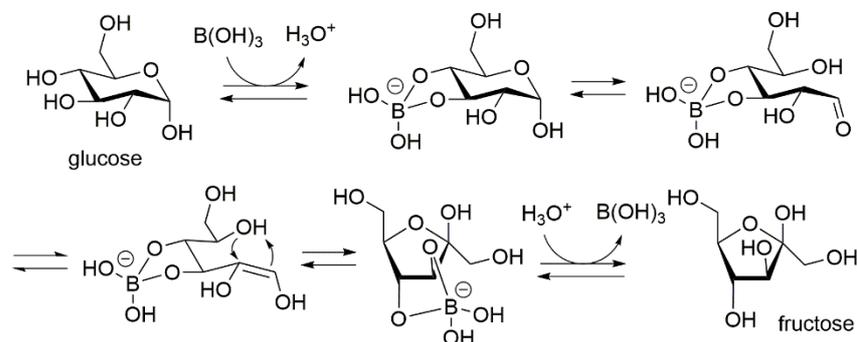


Figure 12 : mécanisme d'isomérisation du glucose en présence d'acide borique

L'étude de la transformation du glucose dans le DMSO montre que l'acide borique permet bien d'induire sa conversion en HMF (Figure 13).

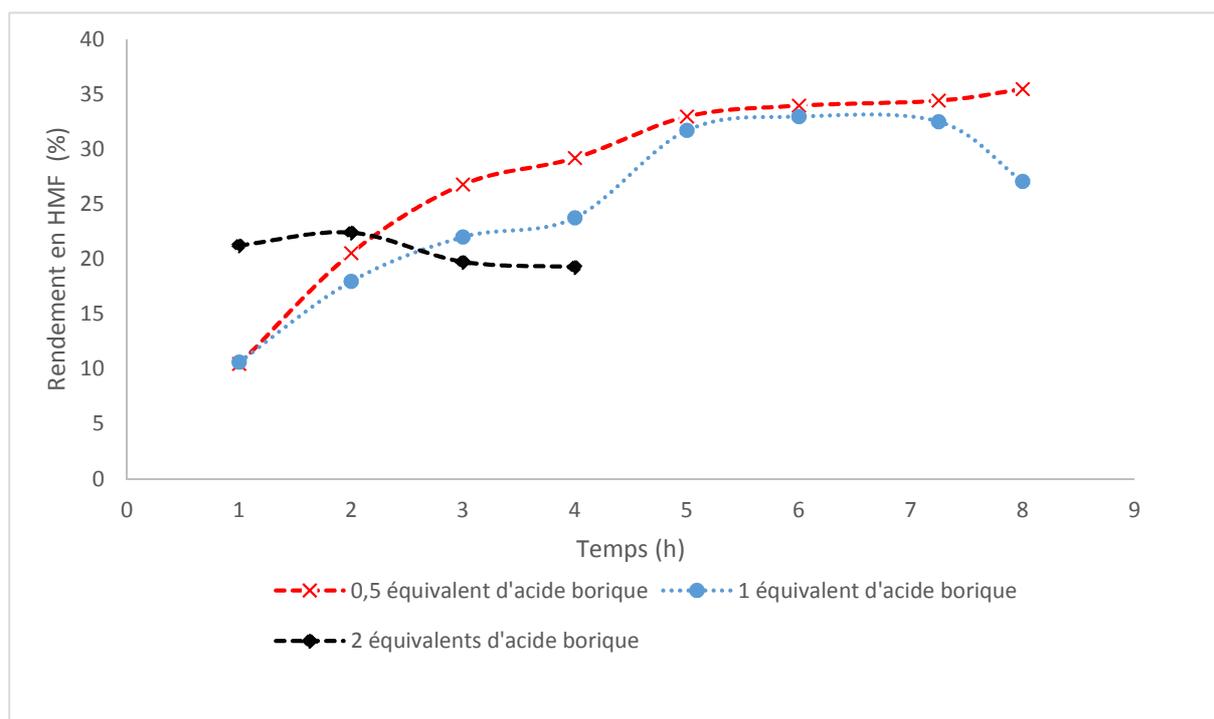


Figure 13 : influence de la concentration en acide borique

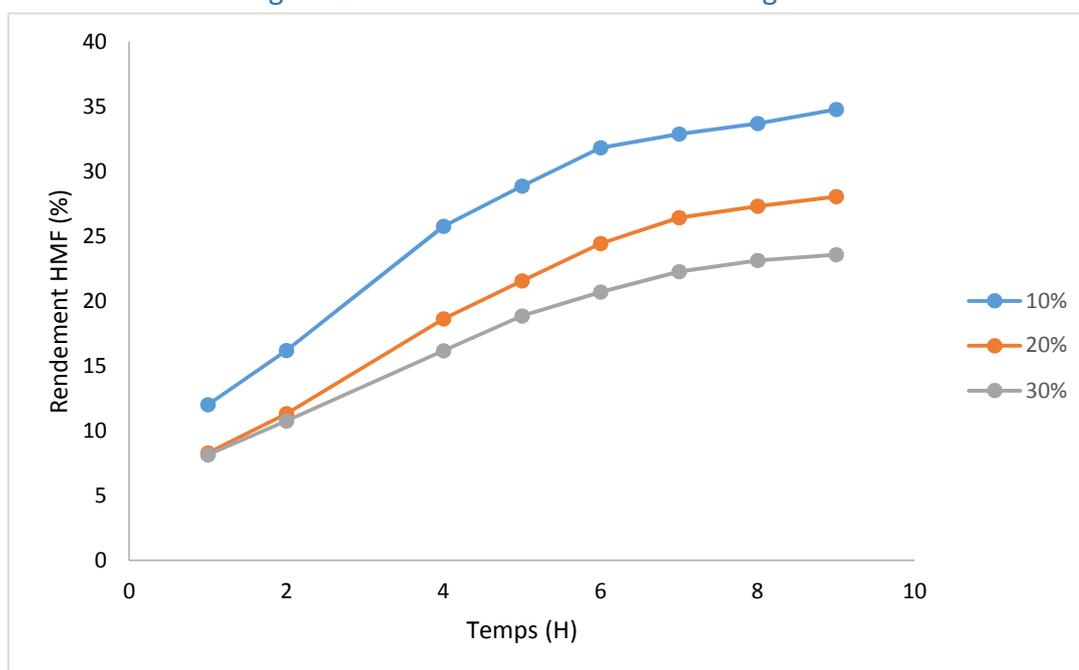
Conditions : glucose (1 g, 5,6 mmol), DMSO (9 g), acide borique, 150 °C.

Tout comme dans les travaux précédents, la concentration en acide borique a un effet déterminant sur la déshydratation.^{35,36,37} Avec 0,5 équivalent d'acide borique, la réaction conduit au HMF avec 35% de rendement en 8 h. L'augmentation de l'acide borique à 1

équivalent induit peu de changement sur la production de HMF malgré une modification de la cinétique avec une chute brutale du rendement entre 7h20 et 8 h de 33% à 27%. Lorsque l'acide borique est utilisé en excès (2 équivalents), on constate une très faible efficacité du système. Une étude antérieure a montré que l'augmentation de la concentration en acide borique d'une solution de glucose dans l'eau conduit à un pH très acide.³⁵ L'acidification du milieu peut être responsable de la diminution du rendement en HMF en diminuant la proportion de glucose isomérisé ainsi qu'en augmentant la production d'humines. L'utilisation d'une faible quantité d'acide borique (10 mol%) ne conduit pas à de bons rendements en HMF, probablement à cause de la dégradation très rapide du glucose dans le DMSO. Enfin, même dans les meilleures conditions, le rendement de 38% n'a pas pu être augmenté malgré une conversion totale du glucose. Malgré ces faibles sélectivités, les analyses HPLC et RMN des milieux réactionnels ne mettent pas en évidence la formation de sous-produits. Les coproduits majoritaires de cette réaction sont sans aucun doute des humines comme l'atteste la précipitation d'un solide noir lors de l'addition d'eau.

Après avoir montré que l'acide borique permet de catalyser la formation de HMF dans le DMSO, l'influence de la concentration en glucose dans le milieu a été explorée (figure 14).

Figure 14 : effet de la concentration en glucose



Conditions : glucose, DMSO, acide borique (0,5 équivalent), 150 °C.

L'augmentation de la concentration massique en glucose de 10% à 20% puis 30% conduit à une diminution drastique du rendement en HMF de respectivement 35% à 28% et 23% (figure 13). Cette chute de rendement, lorsque la concentration en sucre augmente, est un phénomène bien connu lors de la transformation des sucres qui s'explique principalement par la multiplication des réactions de polycondensation. L'utilisation de concentrations plus faibles améliore légèrement les rendements, mais de telles dilutions ne présentent pratiquement pas d'intérêt à cause de la grande quantité de solvant et de l'énergie nécessaire au chauffage des mélanges réactionnels.

Bien que le glucose soit un substrat plus intéressant que le fructose pour la production de HMF, il reste peu envisageable d'établir une synthèse à bas coût à partir du composé pur. De plus, comme le montre l'étude bibliographique, ce système, même s'il possède une réactivité intéressante, n'est pas compétitif avec ceux précédemment développés. Pour pouvoir le valoriser, son efficacité doit être établie avec les polysaccharides pour lesquels certains systèmes perdent en efficacité. Dans ce but, les conditions réactionnelles développées avec le glucose ont été appliquées à différents substrats (tableau 3), parmi lesquels 4 disaccharides : le maltose, le palatinose, la cellobiose et le saccharose. L'utilisation de maltose, de palatinose et de cellobiose mettra en évidence l'effet des différents types de liaisons osidiques entre deux unités anhydroglucose. La cellobiose s'impose d'elle-même pour démontrer l'utilité du système pour la production de HMF puisqu'il s'agit de l'unité de répétition de la cellulose. Le saccharose quant à lui permet de tester l'influence de la présence de deux sucres différents dans la structure sur les rendements en HMF.

Tableau 3 : synthèse de HMF et furfural

Entrée	Substrat^a	HMF^b		Furfural^b	Temps (h)
1	Glucose	35%		-	8
2	Maltose	31%		-	8
3	Saccharose	42%		-	8
4	Palatinose	37%		-	5
5	Cellobiose	38%		-	6
6	Pommes de terre	15% ^a	33% ^c	-	7
7	Amidon	Maïs	30% ^c	-	6
8	Amylopectine	29%		-	7,5
9	Cellulose (CMC)	7% ^c		-	7,5
10	Xylose ^d	-		35%	8
11	Arabinose ^d	-		29%	8

^asubstrat (1 g), acide borique (0,5 équivalent/unité glucose), DMSO (9 g), 150 °C

^brendements HPLC ^c2 équivalents d'acide borique/unité glucose ^dsubstrat (2 g, 13,3 mmol), acide borique (412 mg, 6,7 mmol), DMSO (8 g), 150 °C.

Lorsque les disaccharides sont soumis aux conditions réactionnelles développées avec le glucose (Tableau 3, entrées 2-5), le HMF est obtenu avec des rendements compris entre 31% pour le maltose (entrée 2) et 42% pour le saccharose (entrée 3). Il est important de signaler que, malgré la présence d'un fragment fructose dans la structure du saccharose, le rendement global reste inférieur à 50% alors qu'il a été montré que le fructose est converti avec des rendements de 70% dans des conditions similaires.³⁹ Le faible rendement obtenu dans ce cas pourrait s'expliquer par l'augmentation significative de l'acidité du milieu par rapport au DMSO seul, qui induit une dégradation à la fois du HMF et du fructose. Les rendements très homogènes et proches de celui obtenu avec le glucose montrent que la

liaison osidique n'a pratiquement pas d'influence dans le processus. Cette étude montre également qu'il n'y a pratiquement pas de variation lorsque l'on passe d'un monosaccharide aux disaccharides. L'efficacité de la transformation du cellobiose (entrée 5), substrat représentant l'unité de répétition de la cellulose, est très encourageante.

Quoi qu'il en soit, l'utilisation de dimères n'est pas suffisante pour attester de l'efficacité d'un tel système sur les substrats bien plus complexes de la biomasse lignocellulosique. En effet, les sucres sont disponibles sous la forme de polymères naturels, comme la cellulose ou les amidons pour les hexoses. L'application des conditions précédentes à l'amidon de pommes de terre (entrée 6) a permis d'obtenir un rendement en HMF de 15% en 7 h. La chute brutale du rendement en HMF en utilisant un polysaccharide comme l'amidon peut être expliquée, soit par l'effet de la longueur de la chaîne polymère, soit par la présence de zones cristallines. L'amylopectine, un polymère constitutif de l'amidon, mais sous une forme complètement amorphe,⁴⁰ a été soumise aux mêmes conditions (entrée 8). Dans ce cas, le rendement remonte à 29% ce qui est satisfaisant. Cette expérience montre que la longueur de la chaîne influence peu la production de HMF. La baisse de l'efficacité observée avec l'amidon de pommes de terre est donc probablement liée à la présence de zones cristallines inaccessibles aux transformations chimiques, ce qui favorise les dégradations thermiques non productives en HMF. La cristallinité peut être conceptualisée comme une barrière physique qui limite la réactivité à la surface de la matière, en protège le cœur et la majorité des réactifs. Pour tester cette hypothèse, l'amidon a été soumis à une charge plus importante en acide borique. Contrairement à ce qui avait été observé avec le glucose, cette augmentation à deux équivalents par unité anhydroglucose conduit à une amélioration du rendement de 15% à 33% (entrée 6). Lorsque les mêmes conditions sont appliquées à l'amidon de maïs, la réaction conduit au HMF avec un rendement de 30% (entrée 7). Enfin, la cellulose microcristalline (MCC) a été utilisée comme substrat dans les conditions développées avec l'amidon. Dans ce cas, et malgré l'augmentation de la charge en acide borique, le HMF n'est que très peu formé (entrée 9). Le manque d'effet de l'acide borique sur la transformation de la cellulose microcristalline est en accord avec l'hypothèse que la présence de zones hautement cristallines est la plus grande limitation de ce système.

Le but de cette étude étant d'obtenir une méthode viable de conversion de la biomasse, deux pentoses ont également été considérés pour la formation de furfural (entrées

10-11). Les rendements en furfural de 35% et 29% pour le D-xylose et le L-arabinose respectivement sont similaires à ceux en HMF obtenus à partir d'hexoses. On note que le furfural a été synthétisé dans des solutions à 20% en pentoses alors que la synthèse de HMF se fait avec des solutions à seulement 10%.

Les résultats avec des substrats représentatifs étant encourageants, ce système a été appliqué à la transformation d'échantillons de biomasse (tableau 4).

Tableau 4 : conversion de la biomasse en HMF et furfural

Substrat^a	Glucose	Arabinose	Xylose	Rendement en HMF^b	Rendement en furfural^b
Paille de blé	39,3%	30,4%	3,6%	Nd*	Nd*
Son de blé	26,5%	9%	17%	25%	19%
Son désamidonné	19%	15,8%	29,1%	10%	22%

^abiomasse (1 g), DMSO (20 g), acide borique (2 équ/unité monosaccharide), 150 °C

^brendements HPLC *non détecté.

À cause de la grande viscosité des mixtures obtenues, la concentration massique est réduite à 5%. Dans les conditions déterminées avec les différents amidons, les rendements en HMF et en furfural à partir de son de blé sont respectivement de 25% et 19%. Comparativement, le son désamidonné conduit à une diminution du rendement en HMF à 10% associée à une faible variation de la production de furfural. Cette expérience montre que c'est l'amidon contenu dans le son qui est réactif et pas la cellulose comme nous l'avions déjà observé lors de la conversion des substrats modèles (tableau 3, entrées 6-9). Malheureusement, lorsque la paille est soumise au même traitement aucun produit n'est détecté. Contrairement au son, la paille ne semble pas se solubiliser dans le milieu ce qui explique la différence de réactivité entre ces substrats.

Avec cette première étude, nous avons montré que l'acide borique est un catalyseur intéressant pour la synthèse de HMF et de furfural à partir de biomasse dans le DMSO. Malheureusement, ce système reste sensible à la présence de zones cristallines ainsi qu'au type de biomasse utilisé. Quoi qu'il en soit, les rendements pourraient être améliorés avec un traitement mécanique de la cellulose, comme le *ball-milling* qui diminue considérablement la cristallinité de la biomasse.^{41,42,43}

3.2. Synthèse de 2,5-diformylfurane

À cause de la grande instabilité du HMF et des difficultés liées à son extraction, il est intéressant de développer une méthode pour sa transformation *in situ* en un produit plus stable tout en gardant une haute fonctionnalisation. Dans ce but, nous avons tenté d'obtenir, grâce à une transformation *one-pot* le produit de première oxydation du HMF : le 2,5-diformylfurane (DFF). En effet, cette transformation permet d'obtenir un composé sans fonction alcool, moins polaire et plus facilement extrait en phase organique. Comme déjà mentionné lors de l'étude de la bibliographie, il n'existe qu'un très petit nombre de méthodes disponibles pour la production de DFF à partir de sucres. Étant donné la grande accessibilité des sucres comparée à celle du HMF, une méthode de synthèse *one-pot* du DFF est souhaitable.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes inspirés des travaux de thèse de Caroline Laugel²⁷ qui a montré que le DFF est obtenu directement à partir de fructose dans le DMSO en présence de bromure de sodium (figure 15).



Figure 15 : synthèse de DFF à partir de fructose²⁷

Dans cette optique, les conditions déterminées pour la transformation du glucose en HMF ont été appliquées en ajoutant un halogénure de sodium. Comme le montre le Tableau 5, l'addition de bromure de sodium au milieu réactionnel fournit le DFF en 24 heures à 150 °C avec un rendement de 26% (tableau 5, entrée 2). L'addition de chlorure de sodium (tableau 5, entrée 1) ne permet pas l'oxydation du HMF. Le dernier halogénure testé, l'iodure de sodium, ne conduit ni à la formation de HMF ni à celle de DFF (tableau 5, entrée 3). On mentionnera que NaI conduit certainement à des produits de suroxydations du DFF.²⁷ Il est également important de signaler dès maintenant qu'en présence de NaBr, une grande partie du solvant n'est plus présent dans le réacteur en fin de réaction.

Ces essais préliminaires laissent supposer que l'ajout de NaBr est compatible avec l'acide borique dans le DMSO pour la synthèse du DFF. Cependant, le temps réactionnel nécessaire à une transformation efficace dans ce milieu (24 h) est peu adapté pour des rendements de cet ordre. Dans le but d'augmenter la cinétique de la réaction, de l'acide

formique est ajoutée dans le milieu. Comme le montre le Tableau 5, cet ajout réduit le temps réactionnel à 17 h (tableau 5, entrée 5) pour un rendement équivalent. En l'absence d'acide formique, le même temps réactionnel conduit à un rendement de 16% (tableau 5, entrée 4). Dans les mêmes conditions et en l'absence de NaBr, l'acide formique n'induit ni oxydation ni dégradation du HMF (tableau 5, entrée 6). Ainsi, comme précédemment, les conditions optimales pour la synthèse de DFF ont été définies en utilisant le glucose comme substrat. Il apparaît que le système B(OH)₃/NaBr (30 mol%)/HCOOH (30 mol%) conduit aux meilleurs résultats.

