N° d'ordre NNT : 2017LYSE1041

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
Opérée au sein de
L'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale De Chimie
(Chimie, Procédés, Environnement)

Spécialité de doctorat : Chimie
Discipline : Chimie Organique/Polymères

Soutenue à huis clos le 16/03/2017, par :
Victor Maruani

Compréhension des mécanismes mis en jeu dans la chimie des green-binders

---

Devant le jury composé de :

Pr. Allais, Florent	Professeur d' AgroParisTech	Rapporteur
Pr. Cramail, Henri	Professeur de l'Université de Bordeaux	Rapporteur
Dr. Besson, Michèle	Directrice de Recherche au CNRS	Examinatrice
Dr. Savonnet, Marie	Chef de projet à Saint-Gobain Recherche	Examinatrice
Pr. Andrioletti, Bruno	Professeur de l'Université Lyon I	Directeur de thèse
Dr. Framery, Eric	Maitre de conférences de l'Université de Lyon I	Co-directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. le Professeur Frédéric FLEURY**
Président du Conseil Académique	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Didier REVEL
Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe CHEVALIER
Vice-président de la Commission Recherche	M. Fabrice VALLÉE
Directrice Générale des Services	Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur G.RODE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. X. PERROT
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme C. FELIX
Département GEP	Directeur : M. Hassan HAMMOURI
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : M. le Professeur J-C PLENET
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. Y.VANPOULLE
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. le Professeur E.PERRIN
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. le Professeur C. VITON
Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education	Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. N. LEBOISNE

Sommaire

Remerciements

Liste des abréviations

Chapitre I : Introduction générale

Chapitre II : Etude bibliographique par voie hydrothermale du D-glucose en présence d'un activateur acide

I. Quelques rappels sur la chimie des sucres 20
A. Les oses 20
B. Les holosides 24
II. Rappels bibliographiques sur le 5-HMF 30
A. Le 5-HMF : un composé dans le top 10 des composés bio-sourcés 32
B. Principales méthodes de synthèse du 5-HMF 40
C. Réactivité du 5-HMF en conditions hydrothermales 57
III. Conclusions du chapitre II 71

Chapitre III: Méthodologie de la décomposition hydrothermale d'un ose

I. Outils utilisés 75
A. Mode opératoire 75
B. Suivi par RMN 75
C. Caractérisation des 3 phases obtenues 79
II. Etudes cinétiques en présence de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ 85
III. Conclusions du chapitre III 94

Chapitre IV : Compréhension du rôle des WSO et du 5-HMF dans la formation du solide et étude de la chute du pH observée

I. Compréhension du rôle des WSO dans la formation du solide 98
A. Les WSO : synthèse, isolement et caractérisation 98
B. Réactivité des WSO : réservoir à D-glucose ? 102
C. Proposition du mécanisme d'insertion directe des WSO dans le solide 108
D. Conclusions 109
II. Le 5-HMF : un rôle clé dans la formation du solide ? 110
A. Comparaison de la structure des solides issu du D-glucose et issu du 5-HMF 111
B. Observations expérimentales 113
C. Conclusions 114

III. Etude de la perte de 3 unités de pH 115
A. Mécanisme impliqué dans la formation d'ions H^+ dans le milieu 116
B. Quantification de l'insertion d'azote dans le solide 120
IV. Conclusions du chapitre IV 123

Chapitre V : Compréhension du rôle de l'activateur

I. Rôle du pH 127
A. Influence de l'activateur sur la structure du solide obtenu 128
B. Confrontation des études cinétiques $(NH_4)_2SO_4$ *vs* $(NH_4)OAc$ 129
C. Conclusions 137
II. Rôle de l'amine 138
A. Etude de l'influence de l'activateur sur la structure du solide obtenu 139
B. Confrontation des études cinétiques $(NH_4)_2SO_4$ *vs* H_2SO_4 141
C. Confirmation du rôle des ions NH_4^+ avec $Al_2(SO_4)_3$ 143
D. Confirmation du rôle des ions NH_4^+ avec une autre source d'amine 146
E. Conclusions 150
III. Influence de la quantité d'activateur 151
A. Confrontation des études cinétiques réalisées avec 9,5 ; 19 et 38 mol% de $(NH_4)_2SO_4$ 152
B. Conclusions 155
IV. Confirmation sur ligne industrielle des résultats obtenus au laboratoire 156
A. Confirmation de la corrélation RTS = f (masse de solide) 156
B. Confirmation du rôle du pH et de l'amine 157
V. Conclusions du chapitre V 159

Partie expérimentale

I. Caractérisation de la phase solide 171
A. Synthèse du solide en test coupelle à partir de D-glucose ou de saccharose 171
B. Synthèse du solide en tube scellé 171
C. Synthèse du solide en autoclave 172
II. Caractérisation de la phase gaz 172
A. Test à l'eau de chaux 173
B. Chromatographie ionique des ions NH_4^+ 173
C. Chromatographie gazeuse 174

III. Etudes cinétiques 174
A. Etude cinétique menée en tube scellé à 150°C 174
B. Etude cinétique menée en autoclave 178
IV. Rôle des WSO et du 5-HMF et étude sur le pH 178
A. Réactivité des WSO 178
B. Rôle du 5-HMF 181
C. Etude sur le pH 182
V. Rôle du pH, de l'amine et influence de la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite sur la formation du solide 182
A. Rôle du pH sur la formation du solide 182
B. Rôle de l'amine sur la formation du solide 185
C. Influence de la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite 187

Références Bibliographiques

Remerciements

Je souhaite commencer cette page en adressant toute ma gratitude à mon équipe de travail, et plus particulièrement, à Marie SAVONNET, mon encadrante de thèse, à Bruno ANDRIOLETTI, mon directeur de thèse, à Eric FRAMERY, mon co-directeur de thèse et à Serge RATTON, consultant en Chimie Organique du Groupe Saint-Gobain Recherche.

Marie, merci pour ta confiance, tes conseils avertis et ton indispensable soutien. Sans tout cela, ce manuscrit n'aurait sûrement pas vu le jour. Merci aussi pour l'ensemble de tes phrases cultes tellement riches en enseignements. Je ne les oublierai pas, promis !

Bruno et Eric, merci pour votre disponibilité, pour les moyens financiers que vous avez mis à ma disposition pour mener à bien mes objectifs. Sans tout cela, les résultats n'auraient pas été au rendez-vous. Merci également pour la grande autonomie que vous m'avez accordée. Elle a été très formatrice en vue de mon insertion professionnelle à venir.

Serge, merci pour ta compétence, ton accessibilité ainsi que la qualité de nos échanges. J'ai eu la chance et le plaisir de travailler à tes côtés durant ces trois dernières années.

Je tiens également à remercier mon stagiaire Valentin GOUGET pour son beau travail sur la réactivité des WSO.

Merci à Saint-Gobain Recherche et ISOVER pour m'avoir donné l'opportunité de porter ce projet durant ces trois années. Merci également pour l'avoir financé ainsi que pour la confiance témoignée tout au long de cette thèse. Merci donc à Boris JAFFRENNOU et Morgane PETIT, Hélène LANNIBOIS-DREAN, Mathieu JOANICOT et François CREUZET, Bernadette CHARLEUX et Jean-Baptiste DENIS et enfin, Edouard OBERT et Guillaume PAILLARD. Je n'oublie pas non plus Maxime CHESTIER et Justine SOLIER ainsi que Mickaël DELMEE, Sébastien COLIN et Rachel LEMOINE.

Un grand merci également à Florent ALLAIS, Henri CRAMAIL et Michèle BESSON pour avoir accepté d'évaluer mon travail et de participer à mon jury de thèse.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à tous les responsables analytiques qui ont toujours su me consacrer du temps, malgré leurs emplois du temps chargés, afin que les objectifs trimestriels soient atteints. Je pense donc à Anne BAUDOUIN, responsable de la RMN liquide, Chantal LORENTZ, responsable de la RMN solide et Marcel SOUSTELLE, Responsable des analyses élémentaires.

Je ne saurais oublier Pierre-Yves DUGAS, responsable de la lyophilisation. Pierre-Yves, un immense merci pour la confiance que tu m'as accordée lorsque tu m'as permis d'utiliser le lyophilisateur de façon autonome jusqu'à quinze fois par semaine ! Sans cette aide, mes études cinétiques n'auraient pas pu voir le jour ! Je n'oublierai jamais plus la méthode permettant de changer les joints des pompes à palette !

Une thèse c'est, comme tout le monde le sait, beaucoup de travail mais aussi une multitude de moments inoubliables avec des collègues inoubliables ! Merci donc à toi Laurent Copey alias « Dr LLK » pour ta disponibilité, ta gentillesse et surtout ta compétence. Tu as été un exemple à suivre lors de mon arrivée au laboratoire! Merci également à toi Charles Guérin alias « Charlux » pour tous les cours que tu m'as donnés sur la vie bovine depuis la naissance jusqu'à l'abattoir et pour chacun de tes chaussons au saumon si goûteux ! Un grand merci à toi William Vasseur alias « Willy Willy » pour toutes nos discussions enrichissantes. Je te souhaite toute la réussite que tu mérites dans le monde de thésard CIFRE auquel tu appartiens désormais ! Bon courage également pour les tâches quotidiennes du laboratoire ! C'est toi qui tiens la « maison » à présent ! Je ne saurais oublier les deux doctorants du LCO2 Yoann PASCAL et Nicolas DUSSART alias « le chevelu » et « le chauve ». Merci à vous deux pour votre bonne humeur, tous les cafés préparés (mais non bus) et surtout pour l'ambiance que vous avez mise au laboratoire dès votre arrivée! Une spéciale dédicace pour toi, Nicolas, pour les cours de sport tellement « pro » que nous avons partagés au Parc de la tête d'or !