Tableau 5 : effet des additifs sur la formation de DFF à partir de glucose

<i>Entrée</i>	<i>Sel</i>	<i>Additif</i>	<i>Temps (h)</i>	<i>Rendement en DFF^b</i>	<i>Rendement en HMF^b</i>
1^a	NaCl	-	24	8%	38%
2^a	NaBr	-	24	26%	Nd*
3^a	NaI	-	24	5%	Nd*
4^a	NaBr	-	17	16%	15%
5^c	NaBr	HCOOH	17	28%	4%
6^d	-	HCOOH	17	4%	25%

^aglucose (1 g, 5,6 mmol), acide borique (172 mg, 2,8 mmol), DMSO (9 g), NaX (0,3 équi), 150 °C

^brendements HPLC ^cglucose (1 g, 5,6 mmol), acide borique (172 mg, 2,8 mmol), DMSO (9 g),

NaX (0,3 équi), acide formique (63 µL, 1,7 mmol) ^d glucose (1 g, 5,6 mmol), acide borique

(172 mg, 2,8 mmol), DMSO (9 g), acide formique (63 µL, 1,7 mmol) * non détecté

Les différents polysaccharides déjà utilisés lors de la synthèse de HMF ont été soumis à ces conditions (Tableau 6). Comme le montre ce tableau, ce système conduit au DFF avec des rendements similaires à ceux obtenus pour la formation de HMF (tableau 6, entrées 1 à 5). Lorsque la réaction *one-pot* est menée avec les différents amidons, la production de DFF devient pratiquement nulle. Dans ces cas, la mise en place d'une méthodologie séquentielle, c'est-à-dire que l'addition de NaBr et d'acide formique se fait après 6 h à 150 °C, conduit au

DFF avec des rendements satisfaisants (tableau 6, entrées 6-8). Initialement, ce temps avant l'introduction du système NaBr/HCOOH était conçu pour permettre la formation du HMF avant son oxydation en DFF. Cependant, les résultats avec les disaccharides montrent que la coexistence de sucres de bas degré de polymérisation, de HMF, de DFF et des différents réactifs et coproduits n'a pratiquement pas d'impact sur le rendement final en DFF (tableau 6, entrées 1-5). Ces expériences mettent en évidence que la limitation de la méthodologie *one-pot* est plutôt la réactivité des chaînes de polymères. La nécessité d'appliquer cette méthodologie en deux temps proviendrait donc d'une dégradation très rapide des chaînes polymères en présence de NaBr et d'acide formique dans le DMSO.

Tableau 6 : conversion des sucres en DFF

Entrée	Substrat^a	DFF^b	Temps (h)
1	Glucose	30%	17
2	Maltose	26%	18
3	Saccharose	47%	12
4	Palatinose	29%	13
5	Cellobiose	28%	15
6	Pommes de terre	25% ^c	18
7	Amidon Maïs	20% ^c	12
8	Amylopectine	25% ^d	18

^asucres (1 g), acide borique (0,5 équivalent/unité glucose), DMSO (9 g), acide formique (0,3 équivalent/unité glucose), NaBr (0,3 équivalent/unité glucose), 150 °C ^brendements HPLC ^csucres (1 g), acide borique (2 équivalent/unité glucose), DMSO (9 g), addition de NaBr et d'acide formique après 6 h à 150 °C ^dsucres (1 g), acide borique (1 équivalent/unité glucose), DMSO (9 g), addition de NaBr et d'acide formique après 6 h à 150 °C

Ainsi, ce système apparaît comme efficace pour la transformation directe de polysaccharides et conduit au DFF avec des rendements compris entre 20 et 47%. De plus, l'écart très faible

entre les rendements en DFF et en HMF montre clairement que ce système d'oxydation est sélectif et peu influencé par les autres espèces présentes. À ce stade, les éléments négatifs de ce procédé sont sa sensibilité à la présence de longues chaînes polymères et de substrats hautement cristallins dans le milieu.

3.3. Étude mécanistique de l'oxydation HMF

Lors des premiers travaux sur l'oxydation du HMF en DFF catalysée par NaBr dans le DMSO, la comparaison des cinétiques d'oxydation du HMF et du 5-(bromométhyl)furfural (BMF) **2** laissait penser que le BMF pouvait être un intermédiaire impliqué dans un mécanisme de type Kornblum (figure 16).^{27,44}

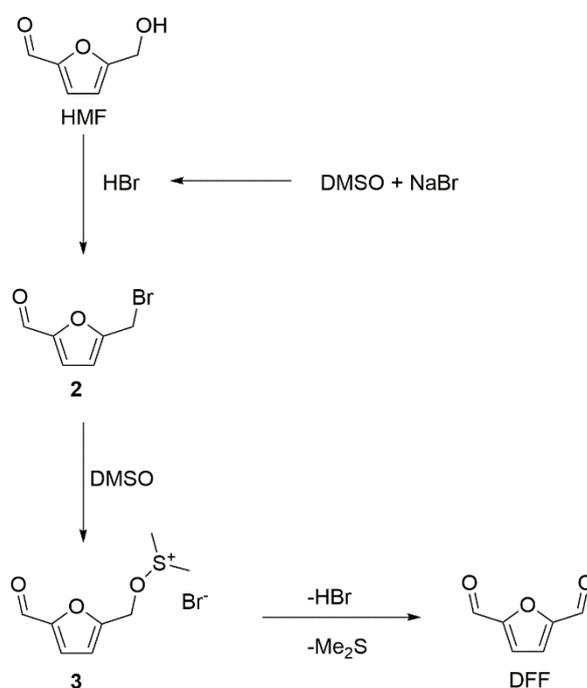


Figure 16 : oxydation du HMF en DFF selon un mécanisme de type Kornblum

Pendant notre étude, la formation de ce composé n'a pas été mise en évidence ni par RMN ni lors des analyses HPLC. Afin d'étudier plus précisément sa réactivité, le 5-(bromométhyl)furfural (BMF) a été synthétisé et soumis à différentes conditions réactionnelles. Lorsque le BMF est chauffé à 150 °C dans le DMSO sans additif, il apparaît qu'il subit très rapidement une oxydation totale en DFF ($t < 1$ h). Cependant, lors du suivi par HPLC de cette expérience, nous n'avons pu détecter que du HMF et du DFF. Dans ce cas, la somme des concentrations calculées correspond à la quantité de BMF initialement introduite. Pour pousser plus loin cette étude, la réaction a été suivie par RMN en utilisant le DMSO_{d6} comme

solvant avec les mêmes conclusions. À une température modérée (60 °C) en présence de 3 équivalents d'eau pour imiter la mixture à l'issue de la déshydratation, les spectres montrent que le BMF s'hydrolyse complètement après 2h30 en HMF sans trace de DFF (tableau 7, entrée 7). Il est important de noter que malgré la présence d'HBr formé lors de l'hydrolyse, l'équilibre HMF-DFF semble être complètement déplacé vers le HMF. Dans ces conditions, nous avons envisagé que le composé halogéné **2** ne soit pas impliqué dans le mécanisme d'oxydation. Nous nous sommes donc logiquement intéressés à un mécanisme de type Swern, qui est la voie d'oxydation classique des alcools dans le DMSO.

Tableau 7 : mise en évidence de la formation de BDMS

<i>Entrée</i>	<i>Substrat</i>	<i>Température</i> (°C)	<i>Eau</i>	<i>Additif</i>	<i>Produit</i>
1	HMF	150	non	NaBr	BMF
2	HMF	150	oui	NaBr	DFF
3	HMF	150	non	BDMS	BMF
4	HMF	150	oui	BDMS	DFF
5	BMF	150	non	-	BMF
6	BMF	150	oui	-	DFF + HMF
7	BMF	60	oui	-	HMF

Les oxydations de Swern sont généralement réalisées en présence de chlorure d'oxalyle dans le DMSO. Il s'agit d'une étape d'activation du DMSO qui produit une espèce très réactive vis-à-vis des fonctions hydroxyles : le chlorure de chlorodiméthylsulfonium.⁴⁵ En l'absence de source de chlore dans le milieu, la possibilité de la formation de son analogue bromé (BDMS) déjà décrit dans la littérature a été envisagée.⁴⁶ Ce composé a été synthétisé et sa réactivité comparée avec celle du système DMSO/NaBr (Tableau 7, entrées 3-4). En présence de BDMS et d'eau, le HMF est complètement oxydé en DFF à 150 °C comme avec le système NaBr/DMSO. Lorsque le BMF est chauffé à 150 °C dans du DMSO_{d6} préalablement séché sur tamis moléculaire, la formation de DFF n'est pas observée (Tableau 7, entrée 5). De la même manière, en présence de NaBr dans le DMSO_{d6} sec, le HMF est converti en BMF et

pas en DFF (Tableau 7, entrée 1). Le remplacement du NaBr par le BDMS conduit aux mêmes résultats (Tableau 7, entrée 3). Ces expériences montrent clairement que l'eau joue un rôle prédominant pour l'oxydation du HMF en DFF par ce système. Comme les réactions de Swern et de Kornblum nécessitent l'intervention d'une base,^{44,45} il semble raisonnable d'avancer que l'eau joue ce rôle et déprotone l'intermédiaire oxosulfonium **3** commun aux mécanismes de Swern et de Kornblum.

Nous avons donc montré qu'en présence de BDMS et en l'absence d'eau, le HMF est converti sélectivement en BMF. Cette transformation se fait probablement *via* la formation de l'intermédiaire oxosulfonium **3** qui subit une réaction de substitution nucléophile du substituant oxosulfonium par le contre ion bromure. De plus, il a été mis en évidence que, en présence d'eau, l'équilibre entre le BMF et le HMF est complètement déplacé vers la formation du HMF même en présence d'un équivalent de HBr. Enfin, les systèmes DMSO/NaBr et BDMS/DMSO ont la même réactivité vis-à-vis de la transformation du HMF, en présence et en absence d'eau (Figure 17).

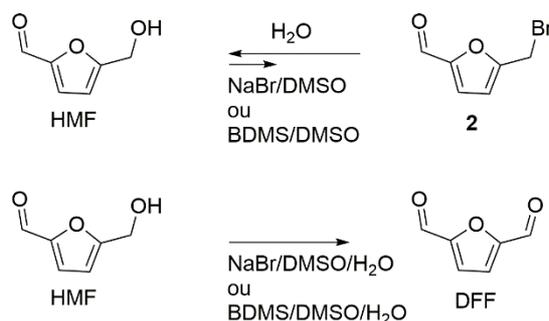


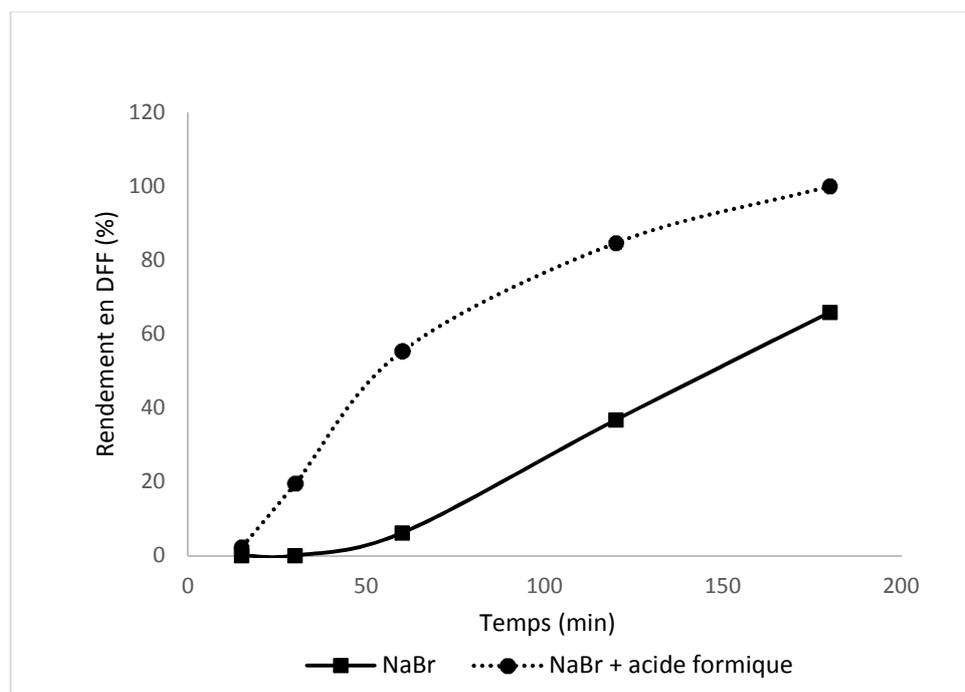
Figure 17 : réactivité du HMF en présence de NaBr ou de BDMS dans le DMSO

Toutes ces expériences sont en accord avec un mécanisme de type Swern avec le BDMS comme composé actif dérivé du DMSO. Il est évident qu'une transformation de type Swern pourrait être en compétition avec celle de Kornblum, notamment à travers l'équilibre entre le BMF **2** et l'oxosulfonium **3**. La répartition entre les deux processus aurait comme facteur déterminant l'influence de l'eau sur l'hydrolyse du composé **2** et sur la déprotonation de l'intermédiaire **3** commun aux deux chemins réactionnels. Enfin, une dernière observation expérimentale en faveur d'une modification du DMSO est que, lorsque le DMSO est chauffé à 150 °C en présence de NaBr, on observe une ébullition franche de la solution. Ce phénomène, bien en deçà de la température d'ébullition du DMSO (189 °C), soutient la possibilité de la formation d'un composé activé du DMSO. Cependant, les tentatives pour identifier les

vapeurs émises et les composés formés par RMN sont restées infructueuses. L'étude RMN du BDMS dans le DMSO_{d6} ou le CDCl₃ montre les mêmes spectres proton et carbone que le DMSO lui-même. Une caractérisation par RMN du brome a été envisagée mais, à cause de sa nature quadripolaire, aucun signal n'a pu être détecté.

Comme mentionné plus tôt, l'acide formique a un effet cinétique très fort sur la formation de DFF à partir de glucose. Afin d'établir un mécanisme complet, son rôle dans le système a été étudié. Dans la littérature, il a déjà été prouvé que l'ajout d'acide, comme l'acide lévulinique ou formique, catalyse la réaction de déshydratation du fructose en HMF.⁴⁷ Même si cet effet se retrouve également dans ce système, une influence sur l'oxydation du HMF ne peut pas être *a priori* exclue. De façon surprenante, le suivi cinétique de l'oxydation montre un fort effet d'accélération de l'acide formique (Figure 18).

Figure 18 : effet de l'acide formique sur l'oxydation du HMF

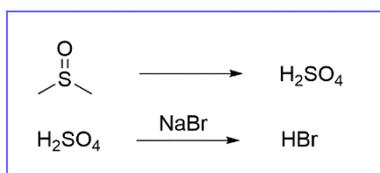


HMF (240 mg, 1,9 mmol), H₂O (102 µL, 5,7 mmol), acide borique (118 mg, 1,9 mmol), NaBr (196 mg, 1,9 mmol), DMSO (9 g), 150 °C **HMF (240mg, 1,9 mmol), H₂O (102 µL, 5,7 mmol), acide borique (118 mg, 1,9 mmol), NaBr (196 mg, 1,9 mmol), acide formique (72 µL, 1,9 mmol), DMSO (9 g), 150 °C.

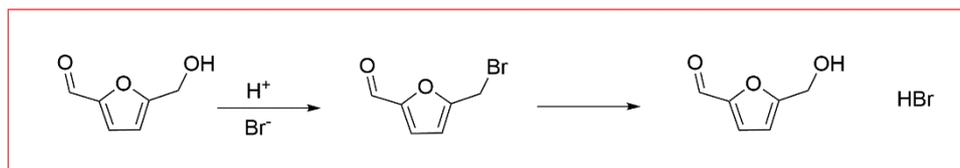
Le profil cinétique de la réaction en présence et en absence d'acide formique comporte une période d'induction suivie par une formation rapide de DFF puis une diminution de la vitesse de formation en fin de réaction (non représentée ici en absence d'acide formique). Il apparaît

que la période d'induction observée en l'absence d'acide formique (40 minutes) est nettement plus courte en présence d'acide (moins de 10 minutes). On remarque également que les vitesses de réaction, juste après les périodes d'inductions respectives, sont très différentes, avec une forte augmentation en présence de l'acide formique. Dans le cadre du mécanisme de type Swern proposé, ce temps de latence pourrait correspondre à la formation d'une espèce active du DMSO. L'acide formique interviendrait donc dans l'activation du DMSO.

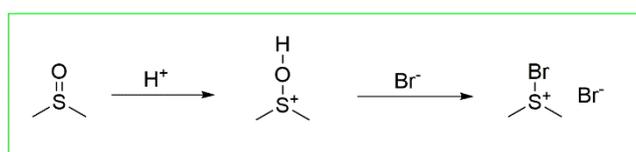
Selon certaines études, le DMSO se décompose à haute température pour produire des composés acides selon un processus d'autooxydation.⁴⁸ L'autooxydation du DMSO en présence d'oxygène commencerait par un échange d'électron qui conduirait à la formation du cation diméthoxyosulfonium. Sa structure en fait un composé hautement réactif qui, en présence de bromure, conduirait à la formation de BDMS. Une autre possibilité serait que la formation d'espèces très acides, comme l'acide sulfurique,⁴⁸ entraînerait la formation de HBr avec le bromure de sodium (figure 19, partie haute). En présence de HBr, il a été montré que le DMSO est activé pour former le bromure de bromodiméthylsulfonium.^{46,49} L'acide formique pourrait protoner le DMSO et entraîner la formation du cation diméthoxyosulfonium (figure 19, partie basse). Enfin, l'acide formique pourrait favoriser la formation d'une petite quantité de 5-(bromométhyl)furfural en activant la fonction hydroxyle du HMF. À cause de la présence d'eau, le BMF s'hydrolyserait instantanément en HMF en produisant de l'acide bromhydrique, démarrant ainsi le cycle d'oxydation (figure 19, partie centrale). Dans cette approche, le temps de latence en début de réaction correspondrait à la formation de BMF en présence de NaBr.



Formation de HBr par l'autooxydation du DMSO



Formation de HBr par l'hydrolyse de BMF



Formation du BDMS sous l'effet d'un acide

Figure 19 : voies possibles de formation du BDMS

Comme l'équilibre entre le BMF et le HMF est complètement déplacé vers la formation du HMF en présence d'eau et de HBr, il est peu probable que l'acide formique puisse le modifier sensiblement. Concernant la formation d'espèces très acides à partir du DMSO par un mécanisme d'autooxydation, l'effet attendu de l'acide formique, connu pour être un réducteur, serait plutôt une augmentation du temps de latence. Pour terminer, lors de l'addition d'acide formique à du DMSO seul, une augmentation instantanée de la température est observée. Ce processus exothermique pourrait être du type de celui rencontré lors des réactions acides-bases, l'acide formique activerait donc le DMSO par un échange de proton. Cependant, aucune preuve expérimentale de son l'action n'a pu être apportée.