Merci aussi à Arnaud COMTE, Alexis PRIETO, Mélissa DUMARTIN, Dorine BELMESSIERI et tous les autres pour tous nos nombreux échanges et discussions !

Merci également à Catherine GOUX-HENRY et Ludivine JEAN-GERARD pour votre disponibilité au laboratoire.

Je n'oublie pas non plus Pierre SALOMON, Marion CHENAL, Sylvie LACHAUME et bien d'autres de Saint-Gobain Recherche. Merci à vous tous pour votre accueil si chaleureux et votre hospitalité durant mes venues à Aubervilliers.

Une thèse c'est aussi une alternance de moments de réussite et de moments difficiles à surmonter pendant lesquels l'horizon peut s'assombrir fortement. Mais comme le dit un dicton, « derrière les nuages se cachent toujours le soleil ». Merci donc à mon soleil, Raphaëlle KIEFFER, qui a œuvré à éclaircir mon horizon quotidiennement pendant ces trois années. En plus d'être ma meilleure amie et mon aimante, tu es ma confidente, celle en qui j'ai une confiance aveugle! S'il y avait une personne à retenir de ma thèse, ce serait toi ! Merci donc pour ton soutien indispensable, tes conseils avertis ainsi que pour tous les moments de très grande complicité que nous avons eus quotidiennement ! Cette thèse aurait été bien différente si tu n'avais pas été là !

Cette thèse, c'est donc un peu la tienne ! J'admire ton intelligence insouciante ainsi que ton côté enfantin qui me fait tant rire! Ne laisses donc jamais personne te les retirer.

Merci également à ma maman et à Jean-Michel. Même si ce merci ne suffit pas pour vous dire à quel point ma reconnaissance envers vous deux est grande ! Vous êtes un véritable tronc sur lequel mon équilibre quotidien repose ! Merci donc pour tous vos conseils tellement précieux, votre aide indispensable et tous ces moments privilégiés que nous avons partagés à chacun de nos déjeuners au restaurant !

Je ne saurais également oublier Isaac et Danielle. Plus qu'un oncle et une tante, vous êtes deux personnes que j'apprécie tout particulièrement. Merci à vous deux pour m'avoir ouvert votre maison montpelliéraine si souvent avec une hospitalité toujours aussi parfaite ! Merci aussi à toi mon oncle pour tes cours de chimie de réadaptation post-maladie. Ce que j'ai de meilleur en moi en chimie vient de toi ! Pépé Abraham, peut, de là où il se trouve être fier de toi ! Merci à toi Danielle pour tous tes bons plats du vendredi soir, et pour toutes nos discussions devant Köh Lanta avec Patrick !

Enfin, un grand merci à toi papa ! A chacun de mes moments difficiles, tu as été la personne indispensable qui savait trouver les mots pour que je continue à avancer ! Tu me l'as encore prouvé durant les trois années qui viennent de s'écouler !! Merci donc à toi pour ça ! Merci également pour ton aide en 2008 ! Sans cette dernière, je n'y serai très certainement pas arrivé et donc, je n'en serai pas là aujourd'hui !

Une dédicace spéciale pour mon frère Mickaël et mon cousin Yann ! Merci à vous deux pour vos conseils à distances tellement précieux. Merci aussi pour tous nos moments de complicité passés ! Je ne pourrai plus regarder un « Retour vers le futur » sans penser à vous deux !

Merci également à toute ma famille, et plus particulièrement à mes tantes Betty, Mazal, Christiane et Yaël ainsi qu'à mes cousins Yohann, Dan et Avi pour leur présence à ma soutenance de thèse. Erick, soit remercié également.

Enfin, un petit clin d'œil à Joëlle LABADIE et Mélanie FIGAREDE pour votre soutien si important entre 2008 et 2012.

Merci également à Alexis, Fanny, Amélie, Mickaël, Alexandre, Marie-Charlotte et tous les autres, et ils sont si nombreux, pour toute notre complicité et pour tout le soutien apporté!

Je clôturerai cette page en ayant une pensée toute particulière pour mes grands-parents : Abraham et Alice CHEKROUNE ainsi que Victor et Rachel MARUANI. Ce manuscrit leur est dédié !