Pour conclure, nous proposons le mécanisme suivant pour l'oxydation du HMF en DFF (Figure 20) : la réaction serait initiée par la formation de BDMS **4** à partir de DMSO, NaBr et d'acide formique à haute température. En présence de HMF, **4** conduit à la formation de l'intermédiaire oxosulfonium **3** qui, en présence d'eau, subit une déprotonation puis une élimination intramoléculaire pour former le DFF. On peut mentionner que l'intermédiaire **3** peut également former le BMF **2** par substitution nucléophile. Il est évident que les deux voies d'oxydation sont en concurrence pendant la transformation. La différence entre les deux étant la formation et la conversion du 5-(bromométhyl)furfural. L'influence de l'eau sur son

hydrolyse et son équilibre avec le bromure d'oxosulfonium **3** détermine sans aucun doute la nature du mécanisme dominant.

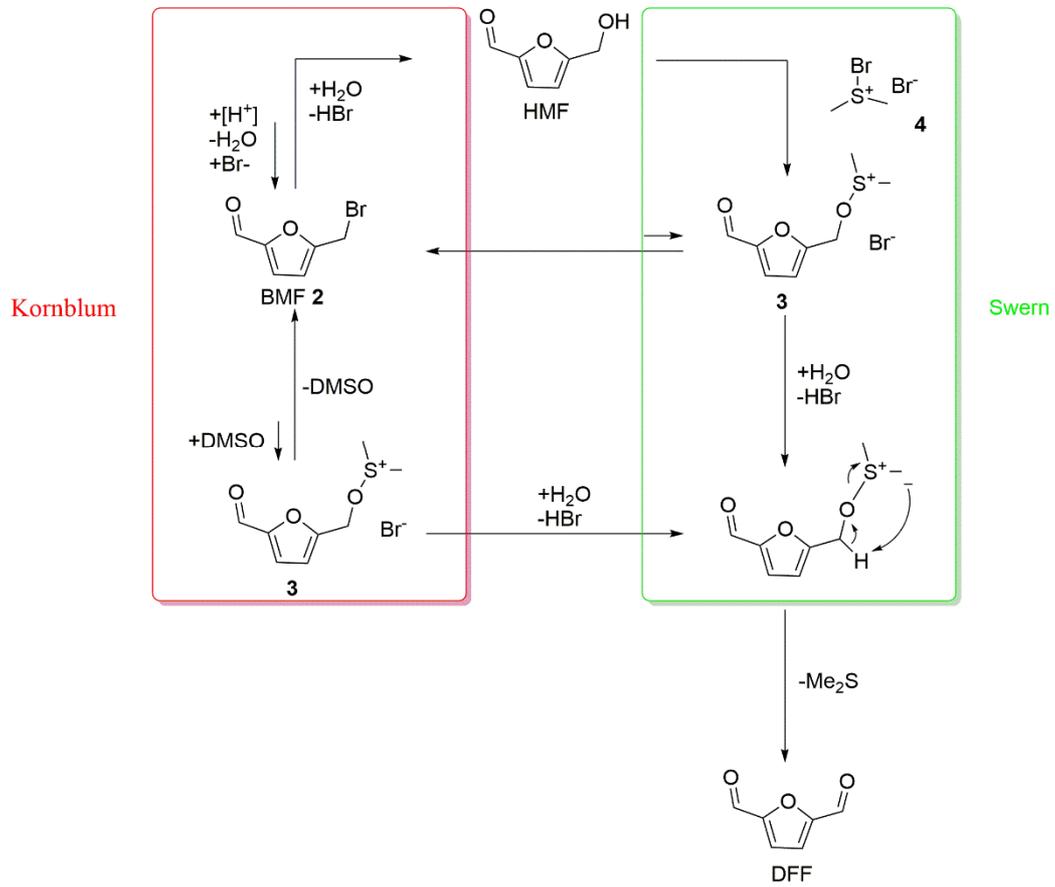


Figure 20 : mécanisme d'oxydation du HMF

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir le HMF à partir de biomasse, comme le son de blé, dans le DMSO en présence d'acide borique. L'acide borique est impliqué dans la déconstruction des polymères, dans l'isomérisation des unités de glucose en fructose et dans la déshydratation en HMF.

Nous avons également mis en évidence que le HMF ainsi produit peut être converti sans isolation en DFF, avec un système oxydant très simple composé de DMSO, de bromure de sodium et d'acide formique. L'association du système d'oxydation avec l'acide borique fournit le DFF à partir de sucres comme le maltose ou l'amidon selon une procédure en une ou deux étapes. Cette association innovante donne accès à la première synthèse de DFF *one-pot* à partir d'une telle variation de substrats. Enfin, une étude du mécanisme a permis d'apporter de nouvelles propositions pour cette réaction, même si des preuves irréfutables restent requises.

Partie Expérimentale

Généralités

Les réactifs et le DMSO proviennent de la société Sigma Aldrich et utilisés sans purification. L'hydrate de palatinose a été obtenu par l'intermédiaire de TCI-chemicals et séché sous vide à 40 °C pendant 4 jours avant utilisation. Le bromure de sodium et le HMF ont été fournis par TCI-chemicals et utilisés sans prétraitement.

Pour les expériences anhydres, le DMSO_{d6} acheté chez Eurisotop a été séché avec 20% v/v de tamis 3 Å fraîchement activé, pendant 48 h.

Toutes les réactions ont été menées sous air sauf dans le cas de l'étude de l'influence de l'eau où les réactions ont été menées sous argon.

Protocole représentatif pour la synthèse de HMF et de furfural à partir de sucre

Le sucre (1 g) et l'acide borique sont dissous dans le DMSO (9 g). Le mélange est chauffé à 150 °C sous air pendant le temps indiqué.

Protocole représentatif de la synthèse *one-pot* de DFF

Le sucre (1 g), l'acide borique, le bromure de sodium (0,3 équivalent/unité glucose) et l'acide formique (0,3 équivalent/unité glucose) sont dissous dans le DMSO (9 g). Le mélange est agité à 150 °C sous air pendant le temps indiqué.

Analyse du HMF, furfural et du DFF

Après un certain temps, 0,4 g du mélange réactionnel est prélevé et dilué avec de l'eau milli-Q (30 mL). Cette solution est filtrée avant l'analyse HPLC.

La composition du mélange en DFF et HMF est déterminée par HPLC sur un appareil Shimadzu Agilent 1200 series avec une colonne nucleodur C18 et un détecteur à barrette de diode (éluant : AcONa (50 mmol/L) à pH=2,8 (ajusté par addition de AcOH) et acetonitrile (90/10) avec un débit de 1 mL.min⁻¹ et une température de four de 55 °C).

Les mélanges HMF et furfural sont analysés avec le même matériel (éluant : eau/acetonitrile 90/10 avec un débit de 0,6 mL.min⁻¹ à 25 °C).

La quantité de HMF et de DFF est déterminée à 310 nm. La quantité de furfural est déterminée à 280 nm en utilisant les courbes d'étalonnage réalisées avec des composés purs.

Synthèse de DFF à partir de glucose

Dans un ballon de 1 L, le glucose (30 g, 0,17 mol) est dissous dans le DMSO (300 mL). Après 10 minutes à température ambiante, le bromure de sodium (5,15 g, 0,05 mol), l'acide borique (5,15 g, 0,08 mol) et l'acide formique (1,9 mL, 0,05 mol) sont ajoutés. Le mélange est agité à 150 °C sous air pendant 18 h et laissé à refroidir. Après retour à température ambiante, le mélange est dilué avec de l'eau (300 mL). Le DFF est ensuite extrait avec de l'acétate d'éthyle (3*300 mL). Les phases organiques sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous pression réduite à 40 °C. Le DFF est ensuite purifié sur colonne de gel de silice (éluant : AcOEt/éther de pétrole 8/2). Le produit est un solide légèrement jaune (3,8 g, 0,03 mol, rendement 19%).

Synthèse du 5-(bromométhyl)furfural⁵⁰

Une solution aqueuse de HBr (7 mL, 62 mmol) est lentement ajoutée à une solution de fructose (4 g, 22 mmol) et de LiBr (3,86 g, 44 mmol) dans le toluène (160 mL). Le mélange biphasique est chauffé à 65 °C pendant 15 h et dilué avec une solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium (100 mL). Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle (3*100 mL). Les phases organiques sont séchées sur sulfate de magnésium, filtrées et concentrées sous pression réduite à 40 °C. Le BMF est ensuite purifié sur colonne de gel de silice (éluant : AcOEt/éther de pétrole 8/2). Le produit est une huile jaune citron (2,2 g, 12 mmol, rendement 55%).

Synthèse du Bromure de bromodiméthylsulfonium⁵¹

Une solution de dibrome (2,1 mL, 41 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 mL) est ajoutée à une solution de diméthylsulfure (3 mL, 41 mmol) dans le CH₂Cl₂ (10 mL) à 0 °C. Le solide jaune est filtré et lavé à l'éther diéthylique puis séché sous vide.

T_f : 80-82 °C (lit. 80-83 °C).

Synthèse du 5-(formyloxyméthyl)furfural⁵²

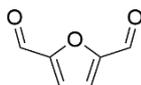
Le HMF (100 mg, 0,79 mmol) est dissous dans l'acide formique (2,5 mL). La solution est agitée 3 h et concentrée sous vide. Le produit est purifié sur colonne de gel de silice (AcOEt/éther de pétrole 8/2). Le produit est une huile jaune (120 mg, 0,78 mmol, rendement 99%).

Hydrolyse du 5-(bromométhyl)furfural

Dans un tube RMN sous atmosphère d'argon, le BMF (85 mg, 0,5 mmol) est dissous dans le DMSO_{d6} (2 mL). De l'eau distillée est ajoutée (27 µL, 1,5 mmol) puis le tube est chauffé à 60 °C.

La composition du milieu est suivie par l'analyse des spectres RMN protons en utilisant les méthodes standards d'intégrations.

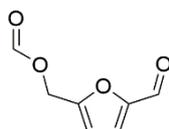
2,5-Diformylfurane



RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ : 9,86 (s, 2H), 7,33 (s, 2H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ : 179,32, 154,35, 119,33.

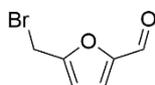
5-(formyloxy)méthylfurfural⁵²



RMN ^1H (250 MHz, CDCl_3) δ : 9,63 (s, 1H), 8,10 (s, 1H), 7,21 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H), 6,61 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H), 5,21 (s, 2H).

RMN ^{13}C (63 MHz, CDCl_3) δ : 177,91, 160,15, 154,62, 153,06, 121,62, 113,02, 57,19.

5-(bromométhyl)furfural⁵¹



RMN ^1H (250 MHz, DMSO-d_6) δ : 9,60 (s, 1H), 7,52 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H), 6,84 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H), 4,85 (s, 2H).

RMN ^{13}C (63 MHz, DMSO-d_6) δ : 178,42, 156,43, 152,41, 124,18, 112,75, 23,42.

Bibliographie

- 1 J. Ma, Y. Pang, M. Wang, J. Xu, H. Ma, X. Nie, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 3457–3461.
- 2 M. Matos, A. F. Sousa, A. C. Fonseca, C. S. R. Freire, J. F. J. Coelho, A. J. D. Silvestre, *Macromol. Chem. Phys.*, 2014, **215**, 2175–2184.
- 3 C. H. R. M. Wilsens, J. M. G. A. Verhoeven, B. A. J. Noordover, M. R. Hansen, D. Auhl, S. Rastogi, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3306–3316.
- 4 C. H. R. M. Wilsens, N. J. M. Wullems, E. Gubbels, Y. Yao, S. Rastogi, B. A. J. Noordover, *Polym Chem*, 2015, **6**, 2707–2716.
- 5 A. S. Amarasekara, D. Green, E. McMillan, *Catal. Commun.*, 2008, **9**, 286–288.
- 6 G. D. Yadav, R. V. Sharma, *Appl. Catal. B Environ.*, 2014, **147**, 293–301.
- 7 W. Partenheimer, V. V. Grushin, *Adv. Synth. Catal.*, 2001, **343**, 102–111.
- 8 M. Uyanik, K. Ishihara, *Chem. Commun.*, 2009, 2086–2099.
- 9 H. Tohma, Y. Kita, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 111–124.
- 10 T. Dohi, T. Kamitanaka, E. Mochizuki, M. Ito, Y. Kita, *Chem. Pharm. Bull.*, 2012, **60**, 1442–1447.
- 11 T. Dohi, K. Fukushima, T. Kamitanaka, K. Morimoto, N. Takenaga, Y. Kita, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1493–1501.
- 12 H.-J. Yoon, J.-W. Choi, H.-S. Jang, J. Cho, J.-W. Byun, W.-J. Chung, S.-M. Lee, Y.-S. Lee, *Synlett*, 2011, **2011**, 165–168.
- 13 T. S. Hansen, I. Sádaba, E. J. García-Suárez, A. Riisager, *Appl. Catal. A Gen.*, 2013, **456**, 44–50.
- 14 P. Gamez, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, J. Reedijk, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 805–811.
- 15 B. Karimi, H. M. Mirzaei, E. Farhangi, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 758–762.
- 16 J. Ma, Z. Du, J. Xu, Q. Chu, Y. Pang, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 51–54.
- 17 N.-T. Le, P. Lakshmanan, K. Cho, Y. Han, H. Kim, *Appl. Catal. Gen.*, 2013, **464–465**, 305–312.
- 18 S. K. Hanson, R. Wu, L. A. “Pete” Silks, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 1908–1911.
- 19 J. Artz, S. Mallmann, R. Palkovits, *ChemSusChem*, 2015, **8**, 672–679.

- 20 C. A. Antonyraj, J. Jeong, B. Kim, S. Shin, S. Kim, K.-Y. Lee, J. K. Cho, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2013, **19**, 1056–1059.
- 21 Y. Zhu, X. Liu, M. Shen, Y. Xia, M. Lu, *Catal. Commun.*, 2015, **63**, 21–25.
- 22 A. Takagaki, M. Takahashi, S. Nishimura, K. Ebitani, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1562–1565.
- 23 J. Nie, J. Xie, H. Liu, *J. Catal.*, 2013, **301**, 83–91.
- 24 S. Yurdakal, B. S. Tek, O. Alagöz, V. Augugliaro, V. Loddo, G. Palmisano, L. Palmisano, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 2013, **1**, 456–461.
- 25 G. A. Halliday, R. J. Young, V. V. Grushin, *Org. Lett.*, 2003, **5**, 2003–2005.
- 26 Z.-Z. Yang, J. Deng, T. Pan, Q.-X. Guo, Y. Fu, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2986–2989.
- 27 C. Laugel, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 1195–1198.
- 28 X. Xiang, L. He, Y. Yang, B. Guo, D. Tong, C. Hu, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 735–741.
- 29 T. M. Santosusso, D. Swern, *J. Org. Chem.*, 1976, **41**, 2762–2768.
- 30 G. Tsilomelekis, T. R. Josephson, V. Nikolakis, S. Caratzoulas, *ChemSusChem*, 2014, **7**, 117–126.
- 31 C. C. Willhite, P. I. Katz, *J. Appl. Toxicol.*, 1984, **4**, 155-160.
- 32 *Dimethylsulfoxide (DMSO) Health and Safety Information*, Product Information, Bulletin 106, Gaylord Chemical Company, L.L.C., Slidell, 2007.
- 33 <http://www.epa.gov/chemrtk/pubs/summaries/dimthslf/c14721tc.htm>.
- 34 <http://www.fda.gov/downloads/drugs/developmentapprovalprocess/ucm071436.pdf>.
- 35 T. S. Hansen, J. Mielby, A. Riisager, *Green Chem.*, 2011, **13**, 109–114.
- 36 T. Ståhlberg, S. Rodriguez-Rodriguez, P. Fristrup, A. Riisager, *Chem. Eur. J.*, 2011, **17**, 1456–1464.
- 37 M. Walia, U. Sharma, V. K. Agnihotri, B. Singh, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 14414–14418.
- 38 L. Hu, Y. Sun, L. Lin, S. Liu, *Biomass Bioenergy*, 2012, **47**, 289–294.
- 39 S. Despax, C. Maurer, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart, *Catal. Comm.*, 2014, **51**, 5-9.
- 40 Å. Rindlav-Westling, M. Stading, P. Gatenholm, *Biomacromolecules*, 2001, **3**, 84–91.
- 41 Y. Yu, H. Wu, *AIChE J.*, 2011, **57**, 793–800.
- 42 H. Zhao, J. H. Kwak, Y. Wang, J. A. Franz, J. M. White, J. E. Holladay, *Energy Fuels*, 2006, **20**, 807–811.

- 43 M. Benoit, A. Rodrigues, K. D. O. Vigier, E. Fourre, J. Barrault, J.-M. Tatibouet, F. Jérôme, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1463–9262.
- 44 N. Kornblum, J. W. Powers, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Levand, W. M. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 6562–6562.
- 45 T. T. Tidwell, *Organic Reactions*, 1990, vol. 39.
- 46 L. H. Choudhury, T. Parvin, A. T. Khan, *Tetrahedron*, 2009, **65**, 9513–9526.
- 47 A. Ranoux, K. Djanashvili, I. W. C. E. Arends, U. Hanefeld, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 760–763.
- 48 D. L. Head, C. G. McCarty, *Tetrahedron Lett.*, 1973, **10**, 1405-1408.
- 49 M. Karki, J. Magolan, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 3701-3707.
- 50 H. Jadhav, C. M. Pedersen, T. Sølling, M. Bols, *ChemSusChem*, 2011, **4**, 1049-1051.
- 51 A.-H. Liu, R. Ma, C. Song, Z.-Z. Yang, A. Yu, Y. Cai, L.-N. He, Y.-N. Zhao, B. Yu, Q.-W. Song, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, **51**, 11306–11310
- 52 X. Zhou, T. B. Rauchfuss, *ChemSusChem*, 2013, **6**, 383-388.

Chapitre 3 :
Synthèse de composés tensioactifs

1. Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les produits issus de la transformation de la biomasse présentent un intérêt majeur pour le remplacement des composés tirés des ressources fossiles. Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons particulièrement au secteur des tensioactifs, comme les détergents. Afin de garder une certaine originalité, nous viserons spécifiquement les structures dites *gemini*, qui sont les moins développées et qui possèdent généralement des propriétés bien supérieures à celles des composés classiques. Dans ce chapitre, nous allons montrer qu'il est possible d'utiliser le 2,5-diformylfurane obtenu suivant notre procédé de synthèse pour synthétiser des tensioactifs originaux. Nous exposerons rapidement les propriétés générales des tensioactifs, puis la synthèse de ces nouvelles molécules sera détaillée. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à leurs évaluations.

2. Généralités et propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs sont des composés organiques qui possèdent une tête polaire et une queue hydrophobe. Cette structure leur permet de s'organiser aux interfaces et d'en modifier les propriétés, comme la tension de surface.



Figure 1 : représentation schématique d'un tensioactif

2.1. Les types de tensioactifs

La structure générale d'un tensioactif est très simple avec une tête polaire et une queue hydrophobe (figure 1). Le grand nombre de combinaisons possibles entre les différents groupements impose le développement de systèmes de classifications. De nombreux systèmes peuvent être utilisés avec, par exemple, une séparation selon la valeur de leur balance hydrophile-hydrophobe ou leurs propriétés physico-chimique (concentration micellaire critique, pouvoir mouillant...). Finalement, la classification la plus simple et la plus utilisée consiste à décrire le composé en fonction de la charge de la tête hydrophile. Ainsi, l'ensemble des tensioactifs est réparti en quatre classes :¹

- les tensioactifs anioniques
- les tensioactifs cationiques
- les tensioactifs non ioniques
- les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs peuvent également être classés selon leur structure générale. L'utilisation de ce classement permet notamment de différencier les composés selon le nombre de queues hydrophobes (monocaténaire, bicaténaire...). Cette classification distingue également les dimères selon la position du groupement espaceur (bolaforme, *gemini*).

Typiquement, on utilisera une combinaison de ces deux classifications pour décrire les tensioactifs *gemini* et bolaformes.

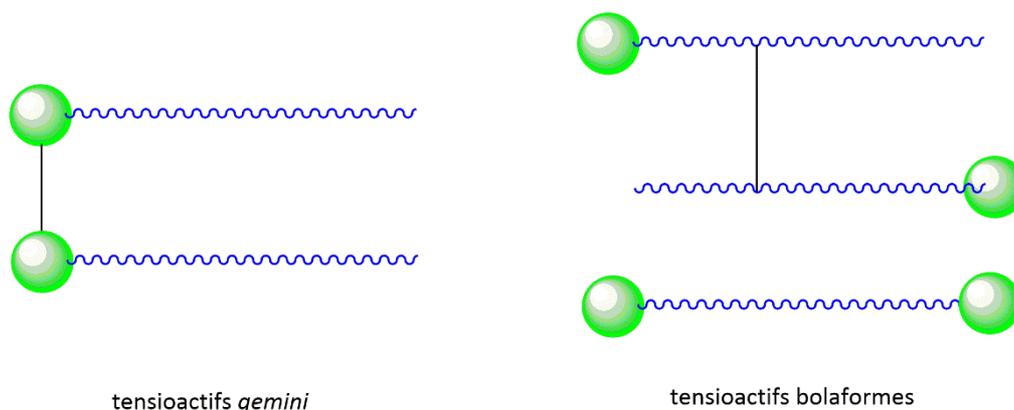


Figure 2 : structure générale des tensioactifs bolaformes et *gemini*.

Depuis les années 1980, les tensioactifs de type *gemini* sont de plus en plus présents dans la littérature. La particularité de ces tensioactifs est la présence de deux groupements tête polaire-chaîne hydrophobe reliés par un espaceur (figure 2). Très souvent, ces tensioactifs possèdent des propriétés supérieures aux monocaténaires.^{2,3,4,5}

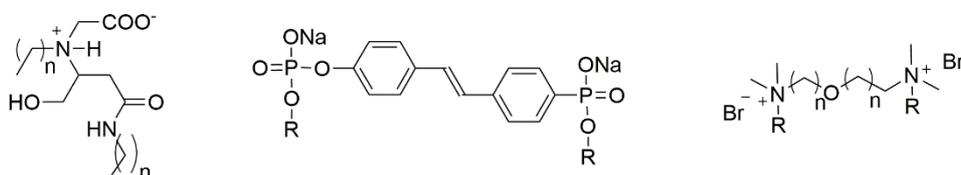


Figure 3 : exemples de tensioactifs *gemini*

2.1.1. Les tensioactifs anioniques

Les tensioactifs anioniques sont composés d'une tête polaire chargée négativement et d'un cation comme le sodium. Ce type de composés fait généralement appel aux fonctions organiques capables de céder un proton pour former des carboxylates, des sulfates ou des sulfonates avec des chaînes alkyles longues, classiquement entre 12 et 18 carbones.^{6,7}

Les carboxylates issus des acides gras à chaîne longue, comme l'huile de noix de coco, composés à environ 50% de chaînes en C₁₂, sont utilisés principalement pour le nettoyage en présence de solutions concentrées en électrolytes (eau de mer...)⁸ Ils sont pour la plupart employés dans les shampoings pour leurs propriétés moussantes. Les alkylbenzensulfonates, quant à eux, sont appréciés depuis de nombreuses années pour les lessives.⁹

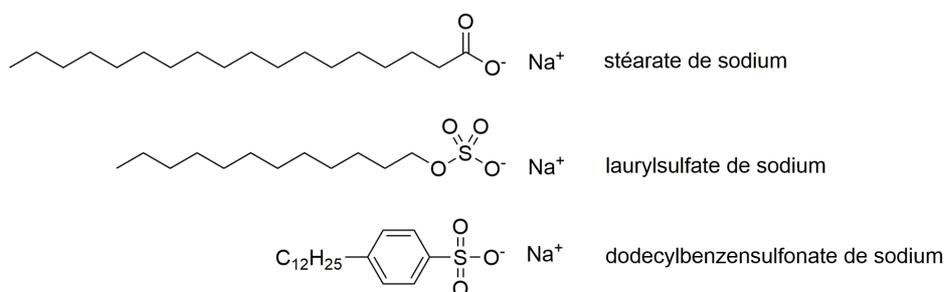


Figure 4 : exemples de tensioactifs anioniques

Même si les tensioactifs anioniques sont les plus utilisés dans le monde, ils ont un inconvénient majeur : certains d'entre eux peuvent précipiter en présence d'une grande quantité de cations (Mg²⁺, Ca²⁺...) et sont inexploitable seuls dans des eaux très dures.¹⁰ Dans certains cas, ce problème peut être modéré en les combinant avec des tensioactifs non ioniques.¹¹ Enfin, les tensioactifs dérivés des acides carboxyliques sont peu stables aux pH acides.⁸

2.1.2. Tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques sont proches des tensioactifs anioniques mais la fonction principale porte une charge positive. Typiquement, ces tensioactifs sont des sels d'ammoniums (figure 5), stables même dans des milieux chargés en électrolytes et à pH très acides.

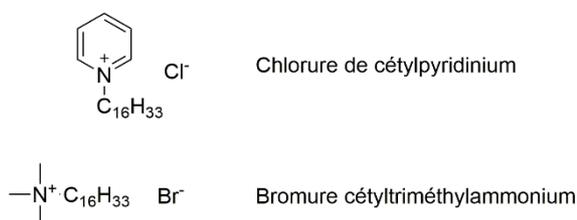


Figure 5 : exemples de tensioactifs cationiques

Ces composés sont particulièrement attractifs pour la fonctionnalisation des surfaces généralement chargées négativement (textiles, plantes, métaux...)⁸ Ils peuvent également

être utilisés comme désinfectants, avec notamment le bromure de cétyltriméthylpyridinium qui est un antiseptique courant.¹²

2.1.3. Les tensioactifs zwitterioniques

Les tensioactifs zwitterioniques peuvent porter indifféremment une charge positive, négative ou les deux en même temps selon le pH du milieu et leur structure. On distinguera deux sous-groupes : ceux dont la charge dépend du pH de la solution, comme les alkybétaïnes et les dérivés de l'acide propionique (figure 6), et ceux qui sont constamment sous forme zwitterionique, comme les sulfobétaïnes.

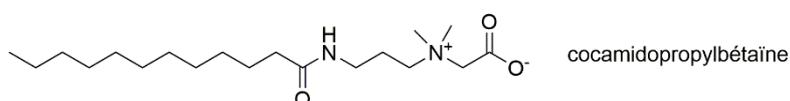


Figure 6 : tensioactifs zwitterionique sensible au pH

Classiquement, ces produits sont utilisés dans les formulations cosmétiques et les liquides vaisselles pour leur propriété moussante. Selon le milieu, ils peuvent présenter les propriétés des tensioactifs cationiques ou anioniques. De ce fait, ils sont généralement peu irritants et bactéricides. Ils sont également stables sur une très large gamme de pH.

2.1.4. Les tensioactifs non ioniques

Comme leur nom l'indique, les tensioactifs non ioniques ne s'ionisent pas en solution. Dans ce cas, le caractère hydrophile est dû à la présence de substituants polaires, comme des groupements hydroxyles ou éthers. Comme exemples, on citera les alkylglycosides¹³ qui sont obtenus par éthérisation du glucose, les alkylphénolpolyéthoxylés et les dérivés du glycérol (figure 7). Ceux-ci sont utilisés comme additifs alimentaires (polyglycérol polyricinoléate) et pour la formulation de cosmétiques (lauryl polyglucoside).



Figure 7 : structures de tensioactifs non ioniques

2.2. Propriétés des tensioactifs

2.2.1. Tensioactifs et tension de surface

La tension de surface est la tension qui existe à l'interface entre un liquide et un gaz. L'origine de ce phénomène est la différence entre l'énergie potentielle des molécules à la surface de la solution et celles à l'intérieur de la solution. Cette différence s'explique facilement par la faiblesse des interactions entre la surface du liquide et le gaz comparée à celles entre les molécules dans la solution. Lorsque l'on ajoute un tensioactif à une solution aqueuse, celui-ci va progressivement s'organiser à l'interface en orientant les parties hydrophobes vers le milieu le moins polaire et la tête polaire vers le milieu polaire. Grâce à cette organisation, les molécules de tensioactifs vont augmenter les interactions à l'interface et réduire la tension interfaciale. Ainsi, un composé qui n'aura d'affinité que pour une seule des deux phases n'aura pas d'effet sur la tension de surface. À travers cette approche, on remarque que la diminution de la tension interfaciale va tendre vers une limite qui dépendra de l'affinité du tensioactif avec les deux phases.

2.2.2. Pouvoir moussant

Le pouvoir moussant d'un tensioactif est sa capacité à générer une mousse stable lorsqu'il est en solution. Typiquement, une mousse est une dispersion d'un gaz dans une phase liquide.^{14,15} À cause des fortes tensions de surface, les liquides n'en forment généralement pas spontanément, même sous l'action d'un fort bullage. Le tensioactif, en se répartissant à la surface du liquide, va abaisser la tension superficielle et permettre la constitution de bulles de gaz entourées par un film de liquide, c'est le principe utilisé pour former des bulles de savons. Concrètement, les mousses sont composées d'un très grand nombre de petites bulles séparées par un film liquide appelé *lamella*. Dans un premier temps, les bulles de gaz dans le liquide sont entourées par une couche de tensioactifs puis, sous l'effet de la poussée d'Archimède, elles migrent jusqu'à la surface. Lorsqu'elle traverse l'interface, un film liquide est piégé entre la couche de tensioactifs qui entoure la bulle et celle qui se trouve à l'interface. Enfin, les monomères encore en solution vont alors migrer à la surface pour remplacer les molécules impliquées dans la formation de la mousse et permettre la poursuite de sa production (figure 8).

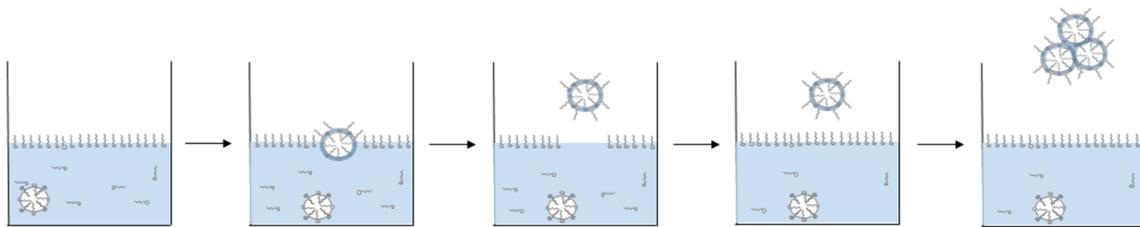


Figure 8 : formation d'une mousse

Dans la colonne de mousse, le liquide qui compose les *lamellae* s'écoule sous l'effet de la gravité, c'est le drainage. Cet écoulement entraîne l'amincissement du film liquide jusqu'à une épaisseur critique d'environ 50-100 Å à partir de laquelle les bulles éclatent : c'est l'effondrement de la mousse. Lors de l'amincissement du film, un gradient de tension apparaît entre les portions les plus fines et les plus épaisses. En effet, à concentration molaire égale, les parties étirées sont moins riches en molécules de tensioactifs par unité de surface. Cette différence induit un flux de tensioactif des zones larges vers les zones étirées, c'est l'effet Gibbs.¹⁶ Le déplacement de ces molécules à la surface du film va entraîner simultanément un déplacement de liquide à l'intérieur des *lamellae*, c'est l'effet Marangoni.¹⁷ La combinaison de ces deux effets ralentit l'écoulement du liquide par gravité et limite l'amincissement du film. Les effets Gibbs et Marangoni, fortement dépendant l'un de l'autre, impliquent donc un phénomène à la surface du film liquide (l'effet Gibbs), et un second à l'intérieur du film (l'effet Marangoni). L'équilibre entre l'amincissement et le renforcement des *lamellae* a donné naissance à la théorie de l'élasticité des films. Pour quantifier la capacité des films à résister à la différence de tension, le coefficient d'élasticité de surface de Gibbs E est couramment utilisé.¹⁸ À des concentrations proches de la CMC, ce coefficient peut être approché par l'équation 1.^{19,20}

$$E = \frac{4\Gamma^2 RT}{hC} \quad (1)$$

h : épaisseur du film liquide

C la concentration du tensioactif en solution

$R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$

T la température

Γ la concentration du tensioactif à la surface.

Comme le montre cette équation, l'élasticité est inversement proportionnelle à l'épaisseur des *lamellae* et à la concentration en solution du tensioactif. De la même façon, on remarque que plus le tensioactif aura tendance à s'accumuler à la surface des *lamellae*, plus le film sera élastique.

L'élasticité et l'effet Gibbs-Marangoni sont responsables de la stabilité des mousses. L'évolution de la mousse, quant à elle, est principalement liée au phénomène de drainage du film liquide par gravité et à la diffusion du gaz entre les différentes bulles. À partir des équations de Laplace, on peut exprimer la différence de pression entre deux points du film par l'équation 2.

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right) \quad (2)$$

Avec R_A et R_B les rayons de courbure de la *lamella* au point A et B respectivement.

Cette équation montre clairement que plus la courbure est importante, c'est-à-dire plus la bulle sera grande, plus la différence de pression augmente, et donc plus le drainage est fort. De plus, à partir des lois de diffusion de Fick, on peut montrer que la diffusion du gaz entre deux bulles s'exprime par :

$$q = -JA\Delta P = -JA\gamma\left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B}\right) \quad (3)$$

A l'aire de la surface à travers laquelle s'effectue l'échange

J le coefficient de perméabilité de la surface

ΔP la différence de pression entre les deux bulles

L'analyse de l'équation 3 permet de déduire que la diffusion se fait des petites bulles vers les plus grandes. Cela explique que, au fur et à mesure de son évolution, une mousse sera composée de bulles de plus en plus grandes : c'est le phénomène de murissement. L'évolution spontanée vers la formation des grandes bulles augmente le phénomène de drainage et déstabilise la structure globale (équations 2 et 3). À cause de ce phénomène, les molécules situées à la surface des *lamellae* vont se rapprocher de plus en plus. Si ces composés sont chargés, les interactions répulsives vont tendre à maintenir une épaisseur minimum de la *lamella*. De la même façon, les molécules de très grandes masses molaires peuvent générer des interactions stériques qui vont également stabiliser le film liquide.

Pour conclure sur les mousses à partir de solutions de tensioactifs, nous avons montré que ce sont des structures instables et qu'au moins trois phénomènes distincts sont responsables de leur persistance. Certaines applications nécessitent l'usage de tensioactifs qui n'en produisent pas, comme pour les actions de détergence où une grande production de mousse obligerait à utiliser de grandes quantités d'eau pour le rinçage. Enfin, pour le grand public, la formation de mousse est souvent regardée comme un gage d'efficacité (liquides vaisselles, shampoings...) au même titre que la viscosité d'un liquide vaisselle a un fort impact subjectif sur les utilisateurs (impression d'avoir un produit concentré).

2.2.3. Le pouvoir mouillant

Le pouvoir mouillant est la capacité d'un liquide à remplacer l'air à la surface d'un solide.²¹ Classiquement, le pouvoir mouillant est défini par l'angle θ que forme une goutte de liquide à l'interface entre le liquide et le solide (figure 9).

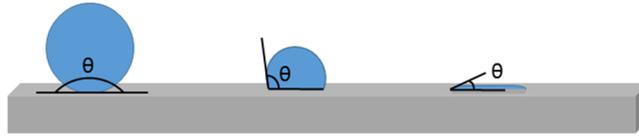


Figure 9 : schéma des angles de mouillage, non mouillant (à gauche), mouillage partiel (au milieu), mouillage total (à droite)

La formule d'Young-Dupré (Équation 4) relie l'angle de mouillage θ en fonction des tensions aux interfaces :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (4)$$

L'addition d'un tensioactif dans le liquide diminue les tensions superficielles aux interfaces solide/liquide (γ_{SL}) et liquide/gaz (γ_{LG}), alors que celle entre le solide et le gaz (γ_{SG}) restera inchangée. De ce fait, l'angle entre les trois phases diminue et tend vers 0° . L'addition d'un tensioactif dans le liquide va donc augmenter le pouvoir mouillant.²²

La mesure de l'angle de mouillage n'est pas très répandue à cause de la difficulté d'obtention de valeurs reproductibles (défauts dans la surface solide, poussière dans l'air...). On préfère généralement utiliser le test de Drave dans lequel un morceau de papier est posé sur une solution de tensioactifs.²³ Le temps de mouillage correspond au temps nécessaire pour que le papier coule dans la solution. Plus celui-ci est court, plus le pouvoir mouillant du produit est important.

2.2.4. La Concentration Micellaire Critique

Comme nous l'avons déjà évoqué, les tensioactifs forment préférentiellement un film à l'interface ce qui diminue la tension interfaciale. Pour ce faire, les molécules du composé migrent de l'intérieur du liquide jusqu'à l'interface sous l'effet de la répulsion entre les queues hydrophobes et l'eau. Lorsque la concentration augmente, l'interface est peu à peu saturée en tensioactif et les composés en excès vont alors s'accumuler dans la solution. Au-delà d'une certaine concentration, les différents monomères s'organisent spontanément pour produire

des agrégats appelés micelles (figure 10). La concentration à partir de laquelle les micelles se forment est appelée concentration micellaire critique (CMC) et est considérée comme l'un des descripteurs le plus important.