Liste des abréviations

AcOEt = Acétate d'éthyle

AE = Analyse Elémentaire

AF = Acide Formique

AL = Acide Lévulinique

$Al_2(SO_4)_3$ = Sulfate d'Aluminium

APTS = Acide *Para*-ToluèneSulfonique

$B(OH)_3$ = Acide Borique

CMR = Cancérigène Mutagène Reprotoxique

COSY = COrrelation SpectroscopY

CO = Monoxyde de Carbone

CO_2 = Dioxyde de Carbone

COV = Composé Organique Volatil

CP-MAS = Cross Polymerization – Magic Angle Spinning

$CrCl_3$ = Chlorure de Chrome III

DA = Additif Diels-Alder

DHB = Acide-2,5-DiHydroxyBenzoïque

DHH = 2,5-Dioxo-6-HydroxyHexanal

DMA = *N,N*-DiMéthylAcétamide

DMF = DiMéthylFormamide

DMFU = DiMéthylFUrane

DMSO = DiMéthylSulfOxyde

DOE = Department Of Energy

Eq = Equivalent

ES = Extrait Sec

FDCA = Acide Furane Di-Carboxylique

GC = Chromatographie Gazeuse

GPC = Chromatographie en Phase Gazeuse

GVL = γ-ValéroLactone

HCl = Acide Chlorhydrique

HMBC = Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HMDA = HexaMéthylèneDiAmine

HPLC = High Performance Liquid Chromatography

HSQC = Heteronuclear Single Quantum Coherence Spectroscopy

H_2O = Eau

H_3PO_4 = Acide Phosphorique

H_2SO_4 = Acide Sulfurique

IR = Infra-Rouge

IRCELYON = Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry

LC-MS = Liquid Chromatography - Mass Spectrometry

LGPC = Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques

MALDI-TOF = Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight

MeTHF = MethylTétraHydroFurane

MIBK = MethylIsoButylKetone

NaOH = Hydroxyde de Sodium

NH_3 = Ammoniac

$NH_4H_2PO_4$ = Phosphate d'Ammonium monobasique

$NH_4(OAc)$ = Acétate d'Ammonium

$(NH_4)_2SO_4$ = Sulfate d'Ammonium

PAF = Perte Au Feu

PDL = 1,4-Pentanediol

PH = Produit Hydrosoluble

RE = Reprise en Epaisseur

RMN = Résonance Magnétique Nucléaire

RTS = Ring Tensile Strength

RON = Research Octane Number

SAR = Sucre Auto-Réticulant

SO_x = Oxyde de Soufre

T.A. = Température Ambiante

TEPA = TetraEthylPentaAmine

WSO = Water Soluble Oligomers

$Yb(OTf)_3$ = Triflate d'Ytterbium

5-HMF = 5-HydroxyMethylFurfural

Chapitre I :

Introduction générale

La laine de verre est un matériau largement utilisé par le grand public pour l'isolation acoustique et thermique des habitations. Ce matériau permet de réduire les dépenses énergétiques et participe, donc, à la réduction des émissions de gaz à effet de serre. Or, cette réduction constitue un enjeu majeur du 21ème siècle. C'est pourquoi, de nombreux industriels travaillent à améliorer les performances de ce matériau. Afin de comprendre pourquoi les industriels travaillent sur ce dernier, il est nécessaire de revenir à la définition de la laine de verre et notamment à sa composition. Une laine de verre est constituée de 95% de fibres de verre et de 5% d'un liant (Figure 1).

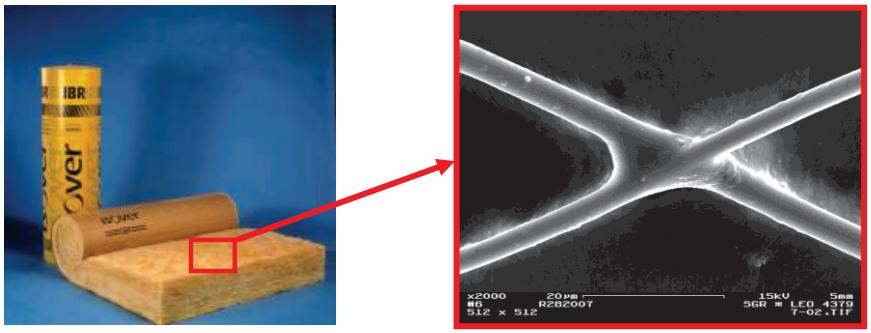


Figure 1 : Schéma d'une laine de verre

Industriellement, elle est obtenue selon deux procédés : **REX** ou **TEL** (annexe 1). Le premier consiste en la projection[1], à très haute température, d'un liant sur **des fibres de roche** tandis que le deuxième consiste en la projection[1], à très haute température, d'un liant sur **des fibres de verre**. Le panneau de laine de verre final est ensuite obtenu après cuisson du lit composé de fibres et du liant dans une étuve à 215°C pendant plusieurs minutes pendant laquelle s'opère une polymérisation.

Bien que le liant soit utilisé en quantité très faible dans la formulation du matériau, il est responsable de l'obtention de bonnes propriétés mécaniques[2] en assurant, notamment, l'intégrité structurelle du panneau de laine de verre. Il constitue donc un élément très important dans la constitution du matériau. C'est pourquoi, il est actuellement le siège de nombreux projets de recherche.

Pour préparer ces liants, une résine et des additifs (huile, silicone et silane) sont utilisés. Concernant la résine, il en existe de multiples. Pourtant, depuis environ une cinquantaine d'années, celles qui sont majoritairement utilisées pour la préparation de liants pour la fabrication de la laine de verre sont de type formo-phénolique. Elles sont obtenues, comme leur nom l'indique, en mélangeant deux composés chimiques, le formaldéhyde et le phénol (Schéma 1).

[1] La quantité visée de liant projetée sur les fibres de verre est de l'ordre de 5% et est indiquée par la perte au feu (PAF)

[2] Les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre sont indiquées par différentes valeurs obtenues après différents tests normalisés (la résistance à la traction (Ring Tensile Strenght (RTS)), la reprise en épaisseur (RE) et le test de la flèche)

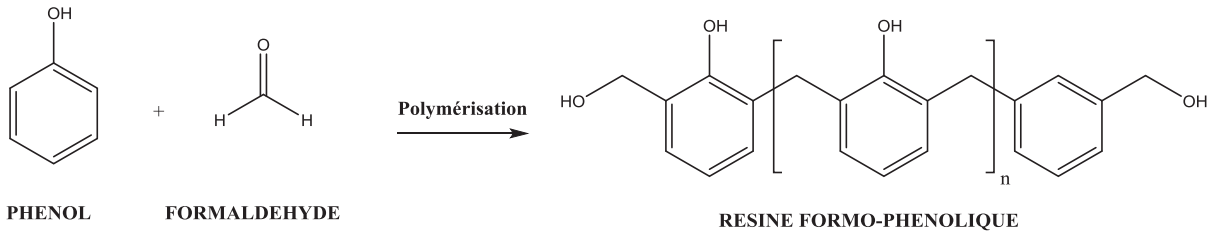


Schéma 1 : Synthèse de la résine formo-phénolique

Bien que les propriétés mécaniques obtenues avec cette résine soient très bonnes, de nouvelles résines ont dû être développées. En effet, le formaldéhyde est un composé organique volatil (COV) classé Cancérigène-Mutagène-Reprotoxique (CMR) (https://www.anses.fr/fr/lexique/formald%C3%A9hyde) et est donc un polluant notoire de l'air intérieur. Les développements visant à éliminer ce composé sont nombreux et reposent sur la formation de nouvelles résines obtenues à partir de composés bio-sourcés non toxiques. Nous nous proposons d'en énumérer deux d'entre elles développées chez Saint Gobain.

La première est basée sur une chimie d'estérification, en milieu aqueux et à haute température, entre le D-glucose et l'acide citrique et permet l'obtention d'une résine appelée Green Binder 1 (GB1) (Schéma 2).

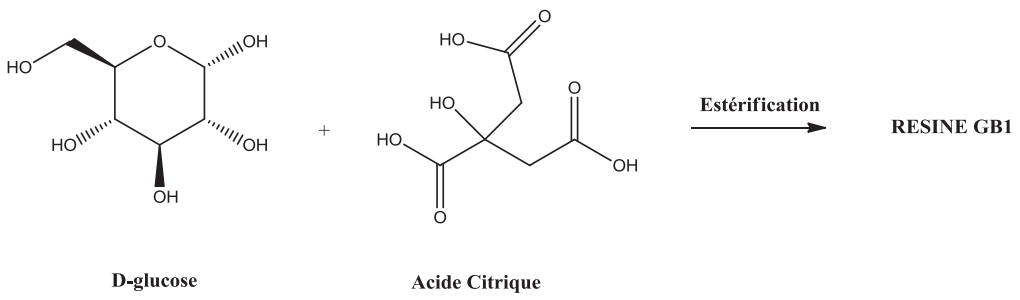


Schéma 2 : Synthèse de la résine GB1

Malheureusement, le pH trop acide (inférieur à 4-5) engendré par l'utilisation de l'acide citrique altère rapidement certaines fibres minérales. Il a donc été nécessaire de rechercher une solution pour corriger ce problème. Ainsi, une deuxième étude a été lancée et a permis de retenir une nouvelle chimie, cette fois pH-compatible, basée sur l'utilisation de « Sucres Auto-Réticulants » (SAR). Cette chimie repose sur la déshydratation en milieux aqueux et à haute température d'un sucre non réducteur, le saccharose mis en présence d'un activateur acide, le sulfate d'ammonium (Schéma 3).