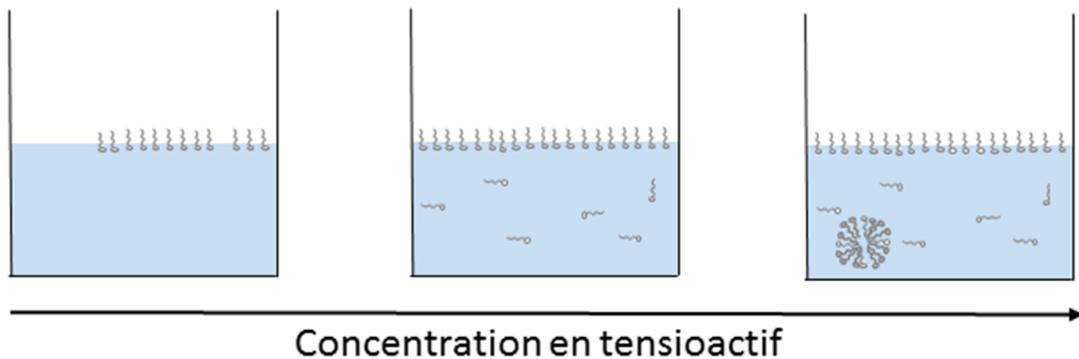


Figure 10 : formation de micelles

Comme ce phénomène n'intervient qu'à partir de la saturation de l'interface et en supposant que la micellisation est très favorisée alors, la CMC correspond à la concentration exacte de saturation de la surface. Une fois l'interface saturée en tensioactif, la tension interfaciale ne pourra plus être diminuée par l'accumulation des molécules. Expérimentalement on déterminera donc la CMC à partir des courbes de suivi de la tension interfaciale en fonction de la concentration de la solution. L'équation de Gibbs (équation 5) relie la variation de la tension interfaciale à la concentration en tensioactif à la surface encore appelée l'excès de surface Γ :

$$d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i \quad (5)$$

μ_i est le potentiel chimique du composant i du système

à l'équilibre, l'équation 5 devient :

$$d\gamma = -RT \sum \Gamma_i d \ln(f_i x_i) \quad (6)$$

f_i est le coefficient d'activité du composé i

x_i est la fraction molaire du composé i

Dans le cas d'un seul tensioactif non ionique en solution dans un solvant, l'équation 6 peut facilement être simplifiée en utilisant les approximations usuelles (variation de l'activité du solvant nulle et dilution suffisante du soluté) :

$$d\gamma = -RT\Gamma d\ln C \quad (7)$$

Les mêmes approximations pour un tensioactif ionique du type A^+B^- conduisent à une équation légèrement différente :

$$d\gamma = -2RT\Gamma d\ln C \quad (8)$$

Ces équations montrent clairement que la variation de la tension de surface est directement proportionnelle aux variations du logarithme de la concentration en solution. Finalement, l'excès de surface est calculé avec l'équation 9, où $n=1$ ou 2 le type de tensioactifs (équations 7 et 8) :

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (9)$$

L'utilisation de la dérivé partielle de la tension interfaciale à température constante dans l'équation 9 implique que l'équilibre entre les molécules à la surface et celles en solution varie fortement en fonction de la température. De ce fait, pour pouvoir comparer différents tensioactifs, il faut que les températures des différentes expériences soient rigoureusement identiques et constantes. En pratique, il suffira de se placer à température constante pour pouvoir déterminer facilement l'excès de surface à partir de la pente de la droite $\gamma = f(-\log C)$.

Enfin, une fois la concentration du tensioactif à l'interface connue, l'aire occupée par une molécule, a^s en \AA^2 est calculée avec l'équation 10 :

$$a^s = \frac{10^{16}}{N_a \Gamma} \quad (10)$$

À partir des différentes équations, il est évident que l'aire occupée par une molécule de tensioactif à l'interface varie avec la température. Pour appréhender ce concept, il faut bien noter qu'il ne s'agit pas d'une estimation de la taille de la molécule, mais bien de la surface qu'elle occupe à l'interface. Comme une augmentation de la température modifie les

propriétés des molécules, chacune d'elles va occuper, en moyenne, un espace différent à une température différente.

Tableau 1 : propriétés de quelques tensioactifs

<i>Tensioactif</i>	<i>Température</i> (°C)	<i>CMC</i> (mmol.L ⁻¹)	γ_{cmc} (mol.cm ⁻² 10 ¹⁰)	a_{cmc} (Å ²)
<i>Dodécylbenzenesulfonate de sodium</i>	70	1,2	3,7	45
<i>Laurylsulfate de sodium</i>	25	8,2	3,16	53
<i>Chlorure de cétylpyridinium</i>	30	0,9	2,7	50
<i>Bromure de cétyltriméthyl ammonium</i>	30	1,3	1,8	91
<i>Cocoamidopropyl bétaine</i>	24	0,28	1,66	99,8

Généralement déterminées à la CMC, ces données sont un moyen pratique pour comparer différents tensioactifs entre eux (tableau 1). Cependant, dans certain cas, la saturation est difficile à obtenir et la détermination de la CMC n'est pas toujours possible. De plus, l'analyse complète peut nécessiter de grandes quantités de produit, pas toujours facilement accessibles, surtout lors des travaux exploratoires. Dans ce cas, on peut utiliser la mesure de la concentration nécessaire pour abaisser la tension interfaciale de 20 mN.m⁻¹, notée C₂₀.

À partir de l'équation de Frumkin,²⁴ on montre que cette valeur est effectivement représentative du tensioactif, et qu'elle conduit à une estimation raisonnable des paramètres à la CMC (équations 11-13) :

$$\gamma_0 - \gamma_{20} = -2,303RT\Gamma_{CMC} \log \left(1 - \frac{\Gamma_{20}}{\Gamma_{CMC}} \right) \quad (11)$$

Dans ces conditions, la différence entre les deux tensions de surface sera de 20 mN.m⁻¹ :

$$\frac{\Gamma_{20}}{\Gamma_{CMC}} = 1 - 10^{-\frac{20.10^{-3}}{2,303RT\Gamma_{CMC}}} \quad (12)$$

Une fois toutes les constantes converties pour obtenir une équation homogène, le quotient du membre de droite peut être approché et l'équation devient :

$$\frac{\Gamma_{20}}{\Gamma_{CMC}} \approx 1 - 10^{-\frac{0,001}{T\Gamma_{CMC}}} \quad (13)$$

À ce point, on montre facilement que, à 25 °C, si $\Gamma_{CMC} < 4,8.10^{-10}$ mol.cm⁻² alors, Γ_{20} sera d'au moins 80% de Γ_{CMC} . Dans les tables, la majorité des tensioactifs remplit cette condition. Comme Γ_{20} est facilement calculé à partir de C_{20} , cette donnée permet bien d'obtenir une estimation raisonnable de l'excès de surface à la CMC, même lorsque celle-ci n'est pas facilement détectée. Dans la pratique, ce terme est généralement utilisé pour décrire l'efficacité d'un tensioactif.⁸

Une autre utilité de ce paramètre est également mise en évidence à partir de l'équation de Szykowski.²⁵ En quelques étapes, on montre qu'au sein d'une même série de tensioactifs, pC_{20} est proportionnel au nombre de carbones m présents sur la chaîne hydrophobe (équation 14) :

$$pC_{20} = -\log C_{20} = -m \frac{\Delta G_{surf}(-CH_2-)}{2,303RT} + cte \quad (14)$$

Dans l'équation 14, la constante (cte) regroupe tous les termes qui ne varient pas au sein d'une même série. On y retrouve la contribution de la tête polaire et des groupements terminaux, communs à toute la série. En fait, la seule contribution variable sera due à l'allongement des chaînes hydrophobes, et donc à la contribution des différents -CH₂- de la chaîne. Cette équation montre également que pC_{20} est utilisable comme une mesure de l'enthalpie libre d'adsorption à la surface.

Lorsque l'on raisonne à partir de l'expression de l'enthalpie libre de micellisation à faible concentration (équation 15), on montre que le logarithme de la CMC est également proportionnel au nombre de carbones de la chaîne hydrophobe au sein d'une même série de tensioactifs (équation 17).²⁶

$$\Delta G_{mic} = 2,303RT \log x_{cmc} \quad (15)$$

$$\Delta G_{mic} = 2,303RT \log(CMC) - 2,303RT \log[H_2O] \quad (16)$$

$$\log(CMC) = A - Bn \quad (17)$$

$$A = \frac{-\Delta G_{mic}(W)}{2,303RT} + cte \quad (18)$$

$$B = m \frac{-\Delta G_{mic}(-CH_2-)}{2,303RT} \quad (19)$$

$\Delta G_{mic}(-CH_2-)$ est la contribution des CH_2 de la chaîne hydrophobe à l'enthalpie libre de micellisation

m est le nombre de carbones de la chaîne hydrophobe

$\Delta G_{mic}(W)$ est la contribution de la tête polaire à l'enthalpie libre de micellisation

Ainsi, ces deux paramètres donnent accès aux variations d'enthalpie libre de micellisation de la tête polaire *via* le paramètre A et de la chaîne hydrophobe en fonction de l'évolution du nombre de carbones de la partie hydrophobe avec le paramètre B (équations 17-19). De plus, la CMC étant inférieure à 1 mol.L^{-1} , l'équation 16 démontre clairement que l'enthalpie libre de micellisation est négative et que la formation de micelle est favorable.

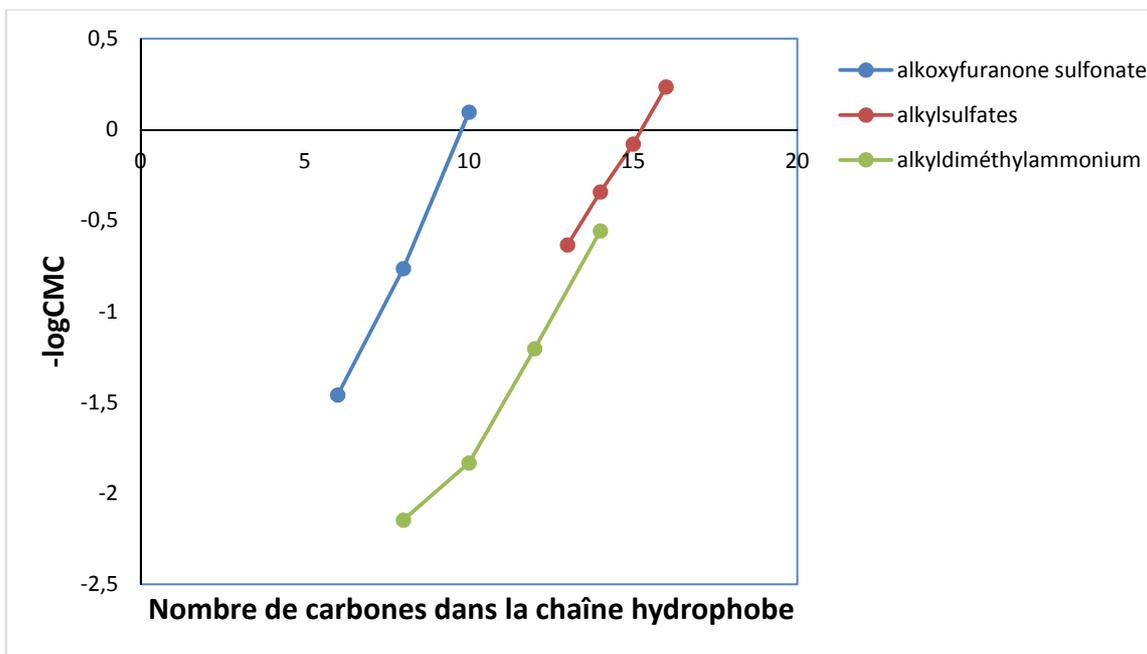


Figure 11 : évolution de pCMC en fonction de la longueur de la chaîne alkyle^{8,27}

3. Résultats et Discussions

De par sa très forte symétrie, le DFF est parfaitement adapté pour la synthèse de tensioactifs de type *gemini*. Nous nous sommes concentrés sur des structures zwitterioniques pour leurs stabilités sur de larges gammes de pH et de duretés. Les structures les plus simples pour obtenir des zwitterions sont celles comportant une fonction amine et une fonction acide carboxylique, comme les acides aminés naturels. La stratégie de synthèse que nous avons mise en œuvre permet d'introduire les groupements amines par une réaction d'amination réductrice. Les fonctions acides carboxyliques seront introduites par une réaction de type aza-Michael. Enfin, pour augmenter l'hydrophilicité du composé, le noyau furane qui servira de bras espaceur sera réduit. La perte des doubles liaisons entraînant également une plus grande flexibilité de la structure.

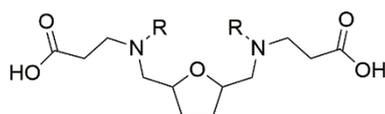


Figure 12 : structures cibles

Comme le montre le schéma rétrosynthétique (Figure 13), l'amination réductrice se fera avec des amines primaires pour ensuite mener l'addition de Michael en utilisant un dérivé de l'acide acrylique.

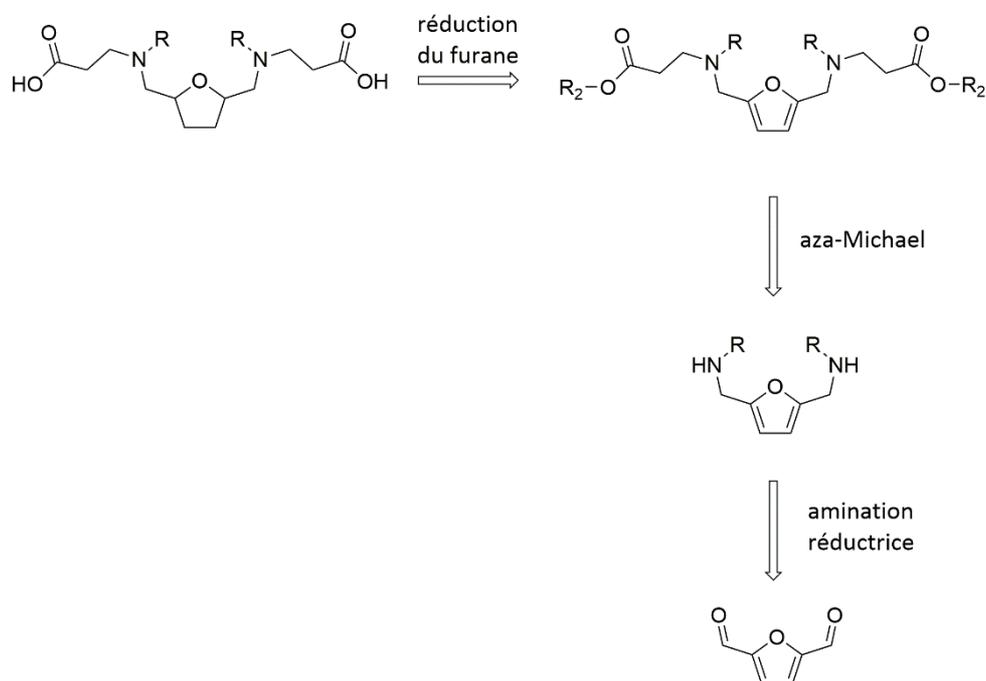


Figure 13 : schéma rétrosynthétique

Comme nous prévoyons de réduire le cycle furanique en fin de réaction, nous utiliserons l'acrylate de benzyle pour l'addition de Michael. Ainsi, le groupement protecteur benzyle sera éliminé lors de l'hydrogénation catalytique du furane. Nous ne détaillerons pas l'optimisation des différentes étapes, mais on notera que l'amination réductrice et l'addition de Michael ont été menées avec succès. Cependant, les conditions classiques d'hydrogénation (Pd/C, ballon d'hydrogène) ne conduisent pas au produit désiré. L'analyse des spectres RMN des mélanges réactionnels obtenus après évaporation sous pression réduite (40 °C, 4 mbar) ne permet pas de repérer le cycle (furanique ou tétrahydrofuranique). En fait, on ne détecte que les signaux associés à la chaîne alkyle de l'amine et le groupement acide. Nous proposons donc que, pendant l'hydrogénation, le groupement benzyle est bel et bien hydrogénolysé puis, l'amine subirait également une hydrogénolyse sur la position en alpha du furane, comme dans le cas d'une position benzylique (Figure 14). Le résidu cyclique obtenu (2,5-diméthylfuran ou 2,5-diméthyltétrahydrofuran) serait ensuite éliminé lors de l'évaporation. Le remplacement du catalyseur par du nickel de Raney ne permet pas d'obtenir le produit cible.

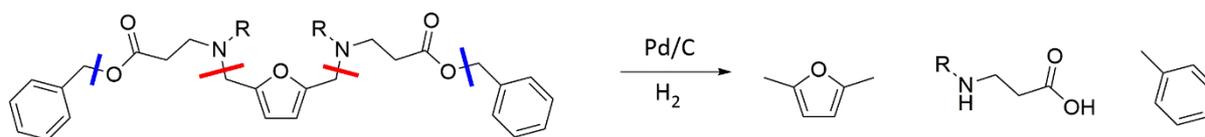


Figure 14 : hydrogénolyse en présence de Pd/C

Même si cette approche ne permet pas d'obtenir le produit désiré, elle nous a permis de montrer que l'amination réductrice et l'addition de Michael sont possibles. Comme la dégradation des produits semble être liée à la présence du noyau aromatique, nous avons légèrement modifié la synthèse en inversant les étapes d'hydrogénation et d'addition de l'acrylate de benzyle.

3.1. Optimisation de la synthèse

3.1.1. Amination réductrice

Comme détaillé précédemment, la première étape de la synthèse est une amination réductrice qui convertit le dialdéhyde en diamine. Cette réaction se déroule en deux étapes (figure 15) : la première est la condensation de l'amine sur l'aldéhyde puis, les diimines **1a-d** résultantes sont réduites en diamines **2a-d**.

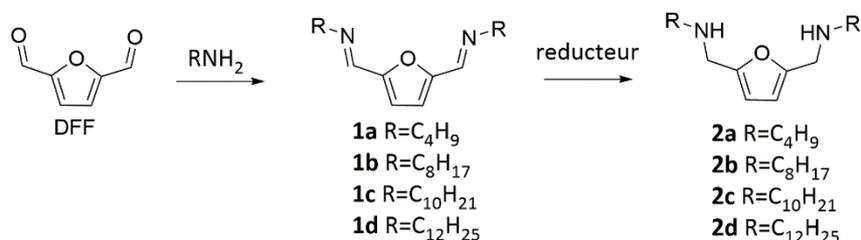


Figure 15 : schéma général de synthèse des amines **2a-d**

La condensation de l'amine avec le DFF dans l'éthanol fournit simplement l'imine correspondante sans produit secondaire. On note que les imines formées sont des bases de Schiff isolables et stables.

Il existe de nombreuses méthodes de réduction des imines. Nous nous sommes intéressés aux plus classiques, à savoir une hydrogénation catalysée par du palladium sur charbon ou du nickel de Raney et deux réducteurs courants.

Tableau 2 : test de réduction de l'imine **2a**

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Réducteur</i>	<i>Conversion</i>	<i>Rendement 2a^d</i>
1^a	Éthanol	Pd/C	H ₂ (ballon)	0%	0%
2^b	Éthanol	Ni Raney	H ₂ (ballon)	0%	0%
3^c	Éthanol	-	NaHB(OAc) ₃	0%	0%
4^c	Éthanol	-	NaBH ₄	100%	98%

^aDFF (100 mg, 0,8 mmol), éthanol (1 mL), Pd/C (10 mol%), ballon d'hydrogène, 24 h, TA ^bDFF (100 mg, 0,8 mmol), éthanol (1 mL), nickel de Raney (0,3 mL d'une solution à 50% dans l'eau, lavé à l'éthanol), ballon d'hydrogène, 24 h, TA ^cDFF (100 mg, 0,8 mmol), éthanol (1 mL), réducteur (1 équivalent/fonction aldéhyde, 16 mmol), 4 h, 0 °C -> TA ^drendement RMN

Comme le montre le Tableau 2, les imines formées sont particulièrement stables vis-à-vis des réducteurs classiques comme les métaux en présence d'hydrogène (entrées 1-2) à faible pression. Deux hydrures classiques ont été également testés (entrées 3-4). Le monohydrure NaHB(OAc)₃, pourtant souvent utilisé dans les aminations réductrices pour remplacer NaHB(CN)₃,^{28,29} ne réduit pas l'imine **1a** dans l'éthanol à température ambiante. En revanche, le tétrahydrure NaBH₄ permet une réduction complète et hautement sélective en amine dans l'éthanol en 4 h. Le Tableau 3 montre clairement que la longueur de la chaîne alkyle n'a pas d'influence sur les étapes de l'amination réductrice qui conduit, dans des conditions douces, à la formation des amines **2a-d** avec d'excellents rendements sans purification.