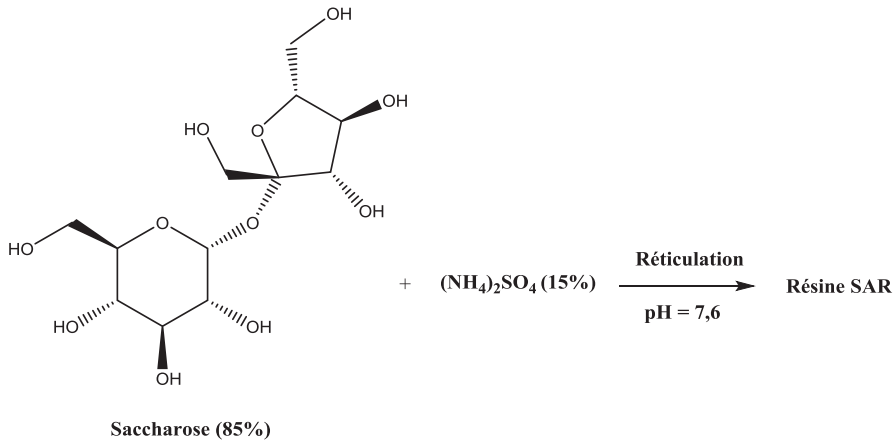


Schéma 3 : Synthèse de la résine SAR

Bien que les propriétés mécaniques obtenues avec cette résine soient intéressantes, elles ne sont pas suffisantes. En conséquence, différents additifs ont été testés afin d'augmenter ces propriétés (RTS, RE et résistance au vieillissement). Ainsi, le choix s'est porté sur un additif de synthèse appelé « Diels-Alder » (DA). Ce réactif est issu de la réaction entre l'anhydride maléique et une penta-amine, la TétraEthylPentaAmine (TEPA) et permet, lorsqu'il est ajouté à la formulation SAR, d'obtenir une résine dite GB2 (Schéma 4).

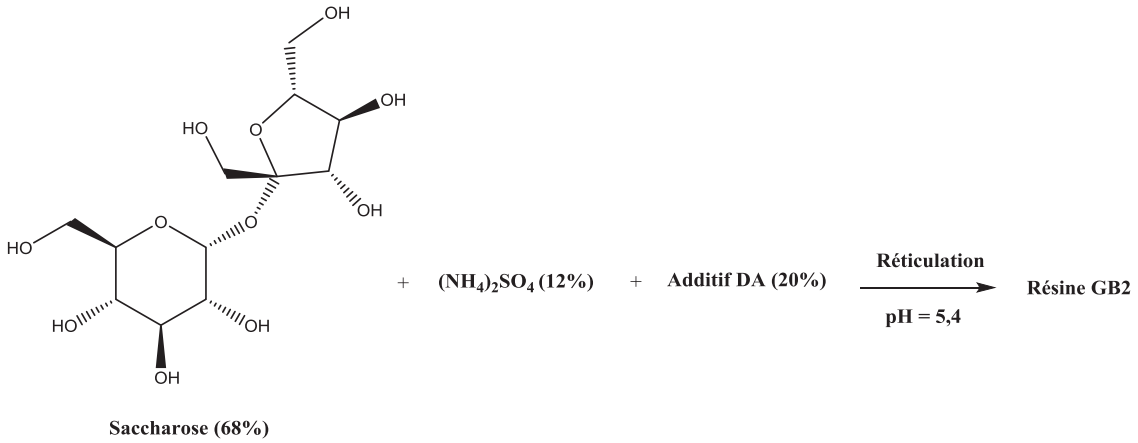


Schéma 4 : Synthèse de la résine GB2

En plus de rester pH-compatible, cette dernière permet non seulement d'augmenter de 20% les performances de la laine de verre obtenue avec la résine SAR mais également d'atteindre les mêmes performances que celles obtenues avec la résine formo-phénolique.

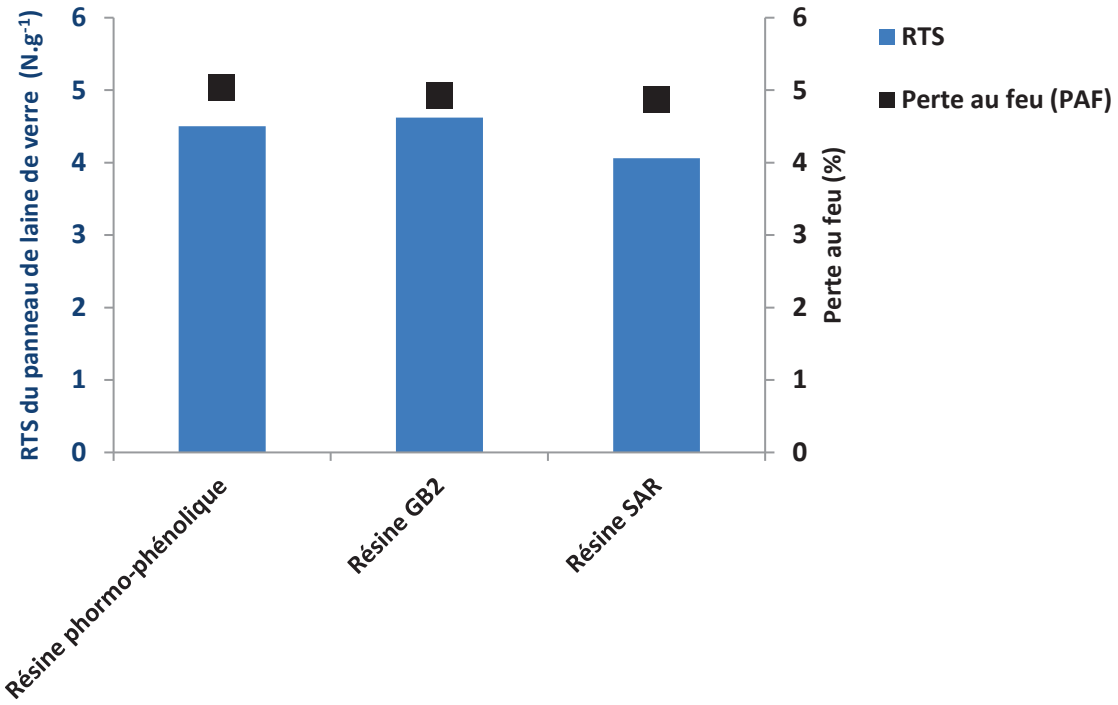


Figure 2 : Propriétés mécaniques de panneaux de laine de verre obtenus avec différentes résines

Un projet de recherche (cette thèse) a été lancé afin d'accéder à une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la formation de la résine GB2 dans le but d'optimiser ses performances. Pour parvenir à cet objectif, nous avons choisi de simplifier le système GB2 (système SAR + additif DA) en faisant l'hypothèse que la première étape ayant lieu dans la formation de la résine GB2 est la formation de la résine SAR, c'est-à-dire la déshydratation en milieu aqueux du saccharose en présence de $(NH_4)_2SO_4$. Nous avons donc étudié, dans un premier temps, les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la formation de la résine SAR. Dans un second temps, cette étude a été utilisée au sein des équipes de Saint-Gobain Recherche pour déterminer le mécanisme d'action de l'additif DA dans la formation de la résine GB2 et, *in fine*, l'ensemble des mécanismes mis en jeu dans la formation de cette dernière.

Ainsi, nous nous intéresserons, dans la suite de ce manuscrit, à la détermination des mécanismes mis en jeu dans la formation de la résine SAR. L'architecture du document sera présentée comme suit : tout d'abord, nous présenterons une étude bibliographique portant sur la polymérisation par voie hydrothermale du D-glucose en présence d'un activateur acide. Cette étude permettra finalement de

proposer un schéma de filiation pour la formation des humines, un solide obtenu par déshydratation de monosaccharides (D-glucose ou D-fructose par exemple) ou de polysaccharides (saccharose ou cellulose par exemple). Ensuite, nous présenterons l'ensemble des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour la détermination des mécanismes mis en jeu dans la formation de la résine SAR. Pour cela, nous présenterons en premier lieu, la méthodologie que nous avons appliquée pour la décomposition hydrothermale d'un ose. Puis, nous expliciterons d'une part le rôle dans la formation de la résine SAR de deux composés, le premier de structure inconnue, les « Water Soluble Oligomers » (WSO), le deuxième, de structure bien connue, le 5-Hydroxyméthylfurfural (5-HMF) et, d'autre part, le responsable de la chute du pH de la phase liquide observée. Enfin, nous étudierons et proposerons une explication pour les différents phénomènes impliqués dans le mode d'action de l'activateur acide permettant la formation de la résine SAR.

Chapitre II :

Etude bibliographique de la polymérisation par voie hydrothermale du D-glucose en présence d'un activateur

I. Quelques rappels sur la chimie des sucres

Les glucides (ou hydrates de carbone) sont des molécules organiques ayant pour formule brute $C_n(H_2O)_n$ comportant une chaîne carbonée sur laquelle sont branchés un carbonyle (aldéhyde ou cétone) ainsi qu'une ou plusieurs fonctions hydroxylées.

Il existe deux catégories de glucides : les oses et les osides. Les oses sont des sucres simples (ou monosaccharides) comportant de 3 à 7 atomes de carbone sur les chaines carbonées. Concernant les osides, il en existe deux sortes : les holosides et les hétérosides. Les holosides sont des polymères de sucres composés **exclusivement** d'unités osidiques tandis que les hétérosides sont eux, des polymères mixtes composés d'unités osidiques **et** non osidiques. Nous n'étudierons dans la suite de ce chapitre que les oses et les holosides.

A. Les oses

1. Nomenclature

Tout d'abord, notons que les notions élémentaires rappelées dans ce qui suit sont tirées de deux livres aux éditions Wiley and Sons.[1,2]

La nomenclature d'un ose est établie de la façon suivante. Il s'agit de compter, d'abord, le nombre de carbones de la chaine hydrocarbonée puis, de regarder la nature du groupement carbonyle présent au sein de cette dernière. Si cette chaîne présente un aldéhyde, on parlera d'aldose et on utilisera le préfixe *aldo*, tandis que si cette chaîne contient une cétone, on parlera de cétose et on utilisera le préfixe *céto.* Pour illustrer, voici ci-dessous l'exemple de deux oses à 5 atomes de carbone.