Tableau 3 : synthèse des amines **2a-2d**

<i>Entrée</i>	<i>Amine</i>	<i>Produit</i>	<i>Rendement</i>
1	n-butylamine	2a	98%
2	n-octylamine	2b	96%
3	n-décylamine	2c	99%
4	n-dodécylamine	2d	98%

Conditions : DFF (1g, 8 mmol), éthanol (10 mL), amine (2 équivalents, 16 mmol) 4 h 20 °C puis ajout de NaBH₄ (610 mg, 16 mmol) à 0 °C et 4 h à 20 °C.

3.1.2. Réduction du cycle furanique

Comme mentionné au début de cette partie, la réduction du cycle furanique doit impérativement être menée le plus tôt possible dans la synthèse afin d'éviter une dégradation des produits. Il est évident que cette réduction ne peut pas avoir lieu avant l'étape d'amination réductrice puisque celle-ci utilise les fonctions aldéhydes, qui seraient réduites en même temps que le cycle.

La réduction des furanes substitués est généralement aisée, mais peut être influencée par la nature et la position des substituants. Nous avons testé les différents catalyseurs disponibles au laboratoire (tableau 4).

Tableau 4 : optimisation des conditions de réduction du cycle furanique

<i>Entrée</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Pression H₂ (bars)</i>	<i>Température (°C)</i>	<i>Conversion^d</i>	<i>Rendement^d</i>
1^a	PtO ₂	15	55	0%	0%
2^a	Pd/C	15	55	99%	80%
3^a	Pd/Al ₂ O ₃	15	55	50%	20%
4^a	Rh/Al ₂ O ₃	15	55	99%	95%
5^b	Ni Raney	15	55	99%	95%
6^b	Ni Raney	15	25	30%	28%
7^c	Ni Raney	15	55	0%	0%

^aamine 2a (100 mg, 0,4 mmol), réducteur (10 mol%, 0,04 mmol), éthanol (1 mL) en autoclave, 15 h ^bamine 2a (100 mg, 0,4 mmol), nickel de Raney (0,3 mL), éthanol (1 mL) en autoclave, 15 h ^camine 2a (100 mg, 0,4 mmol), nickel de Raney (0,1 mL), éthanol (1 mL) en autoclave, 15 h ^dla composition des mixtures est déterminée par RMN.

L'oxyde de platine, pourtant le premier catalyseur d'hydrogénation développé, n'est absolument pas efficace pour la réduction du cycle. Dans les conditions utilisées, aucune conversion n'est observée après 15 h de réaction à 55 °C sous 15 bars d'hydrogène (tableau 4, entrée 1). Dans les mêmes conditions, le palladium supporté sur charbon induit une conversion totale avec une sélectivité de 81% (tableau 4, entrée 2). Lorsque le support est remplacé par de l'alumine (tableau 4, entrée 3), le catalyseur est moins actif : la conversion chute à 50% avec une sélectivité de seulement 40%. On note un élargissement du signal RMN caractéristique des protons en alpha de l'oxygène, ce qui peut traduire la présence d'un mélange d'isomère (cis/trans). La faible sélectivité pourrait être due à des réactions d'hydrogénolyse du cycle furanique typiques des réductions en présence de palladium.^{30,31,32} Le rhodium supporté sur alumine (tableau 4, entrée 4) est plus actif que son homologue au palladium (tableau 4, entrée 3) avec une conversion totale et une excellente sélectivité (95%). Enfin, nous avons utilisé l'un des catalyseurs d'hydrogénation les moins chers du marché : le nickel de Raney. Pour éviter les problèmes liés à ses propriétés pyrophoriques, ce composé a été acheté sous forme d'une suspension aqueuse et n'a pas été réactivé avant son usage. Dans

ces conditions, la réduction est complète avec des rendements comparables au rhodium supporté sur alumine (tableau 4, entrées 5 et 4). Une diminution de la température de 55 °C à 25 °C diminue fortement la conversion à 30% (tableau 4, entrée 6). Il faut mentionner que, dans le cas du nickel de Raney, nous avons utilisé un volume de solution inspiré de brevets pour des réductions similaires.³³ La masse de catalyseur est donc très élevée en comparaison des autres catalyseurs. La diminution du volume de 0,3 mL à 0,1 mL ne permet plus de réaliser la réduction du cycle (tableau 4, entrée 7). Quoi qu'il en soit, étant donné le faible prix de cet alliage, nous avons choisi de le conserver pour la suite de la synthèse.

Lors de l'hydrogénation du cycle, la réduction peut conduire à deux isomères **3'** et **3''** (Figure 16). Ainsi, l'addition *syn* d'hydrogène fournit le composé *cis* **3'** alors que l'addition *anti* donne le composé *trans* **3''**.

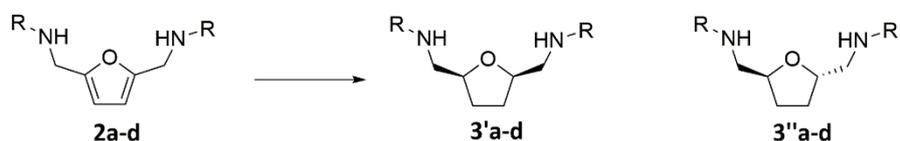


Figure 16 : hydrogénation du cycle furanique

Typiquement, l'hydrogénation des cycles furaniques est décrite *via* un intermédiaire dihydrofurane **4**.³⁴ Selon ce mécanisme, c'est la seconde addition d'hydrogène qui contrôle la stéréochimie du composé final.

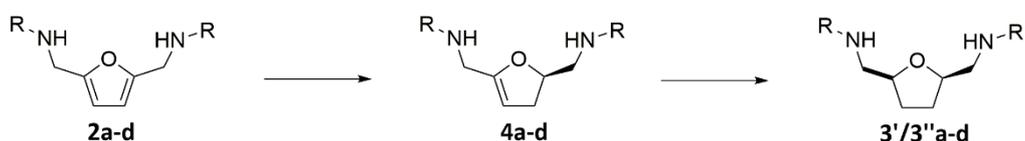


Figure 17 : mécanisme d'hydrogénation des furanes

Classiquement, l'hydrogénation en présence de catalyseur hétérogène a lieu à la surface du métal. Dans le contexte de l'hydrogénation, plusieurs cas de figures doivent être envisagés. Dans le cas le plus simple, les deux molécules de dihydrogène s'additionnent sur le cycle sans désorption intermédiaire. D'après ce mécanisme, le composé obtenu sera forcément de stéréochimie *cis*. La deuxième possibilité serait qu'après l'addition d'une première molécule de dihydrogène, l'intermédiaire partiellement hydrogéné désorberait de la surface du catalyseur avant de s'adsorber de nouveau pour terminer l'hydrogénation. Dans ce cas, la première addition pourrait se faire soit sur les carbones 2 et 5 soit sur les carbones 2 et 3. Comme dans le cas précédent, l'addition sur les carbones 2 et 5 conduirait évidemment au

produit *cis*. Enfin, si l'addition a lieu sur les carbones 2 et 3, la seconde addition peut conduire aux composés *cis* et *trans*. La Figure 18 montre les deux approches possibles du composé **4** de la surface du catalyseur en présence d'hydrogène.

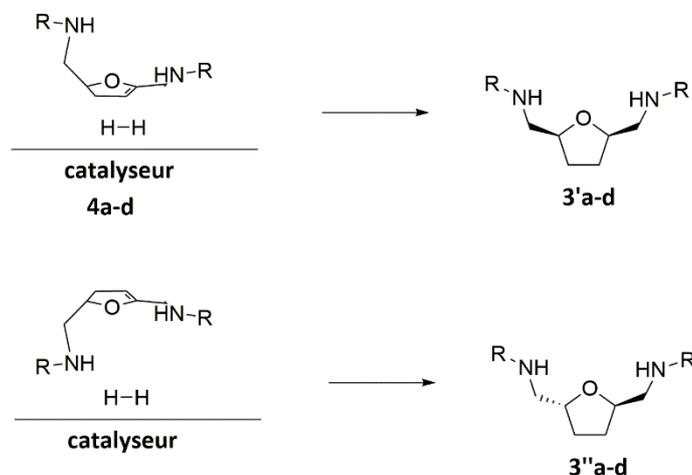


Figure 18 : formation des composés *cis* et *trans*

D'après ce modèle, la formation du composé *trans* n'est pas favorisée à cause d'une forte gêne stérique. Les interactions stériques développées pour obtenir le composé *cis*, sont plus faibles. L'hydrogénation conduirait donc préférentiellement aux produits *cis* **3'a-d**. Les spectres RMN proton et carbone ne permettent pas de déterminer la configuration relative obtenue, mais suggèrent la présence d'un seul isomère. Pour déterminer la stéréochimie de ces composés, nous avons synthétisé différents sels connus pour former des composés cristallins comme des sels de l'acide picrique. Malheureusement, nous n'avons pas été en mesure d'obtenir des monocristaux exploitables pour des analyses par diffraction des rayons X. Enfin, la comparaison entre les spectres RMN 2D basés sur l'effet « nuclear overhauser » du composé **3a** (R=C₄H₉) et d'un mélange de *cis* et *trans* 2,5-diméthylfuran a permis de résoudre ce problème. L'étude de spectre RMN NOE du mélange *cis/trans*³⁵ de 2,5-diméthylfuran montre une interaction entre les protons **1**, au pied du cycle, et les protons **2** et **2'** pour le

composé *trans* alors que dans le cas du composé *cis*, on note la présence d'un couplage **1-2** mais pas entre les protons **1** et **2** (Figure 19).

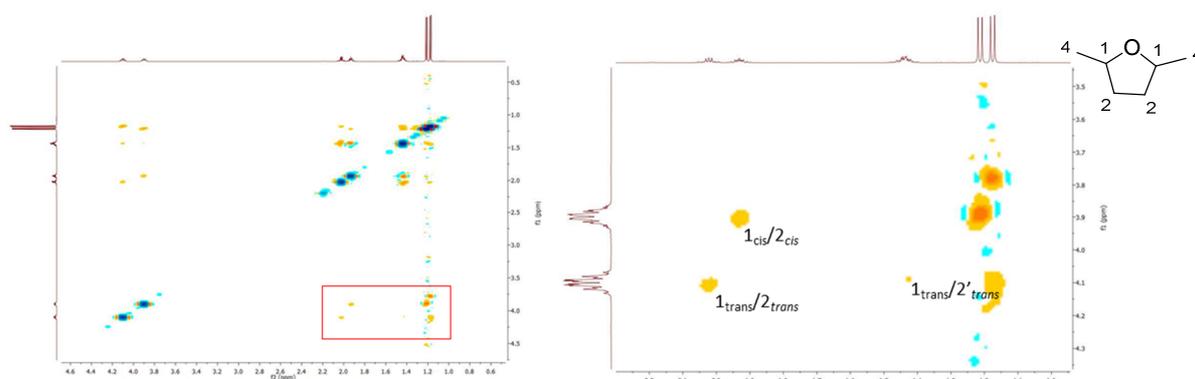


Figure 19 : spectre RMN NOE d'un mélange *cis/trans* de 2,5-diméthylfurane

Dans le cas du composé **3a**, on observe un couplage entre le proton au pied du cycle (4,1 ppm) et un seul des deux protons portés par le carbone **2** (1,93 ppm). Ce résultat est similaire à celui observé pour le *cis* 2,5-diméthylfurane. À partir de ces résultats et des considérations

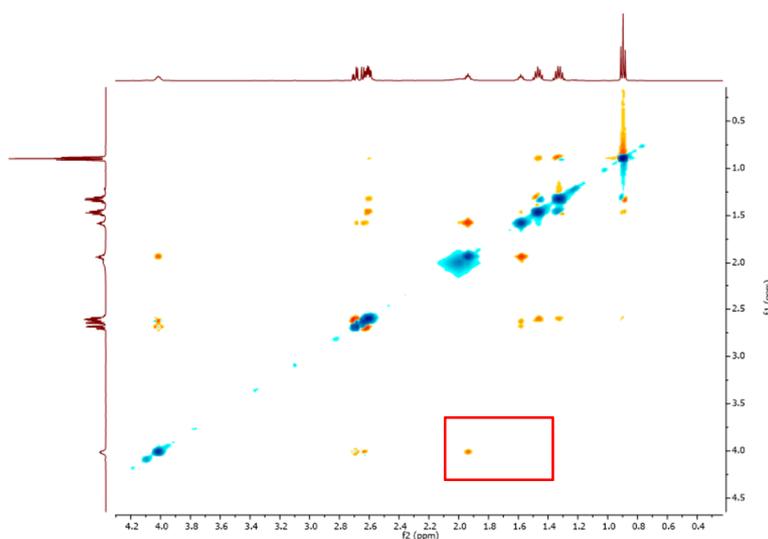


Figure 20 : spectre NOE du composé **3a**

théoriques développées précédemment, nous pouvons conclure que le composé obtenu lors de l'hydrogénation en présence de nickel de Raney est de configuration *cis*.

Tableau 5 : synthèse des composés 3a-d

Entrée	Amine	Produit	Rendement (RMN)
1	n-butylamine	3a	95%
2	n-octylamine	3b	98%
3	n-décylamine	3c	96%
4	n-dodécylamine	3d	95%

L'application de ces conditions aux amines **2a-d** conduit aux produits réduits avec d'excellents rendements (Tableau 5).

Il est intéressant de noter que même si nous n'avons pas observé de produit de dégradation ni d'influence de la chaîne alkyle, une étude récente a montré que l'amination réductrice du DFF avec l'ammoniaque sous pression d'hydrogène en présence de nickel de Raney ne conduit pas au produit complètement réduit.³⁶ Ainsi, la présence d'une chaîne alkyle semble tout de même influencer la réactivité du composé.

3.1.3. Addition de Michael et libération des acides

Une fois les composés réduits obtenus, l'addition d'acrylate de benzyle fournit les amines tertiaires **5a-d** avec les fonctions acides protégées (figure 19).

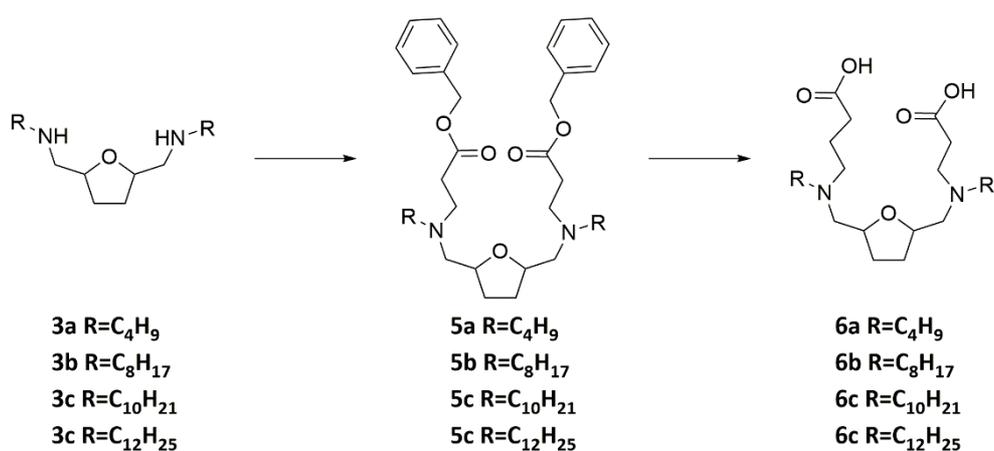


Figure 21 : formation des composés 5 et 6

Il est connu que, pour ce type d'addition, le solvant peut jouer un rôle prépondérant dans la sélectivité des produits.^{37,38} Nous avons optimisé les différents paramètres réactionnels comme le solvant, la température et la stœchiométrie des réactifs (Tableau 6).

Tableau 6 : optimisation de la réaction d'aza-Michael

<i>Entrée</i>	<i>Solvant</i>	<i>Température</i> (°C)	<i>Stœchiométrie</i> (acrylate/ <i>3a</i>)	<i>Rendement 5a</i> (RMN)
1	Éthanol	30	2,2	46%
2	Éthanol	30	3	46%
3	Éthanol	30	4	48%
4	Eau	30	2,2	70%
5	Éthanol/Eau (1/1)	30	2,2	81%
6	Éthanol	5	2,2	85%

Conditions : diamine **3a** (100 mg, 0,4 mmol), éthanol (1 mL), acrylate de benzyle, 24 h.

Comme le montre ce tableau, l'ajout d'un grand excès d'accepteur de Michael (tableau 6, entrées 1-3) dans l'éthanol n'influe pas sur le rendement qui reste limité à moins de 50% à 30 °C. Dans l'eau, le rendement augmente jusqu'à 70% (tableau 6, entrée 4). Cependant, dans ce milieu, un mélange biphasique composé d'une phase aqueuse avec la diamine **3a** et d'une phase acrylate de benzyle est obtenu. L'ajout d'éthanol conduit à un mélange homogène (tableau 6, entrée 5) et augmente le rendement à 81%. Dans l'éthanol à 5 °C en présence de 2,2 équivalents d'acrylate de benzyle, la réaction s'effectue avec un rendement de 85% (tableau 6, entrée 6).

Même si le mélange éthanol/eau permet d'obtenir un rendement satisfaisant dans des conditions simples, il n'est pas applicable aux autres substrats de notre étude. En effet, à cause des longues chaînes alkyles, la solubilité dans ce milieu reste trop faible. Les réactions seront

donc menées dans l'éthanol à basse température. Cette étape est également cruciale pour la pureté du produit final. De fait, les produits issus de la double addition d'acrylate de benzyle sont les moins polaires du schéma réactionnel. Grâce aux groupements protecteurs benzyle, les composés obtenus peuvent être purifiés sur colonne de gel de silice avec un système peu polaire classique au laboratoire. En outre, la purification élimine les impuretés souvent présentes dans les amines utilisées lors de l'amination réductrice.

Tableau 7 : synthèse des produits 5a-d

<i>Entrée</i>	<i>Substrat</i>	<i>Produit</i>	<i>Rendement isolé</i>
1	3a	5a	78%
2	3b	5b	83%
3	3c	5c	79%
4	3d	5d	77%

Dans l'éthanol à 5 °C, les esters **5a-d** sont obtenus avec des rendements supérieurs à 77% (tableau 7). Dans ces conditions, la longueur de la chaîne alkyle n'a pas d'impact sur le rendement final. Dans un souci de simplification du schéma réactionnel, des tentatives pour effectuer cette addition avec l'acide acrylique à la place de son ester de benzyle ont été menées. Cependant, elles se sont révélées infructueuses.

Enfin, la synthèse est terminée par l'hydrogénolyse de l'ester de benzyle pour former l'acide correspondant. Cette réaction est menée en présence d'une quantité catalytique de palladium sur charbon (5 mol%) avec un simple ballon d'hydrogène. Après l'évaporation du solvant et du toluène formé, les produits cibles sont isolés avec une bonne pureté. Pour l'évaluation de leurs propriétés, ils ont encore été purifiés sur colonne chromatographique (tableau 8). Cependant, à cause de leur très forte polarité, la purification sur silice conduit à des rendements de déprotection inférieurs à 70% et à une grande consommation de solvant.

Tableau 8 : hydrogénolyse des esters et rendements globaux des synthèses

<i>Entrée</i>	<i>Substrat</i>	<i>Produit</i>	<i>Rendement isolé global</i>
1	5a	6a	39%
2	5b	6b	58%
3	5c	6c	49%
4	5d	6d	55%

L'enchaînement de ces réactions fournit les molécules cibles sous la forme de zwitterions avec des rendements compris entre 39% et 58% (Tableau 8). Ces composés sont synthétisés dans des conditions simples à mettre en œuvre. On notera que l'utilisation de métaux comme le nickel de Raney et de palladium n'a pas pu être évitée. Enfin, si des composés de très hautes puretés sont nécessaires, une méthode de purification finale, comme l'utilisation d'un système en phase inverse, devra être mise au point pour limiter la consommation de solvant.

3.2. Test des propriétés tensioactives

3.2.1. Détermination des concentrations micellaire critique

Après avoir synthétisé ces nouveaux composés, leurs propriétés tensioactives ont été évaluées au sein de la société ARD. Dans un premier temps, la tension de surface de solutions aqueuses a été mesurée en fonction de la concentration.

Plus la chaîne carbonée s'allonge, plus l'évolution de la tension de surface se rapproche des profils habituellement observés pour des tensioactifs, avec une chute rapide de la tension de surface jusqu'à un plateau. Ainsi, les composés **6c** et **6d** montrent clairement la présence d'une concentration micellaire critique à $2 \cdot 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ et $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ respectivement (figure 20). *A contrario*, le composé **6a** ne montre pas de CMC dans la plage de concentration étudiée. L'absence de CMC mesurable pour les tensioactifs à chaînes courtes est un phénomène classique. Enfin, le composé **6b** présente un profil intermédiaire avec une diminution lente de la tension de surface. On devine la présence de deux plateaux distincts à 39 mN.m⁻¹ et 33 mN.m⁻¹ ce qui suggère deux CMC différentes pour un seul composé comme dans le cas des polyglucosides d'alkyle.

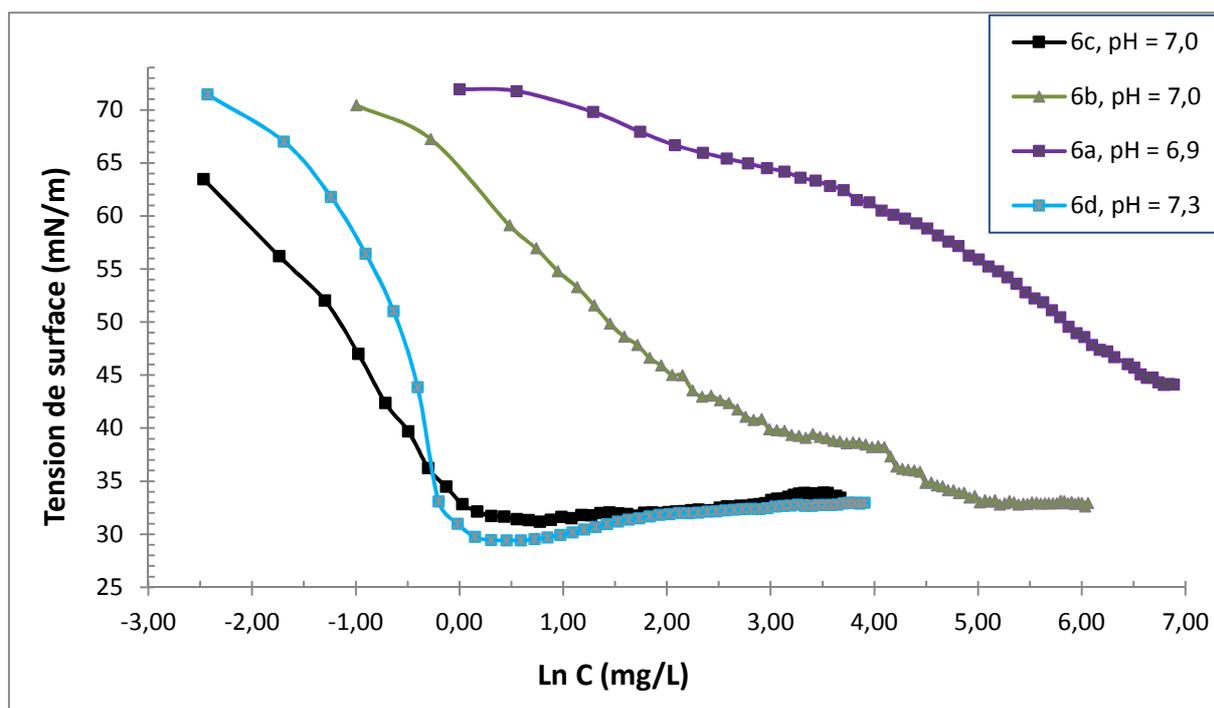


Figure 22 : évolution de la tension de surface en fonction de la concentration

Tableau 9 : propriétés des composés 5b-c

<i>Entrée</i>	<i>Composé</i>	<i>pH</i>	<i>CMC</i> (mmol.L ⁻¹)	<i>C₂₀</i> (mmol.L ⁻¹)	<i>γ_{cmc}</i> (mN.m ⁻¹)
1³⁹	C ₁₆ H ₃₃ N ⁺ (CH ₃) ₃ Br ⁻	-	1	-	18
2^{4,39}	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	-	9,8	4,4	39
3	6b	7,0	0,03	0,007	40
4	6c	7,0	0,002	0,0005	31
5	6d	7,3	0,001	0,0008	30

Les données regroupées dans le tableau 9 montrent que les composés **6b-d** possèdent des CMC très inférieures à celles des composés classiquement utilisés (tableau 9, entrées 1-2).

Ces valeurs sont également au moins équivalentes à celles couramment rapportées pour d'autres tensioactifs *gemini*.^{3,4,5,40} La différence fondamentale entre les tensioactifs monocaténaire et les dimères qui constituent les *gemini* est la présence d'un espaceur. Cette présence impose une distance fixe entre les monomères constituant une unité *gemini*. Comme l'existence d'une CMC est intimement liée aux interactions entre les différents monomères, la modification des distances entre certaines unités par l'espaceur augmenterait ces interactions et favoriserait l'auto-assemblage en micelle à plus faible concentration. Les valeurs mesurées pour abaisser la tension de surface de l'eau de $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (C_{20}) sont également très faibles. Ces données traduisent une très forte activité de surface ce qui limite la quantité de produit à utiliser pour obtenir un effet de détergence ou la formation d'émulsion. Enfin, les valeurs de CMC et de C_{20} suivent la tendance habituelle avec une diminution progressive lors de l'allongement des chaînes alkyles. À cause des comportements très différents entre les composés, l'évolution traditionnellement linéaire des $\text{p}C_{20}$ en fonction du nombre de carbones des chaînes alkyles n'a pas pu être vérifiée aux pH natifs des solutions.

3.2.1.1. Effet du pH

À cause de leur structure d'acides aminés, la charge des molécules peut varier en fonction du pH des solutions utilisées pour former un cation à pH acide et un anion à pH basique avec, au point isoélectrique, un zwitterion. Le suivi de la tension de surface de

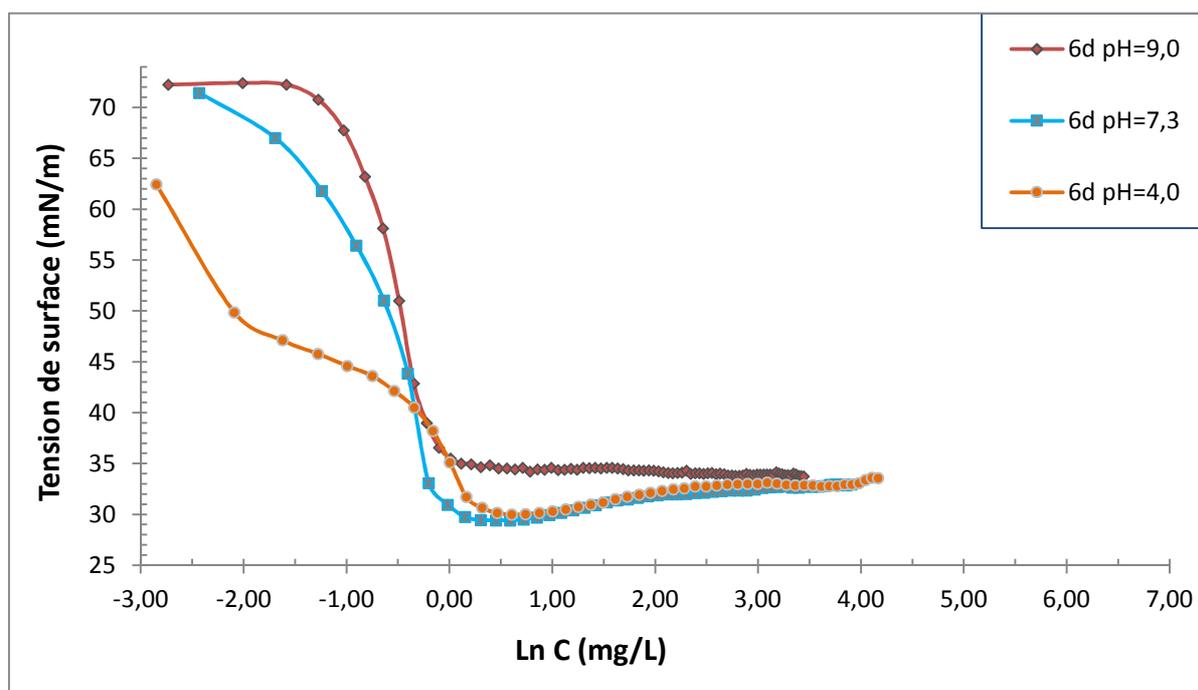


Figure 23 : effet du pH sur la tension de surface de solutions de 5d

solutions de **6d** à différents pH met en évidence que les propriétés des produits varient considérablement en fonction du pH (Figure 23).

La figure 21 montre clairement une évolution d'une courbe simple, avec un saut bien défini à pH basique (pH = 9) jusqu'à la présence de deux sauts consécutifs à pH acide (pH = 4) avec une courbe intermédiaire au pH natif de la solution (pH = 7,3). Ces courbes montrent qu'à pH natif et basique, la CMC reste pratiquement constante à $1,5 \cdot 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ avec une C₂₀ à 0,5 mg.L⁻¹ et 0,6 mg.L⁻¹. À pH acide, la courbe montre la présence de deux CMC bien différenciées à $0,2 \cdot 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ et $2,1 \cdot 10^{-3}$ mmol.L⁻¹ (tableau 10). On remarque également que la C₂₀ est fortement modifiée avec une valeur à 0,1 mg.L⁻¹, soit 5 fois plus faible qu'aux autres pH. Par analogie avec les acides aminés et d'autres produits similaires,⁴⁰ il est raisonnable de suggérer qu'entre pH = 9 et pH = 7, la forme anionique prédomine. En revanche, à pH = 4, une proportion non négligeable du produit devrait être sous une forme cationique ou zwitterionique. Comme le calcul de l'excès de surface est différent selon que le tensioactif est sous forme zwitterionique ou mono chargée (équations 7-9), ce paramètre n'a pas été calculé. Quoi qu'il en soit, cette évolution semble indiquer que la CMC de la forme zwitterionique est plus faible que celle de la forme anionique. Un résultat similaire a déjà été constaté pour d'autres molécules amphotères.⁴¹ Cet effet serait dû à la diminution de la polarité globale du composé ce qui réduirait son affinité avec l'eau.

Tableau 10 : propriétés du composé **5d** en fonction du pH

<i>Entrée</i>	<i>Composé</i>	<i>pH</i>	<i>CMC</i> (mmol.L ⁻¹)	<i>C₂₀</i> (mmol.L ⁻¹)	<i>γ_{cmc}</i> (mN.m ⁻¹)
1	6d	7,3	0,001	0,0008	30
2	6d	9,0	0,001	0,001	35
			0,0002		49
3	6d	4,0		0,0002	
			0,002		30

3.2.2. Évaluation du pouvoir mouillant

Enfin, les propriétés mouillantes des produits **6b-d** ont été évaluées selon le test de Draves (tableau 11).⁴² Cette évaluation révèle que le pouvoir mouillant est fortement impacté par la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi, le composé **6b** (tableau 11, entrée 5) n'est pas très mouillant malgré une efficacité (pC_{20}) (tableau 9, entrée 3) intéressante. L'augmentation de la longueur de chaîne à 10 carbones diminue sensiblement le temps de mouillage de plus de 500 secondes à 65 secondes ((tableau 11, entrée 6). L'augmentation à 12 carbones (tableau 11, entrée 7) ne permet pas de diminuer davantage ce temps (67 secondes), ce qui laisse supposer qu'il s'agit de la limite pour ce type de composés.

Tableau 11 : temps de mouillage selon le test de Drave

<i>Entrée</i>	<i>Composé</i>	<i>Temps de mouillage (s)</i>
1⁸	C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₃ OH	129
2⁸	C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₄ OH	19
3⁸	C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	28
4⁴³	Decyl xylosides	23
5	6b	546,7 ± 113,7
6	6c	64,7 ± 5,0
7	6d	67,0 ± 6,6

4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que le DFF issu de la transformation directe de la biomasse peut être valorisé simplement en composés présentant de bonnes propriétés tensioactives. La synthèse implique cinq étapes et une ou deux purifications selon la pureté désirée, et conduit aux produits finaux avec des rendements de 39% à 58%. Ces rendements pourraient cependant être améliorés avec, par exemple, l'optimisation des systèmes de purification. Les tentatives de simplifications du procédé, notamment les essais pour regrouper les réductions et l'hydrogénolyse, n'ont pas permis de raccourcir la synthèse. Ces expériences mettent en exergue l'importance de l'ordre dans lequel les réactions sont menées.

L'évaluation de ces composés de type *gemi* a montré qu'ils possèdent des propriétés compétitives avec les autres *gemi*.⁵ Enfin, ces produits possèdent également un pouvoir mouillant satisfaisant de l'ordre de 65 secondes au test de Drave avec des chaînes alkyles d'au moins 10 carbones. Ces tests ont également montré que leurs propriétés peuvent être modulées selon le pH de la solution initiale.

Partie Expérimentale

Considérations générales

Le DFF a été synthétisé et purifié selon la procédure reportée au chapitre 2. Les amines ont été obtenues chez Fisher Scientifique et utilisées sans purification. Les solvants ont été employés sans purification. Les réactifs métalliques étaient présents au laboratoire avant le début de ces travaux et n'ont pas été purifiés ou activés avant usage. Les structures des produits intermédiaires ont été confirmées par RMN ^1H et ^{13}C des bruts réactionnels. Les produits finaux ont été séchés pendant 72 h à 40 °C sous pression réduite (0,1 mbar) avant leurs caractérisations (RMN ^1H , ^{13}C et IR, les analyses en spectrométrie de masse sont en cours). Les évaluations des propriétés tensioactives ont été réalisées par la société ARD. Le nickel de Raney a été fourni par Acros en suspension à 50% en masse dans l'eau.

Procédure représentative de la synthèse des composés 6a-d

L'amine (2,2 équivalents, 16 mmol) est ajoutée en une fois à une solution de DFF (1 g, 8 mmol) dans l'éthanol (10 mL). Après 4 h à température ambiante, la solution est refroidie par un bain de glace. NaBH_4 (610 mg, 16 mmol) est ajouté en deux fois. Après l'ajout, le bain de glace est retiré et la solution est agitée pendant 4 h. La mixture est diluée par addition d'une solution de chlorure d'ammonium jusqu'à pH neutre. Les diamines sont ensuite extraites à l'acétate d'éthyle (3*20 mL). Les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 et concentrées sous pression réduite.

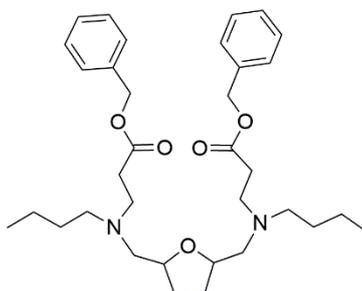
Le brut est repris dans 20 mL d'éthanol et transféré dans réacteur PARR. La mixture de nickel de Raney (3 mL, solution à 50% dans l'eau) est lavée 5 fois à l'éthanol (5*3 mL) puis transférée dans l'autoclave. Après trois purges de l'enceinte avec de l'hydrogène, l'autoclave est mise sous pression et chauffée à la température de réaction. En fin de réaction, le réacteur est autorisé à refroidir jusqu'à température ambiante puis l'hydrogène est évacué. Le nickel de Raney est éliminé par une filtration sur Célite. Le solvant est ensuite éliminé sous pression réduite.

Le brut est encore une fois repris dans 10 mL d'éthanol puis refroidi à 5 °C avec un bain thermostaté. Après 10 minutes, l'acrylate de benzyle (2,7 mL, 16 mmol) est ajouté puis la

solution est agitée 24 h. Après retour à température ambiante, le solvant est évaporé sous pression réduite et le produit est purifié sur colonne à gel de silice (éluant éther de pétrole/acétate d'éthyle 95/5 jusqu'à 70/30). Les amines tertiaires **5a-d** sont isolées sous la forme d'huiles translucides légèrement jaunes.

Les amines **5a-d** sont dissoutes dans l'éthanol (10 mL) puis le Pd/C (5 mol%) est ajouté. Après la purge du milieu réactionnel à l'hydrogène, la mixture est agitée pendant 12 h puis le catalyseur est éliminé par une filtration sur Célite. Après élimination du solvant, le produit final est purifié sur colonne de gel de silice (éluant éther de pétrole/méthanol avec un gradient de 80/20 à 0/100). Les composés **6a-d** sont obtenus sous la forme d'huiles visqueuses translucides incolores à jaunes après séchage.

**dibenzyl 3,3'-(((tetrahydrofuran-2,5-diyl)bis(methylene))bis(butylazanediy))
dipropionate (5a) :**



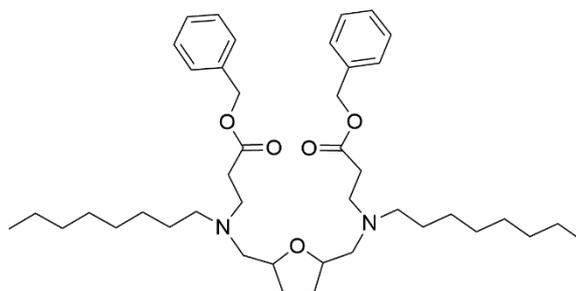
Le composé **5a** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant la butylamine.

Rendement : 78%, huile très visqueuse jaune.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ : 7,28 (s, 10H), 5,03 (s, 4H), 3,91 – 3,75 (m, 2H), 2,94 – 2,64 (m, 4H), 2,52 – 2,27 (m, 12H), 1,84 – 1,68 (m, 2H), 1,49 – 1,09 (m, 10H), 0,81 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ : 173,10, 136,27, 128,52, 128,11, 128,16, 78,07, 66,16, 59,51, 54,76, 50,91, 32,54, 31,88, 29,58, 22,68, 14,14.

**dibenzyl 3,3'-(((tetrahydrofuran-2,5-diyl)bis(methylene))bis(octylazanediy))
dipropionate (5b) :**



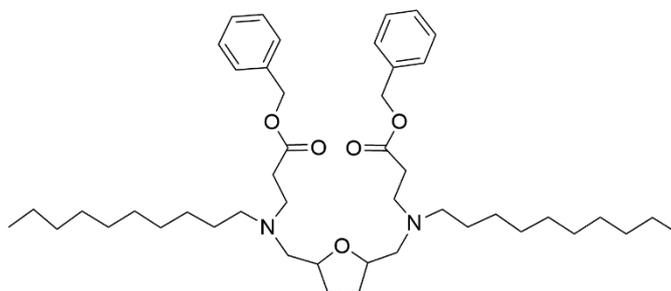
Le produit **5b** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant l'octylamine.

Rendement : 83 %, huile très visqueuse légèrement jaune.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ : 7,38 (s, 10H), 5,14 (s, 4H), 4,00 – 3,86 (m, 2H), 2,99 – 2,74 (m, 4H), 3,60 – 2,37 (m, 12H), 1,98 – 1,77 (m, 2H), 1,66 – 1,18 (m, 26H), 0,90 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H).

RMN ¹³C : (63 MHz, CDCl₃) δ : 173,30, 136,57, 128,52, 128,11, 128,16, 78,05, 66,16, 58,73, 54,76, 50,23, 32,54, 31,88, 29,58, 29,36, 27,42, 27,08, 22,68, 14,14.

**dibenzyl 3,3'-(((tetrahydrofuran-2,5-diyl)bis(methylene))bis(decylazanediy))
dipropionate (5c) :**



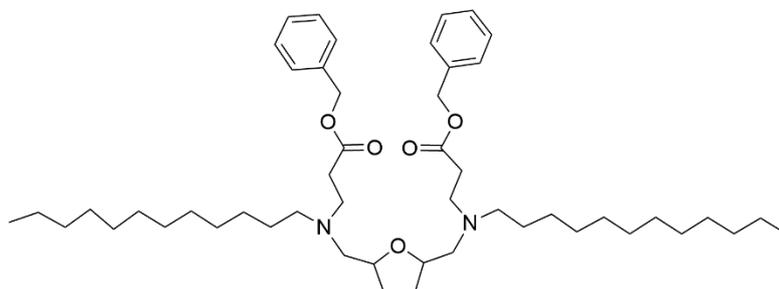
Le produit **5c** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant la décylamine.

Rendement : 79%, pâte translucide incolore.

RMN ¹H : (250 MHz, CDCl₃) δ : 7,35 (s, 10H), 5,10 (s, 4H), 4,00 – 3,83 (m, 2H), 2,98 – 2,66 (m, 6H), 2,60 – 2,29 (m, 10H), 1,94 – 1,68 (m, 2H), 1,56 – 1,12 (m, 34H), 0,87 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H).

RMN ¹³C : (63 MHz, CDCl₃) δ : 172,49, 136,57, 128,71, 128,55, 128,31, 77,56, 67,24, 58,75, 53,24, 50,30, 31,84, 30,07, 29,68, 29,47, 27,35, 27,21, 22,88, 14,33.

**dibenzyl 3,3'-(((tetrahydrofuran-2,5-diyl)bis(methylene))bis
(dodecylazanediy))dipropionate (5d) :**



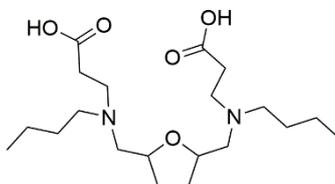
Le composé **5d** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant la dodecylamine.

Rendement : 77%, pâte translucide incolore.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ : 7,35 (s, 10H), 5,10 (s, 4H), 3,94 – 3,82 (m, 2H), 2,98 – 2,67 (m, 4H), 2,54 – 2,34 (m, 12H), 1,90 – 1,76 (m, 2H), 1,55 – 1,13 (m, 42H), 0,88 (t, *J* = 6,0 Hz, 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ : 172,85, 136,67, 128,63, 128,31, 128,26, 78,23, 66,26, 59,01, 54,92, 50,39, 32,74, 32,06, 29,80, 29,50, 27,58, 27,34, 22,83, 14,25.

**Acide 3,3'-(((tetrahydrofuan-2,5-diyl)bis(methylene))bis(butylazanediy))
dipropionique (6a) :**



Le composé **6a** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant la butylamine.

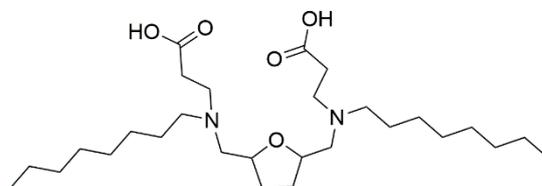
Rendement : 39%, huile très visqueuse jaune.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ : 9,83 (s, 2H), 4,21 – 4,06 (m, 2H), 3,01 (t, *J* = 6,0 Hz, 4H), 2,88 - 2,71 (m, 8H), 2,52 (t, *J* = 6,0 Hz, 4H), 2,16 - 1,97 (m, 2H), 1,68 - 1,48 (m, 6H), 1,47 - 1,24 (m, 4H), 0,96 (t, *J* = 7,0 Hz, 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ : 174,08, 76,49, 57,01, 53,03, 50,34, 29,93, 29,23, 27,45, 20,39, 13,85.

Infrarouge (cm⁻¹) : 3412, 2955, 2926, 2855, 2816, 2736, 2683, 2603, 1713, 1591, 1464, 1384, 1310, 1205, 1146, 1070, 905, 807, 658.

**Acide 3,3'-(((tetrahydrofuan-2,5-diyl)bis(methylene))bis(octylazanediy))
dipropionique (6b) :**



Le produit **6b** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant l'octylamine.

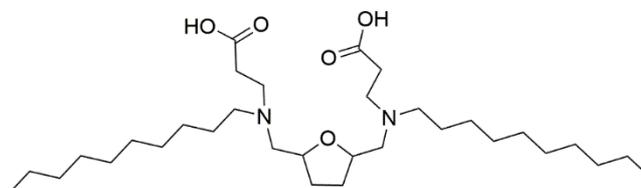
Rendement : 58 %, huile très visqueuse légèrement jaune.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ : 11.71 (s, 2H), 4.19 – 4.06 (s, 2H), 2.99 (t, *J* = 6.0 Hz, 4H), 2.86 – 2.66 (m, 8H), 2.51 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 2.19 – 1.96 (m, 2H), 1.68 – 1.45 (m, 6H), 1.40 – 1.18 (m, 20H), 0.90 (t, *J* = 6.0 Hz, 6H).

RMN ¹³C : (63 MHz, CDCl₃) δ : 174.02, 76.52, 56.97, 53.26, 50.30, 31.75, 29.89, 29.36, 29.24, 29.17, 27.20, 25.40, 22.61, 14.08.

Infrarouge (cm⁻¹) : 3410, 2954, 2926, 2855, 2803, 2729, 2584, 1956, 1714, 1590, 1463, 1381, 1302, 1205, 1072, 906, 804, 721, 665.

**Acide 3,3'-(((tetrahydrofuan-2,5-diyl)bis(methylene))bis(decylazanediy))
dipropionique (6c) :**



Le produit **6c** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant la décylamine.

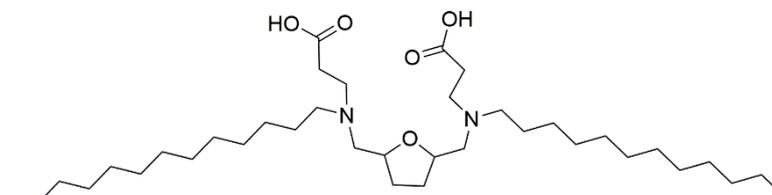
Rendement : 48%, pâte translucide incolore.

RMN ¹H : (250 MHz, CDCl₃) δ : 9,95 (s, 2H), 4,19 – 4,03 (m, 2H), 2,97 (t, *J* = 5,8 Hz, 4H), 2,66 - 2,84 (m, 8H), 2,51 (t, *J* = 6,0 Hz, 4H), 2,16 – 1,98 (m, 2H), 1,66 – 1,45 (m, 6H), 1,43 - 1,28 (m, 28H), 0,90 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H).

RMN ¹³C : (63 MHz, CDCl₃) δ : 174,20, 76,53, 57,12, 53,26, 50,30, 31,88, 30,07, 29,54, 29,44, 29,29, 29,24, 27,25, 25,40, 22,67, 14,11.

Infrarouge (cm⁻¹) : 3397, 2955, 2925, 2807, 2495, 1956, 1710, 1597, 1463, 1398, 1308, 1208, 1070, 906, 805, 721, 665.

**Acide 3,3'-(((tetrahydrofuan-2,5-diyl)bis(methylene))bis(dodecylazanediy))
dipropionique (6d) :**



Le composé **6d** est synthétisé selon la procédure générale en utilisant la dodecylamine.

Rendement : 55%, pâte translucide incolore.

RMN ¹H (250 MHz, CDCl₃) δ : 9,91 (s, 2H), 4,22 – 4,08 (m, 2H), 3,04 – 2,89 (m, 2H), 2,88 - 2,75 (m, 2H), 2,74 - 2,52 (m, 8H), 2,50 – 2,37 (m, 4H), 2,12 - 1,91 (m, 2H), 1,63 - 1,41 (m, 6H), 1,38 – 1,18 (m, 36H), 0,96 (t, *J* = 6,5 Hz, 6H).

RMN ¹³C (63 MHz, CDCl₃) δ : 176,14, 76,43, 58,15, 53,25, 50,36, 31,93, 29,65, 29,58, 29,36, 29,25, 27,44, 24,85, 22,69, 14,12.

Infrarouge (cm⁻¹) : 3410, 2959, 2935, 2871, 2488, 1962, 1713, 1597, 1463, 1382, 1302, 1242, 1206, 1074, 948, 906, 868, 805, 754, 663.

Bibliographie

- 1 C. Vaution, *Les agents de surface. Classification, dans Galenica-5. Les systèmes dispersés. I. Agents de surface et émulsions*, F. Puisieux, et M. Seiller, Technique et Documentation, Paris , Lavoisier, 1983.
- 2 P. Tyagi, R. Tyagi, *Tenside Surfactants Detergents*, 2009, **46**, 373-382.
- 3 D. Shukla, T.K. Tyagi, *J. Oleo Sci.*, 2006, **55**, 381-390.
- 4 S. K. Hait, S.P. Moulik, *Current Science*, 2002, **82**, 1101-1111.
- 5 F. M. Menger, J. S. Keiper, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2000, **39**, 1906-1920.
- 6 G. Z. Remington, *The science and practice of pharmacy* ,19ème Ed., **Vol 1**, Easton ,PA , Mack publishing ,1995, 241-251.
- 7 P. Le Perchec, R. Malik, *Les molécules de la beauté, de l'hygiène et de la protection*, Tours, CNRS edn Nathan, 1994.
- 8 M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Hoboken, John Wiley & Sons, 3ème edn, 2004.
- 9 K. Kosswig, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry : surfactants*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- 10 C. H. Rodriguez, L. H. Lowery, J. F. Scamehorn and J. H. Harwell, *J. Surfact. Deterg.*, 2001, **4**, 1-14.
- 11 K. L. Stellner, J. F. Scamehorn, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, 1986, **63**, 566-574.
- 12 <http://www.vidal.fr/substances/893/cetrimide/>, consulté le 18-06-2015.
- 13 C. Ludot, B. Estrine, J. Le Bras, N. Hoffmann, S. Marinkovic, J. Muzart, *Green Chem.*, 2013, **15**, 3027-3030.
- 14 J. T. Davies, E. K. Rideal, *Interfacial Phenomena*, 2nd ed., Academic Press: New York, 1963.
- 15 L. Ho Tan Tai, *Détergents et produits de soins corporels*, Paris, Dunod, 1999.
- 16 J. W. Gibbs, *Trans. Conn. Acad.*, 1878, **3**, 467-482.
- 17 C. Marangoni, *Il Nuovo Cimento* 2, 1871, **5-6**, 239-273.

- 18 E. H. Lucassen-Reynders, A. Cagna, J. Lucassen, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **186**, 2001, 63-72.
- 19 M. J. Rosen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1967, **24**, 279.
- 20 A. Sheludko, *Colloid Chemistry*, Amsterdam, Elsevier, 1966.
- 21 L. Marcou, *Méthodes d'études des agents de surface, dans Galenica-5. Les systèmes dispersés. I. Agents de surface et émulsions*, Paris, F. Puisieux, et M. Seiller, Technique et Documentation, Lavoisier, 1983.
- 22 F. M. Fowkes, *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 98-104.
- 23 C. Z. Draves, R. G. Clarkson, *Am. Dyest. Rep.*, 1931, **20**, 201-209.
- 24 A. Frumkin, *Z. Phys. Chem.*, 1925, **116**, 466.
- 25 B. Szyszkowski, *Z. Phys. Chem.*, 1908, **64**, 385.
- 26 H. B. Klevens, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1953, **30**, 74-80.
- 27 A. Gassama, C. Ernenwein, A. Youssef, M. Agach, E. Riguet, S. Marinkovic, B. Estrine, N. Hoffmann, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1558-1566.
- 28 A. F. Abdel-Magid, K. G. Carson, B. D. Harris, C. A. Maryanoff, R. D. Shah, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 3849-3862.
- 29 A. F. Abdel-Magid, S. J. Mehrman, *Org. Process Res. Dev.*, 2006, **10**, 971-1031.
- 30 V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D. G. Vlachos, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2496-2504
- 31 Y. Xu, *Top. Catal.*, 2012, **55**, 290-299.
- 32 S. Sitthisa, D. E. Resasco, *Catal. Lett.*, 2011, **141**, 784-791.
- 33 Gruenenthal Gmbh, F. Robert, J. Ruth, S. Hans, T.Fritz, G. Olga, K. Rene, S. Helmut, H. Birgitta, *Salts Of Substituted Allophanates And Their Use In Drugs*, WO2006122772 (A1),23-11- 2006.
- 34 S. Wang, V. Vorotnikov, D. G. Vlachos, *Green Chem.*, 2014, **16**, 736-747.
- 35 M. Lj. Mihailovic, R.I. Mamuzic, Lj. Zigic-Mamuzic, Z. Cekovic, *Tetrahedron*, 1967, **23**, 215-226.
- 36 N. Le, A. Byun, Y. Han, K. Lee, H. Kim, *Green and Sustainable Chemistry*, 2015, **5**, 115-127.
- 37 B. C. Ranu, S. Banerjee, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 141
- 38 J. De, K. Legros, B. Crouse, B. D. Daniele, *J. Org Chem.*, 2009, **74**, 6260.

- 39 P. Mukerjee, K. J. Mysels, *Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems*, NSRDS-NBS 36, National Standard Reference Data Systems, NBS 36; NBS: Washington, DC, 1971.
- 40 A. Gassama, C. Ernenwein, N. Hoffmann, *Green Chem.*, 2010, **12**, 859–865.
- 41 A. Gassama, C. Ernenwein, N. Hoffmann, *ChemSusChem*, 2009, **2**, 1130–1137.
- 42 ASTM D2281-10, *Standard Test Method for Evaluation of Wetting Agents by the Skein Test*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.
- 43 C. Ludot, B. Estrine, N. Hoffmann, J. Le Bras, S. Marinkovic, J. Muzart, *Ind. Crops Prod.*, 2014, **58**, 335–339.

Synthèse de dérivés furaniques à partir de biomasse et leur utilisation pour la synthèse de tensioactifs gemini

Résumé

À cause du renforcement des réglementations et de l'évolution de l'opinion publique, les tensioactifs issus de la biomasse sont de plus en plus étudiés. À l'heure actuelle, la diversité structurale de ces composés reste faible et est bien loin de concurrencer les produits issus des ressources fossiles. Pour enrichir les structures disponibles, nous nous sommes intéressés aux composés furaniques, comme le 2,5-diformylfurane (DFF), synthétisés à partir des sucres. Dans cette optique, nous avons tout d'abord généralisé et optimisé une méthode de synthèse originale du DFF. Ce procédé permet de s'affranchir de l'usage des métaux de transition ou des liquides ioniques. Le système utilisé pour convertir des substrats complexes, comme les amidons, repose sur l'action combinée d'acide borique, de bromure de sodium et d'acide formique dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'acide borique joue un rôle majeur dans ce système puisqu'il est impliqué dans les étapes de déconstruction de la biomasse, d'isomérisation des unités glucose en fructose et dans la formation du HMF. Le bromure de sodium dans le DMSO permet l'oxydation sélective en DFF alors que l'acide formique accélère cette étape. Dans ces conditions, nous avons été capables de produire du DFF à une échelle de plusieurs dizaines de grammes avec des rendements de l'ordre de 20%. Après l'optimisation de la synthèse, nous avons également étudié le mécanisme d'oxydation impliqué dans cette transformation. La seconde partie de l'étude a été la transformation du DFF en composés tensioactifs. Au terme d'une synthèse de cinq étapes, nous avons obtenu des produits zwitterioniques originaux avec des rendements d'environ 50%. Ces composés de type *gemini* issus de la transformation des sucres montrent de bonnes propriétés comme des concentrations micellaires critiques très faibles comparables aux autres tensioactifs *gemini* déjà étudiés.

Mots clés : biomasse, 2,5-diformylfurane, acide borique, glucides, *gemini* tensioactifs, diméthylsulfoxyde, oxydation.

Synthesis of furanic compounds from biomass and their use for the synthesis of gemini surfactants

Abstract

Due to stricter regulations and the development of public opinion, surfactants synthesized from biomass are becoming increasingly interesting. However, the structural diversity of these compounds is still too low to compete with the products synthesized from fossil resources. In order to increase the diversity of available structures, we focused on common furanic building blocks, such as 2,5-diformylfuran (DFF), which are synthesized from carbohydrates. Firstly, we optimized a new and innovative synthesis of DFF. This method allowed us to use neither transition metal catalysts nor ionic liquids. The system we used to convert complex substrates, such as starch, relies on boric acid, sodium bromide and formic acid in dimethylsulfoxide (DMSO). Boric acid plays a key role in this system. It is involved in the biomass deconstruction, glucose to fructose isomerization and HMF formation. Sodium bromide in DMSO promotes the oxidation to DFF and formic acid increases the rate of this step. By using this system, we were able to synthesize DFF from glucose at multigram scale with 20% yield. After optimization of the synthesis, we investigated the oxidation mechanism. The second part of this work was focused on the conversion of DFF into new *gemini* surfactants. At the end of a five steps transformation, zwitterionic products were obtained with 50% yield. These *gemini* type compounds show interesting properties such as very low critical micellar concentration which are similar to those measured for already reported *gemini* surfactants.

key words : biomass, 2,5-diformylfuran, boric acid, carbohydrates, *gemini* surfactants, dimethylsulfoxide, oxidation.

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Institut de Chimie Moléculaire de Reims - UFR Sciences Exactes et Naturelles, UMR CNRS 7312 Case postale 44 - BP 1039, 51687 Reims Cedex 2