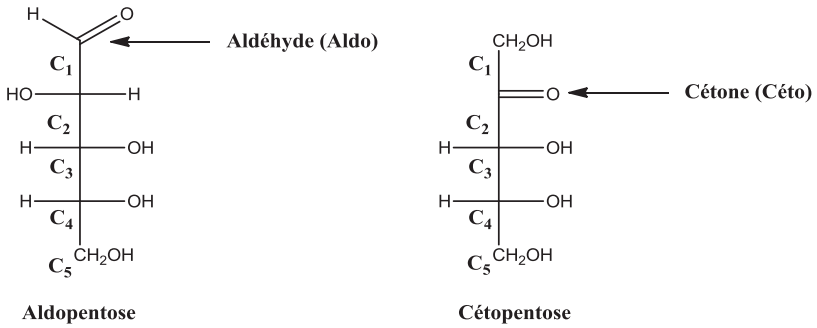


Figure 3: Exemples de nomenclature pour deux oses à 5 atomes de carbone

2. Représentations spatiales

Comme vu précédemment, un ose est une molécule qui comporte un groupement carbonyle et plusieurs groupements hydroxyles. Il peut donc cycliser en formant une fonction hémiacétal.

Par convention le carbone portant cet hémiacétal sera appelé carbone anomère.

Un hémiacétal résulte de l'attaque nucléophile d'une fonction hydroxyle sur un carbonyle électrophile d'aldéhyde ou de cétone. Cette fonction est en équilibre avec la forme alcool/aldéhyde ou alcool/cétone. Ce phénomène s'applique aux oses. Nous pouvons en déduire l'existence d'un équilibre forme cyclique/acyclique comme le montre le schéma ci-dessous représentant les formes cycliques et acycliques du D-glucose (Schéma 5).

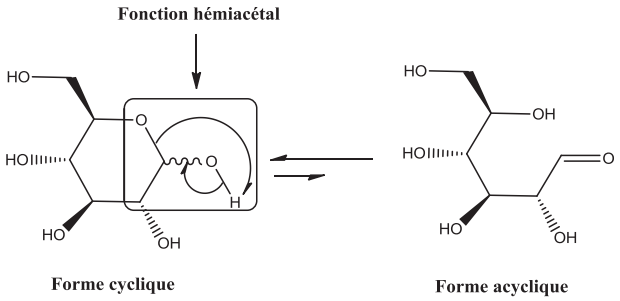


Schéma 5: Equilibre forme cyclique/acyclique du D-glucose

a) Formation des formes furanose et pyranose

Le D-glucose est un sucre à 6 carbones et existe sous forme furanose et pyranose. Sa représentation de Fisher est rappelée ci-dessous.

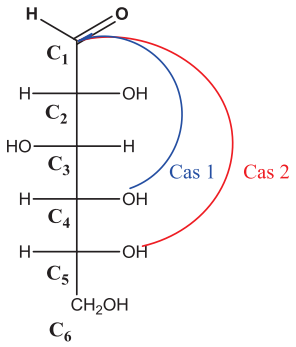


Figure 4: Projection de Fisher du D-glucose

Pour expliquer ces deux formes, considérons les deux cas suivants :

Tout d'abord, considérons l'hémiacétal résultant de l'attaque de l'atome d'oxygène porté par **le carbone C_4,** sur l'atome de **carbone C_1** portant la fonction aldéhyde (cas 1). Dans ce premier cas, nous formons un cycle à 5 chainons appelé forme **FURANOSE.** On parle alors du D-glucofuranose (Schéma 6).

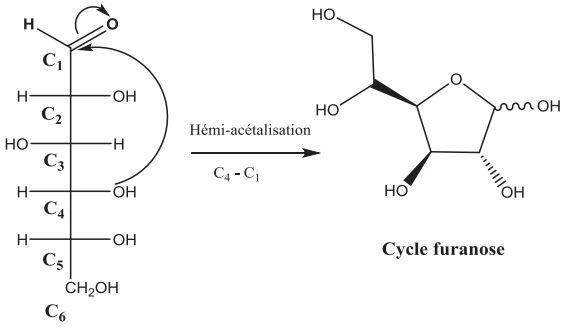


Schéma 6: Formation du cycle D-glucofuranose

Puis, considérons l'hémiacétal résultant de l'attaque de l'atome d'oxygène porté par **le carbone C_5**, sur l'atome de **carbone C_1** portant la fonction aldéhyde (cas 2). Dans ce deuxième cas, nous formons un cycle à 6 chainons appelé forme **PYRANOSE.** On parle alors du D-glucopyranose (Schéma 7).

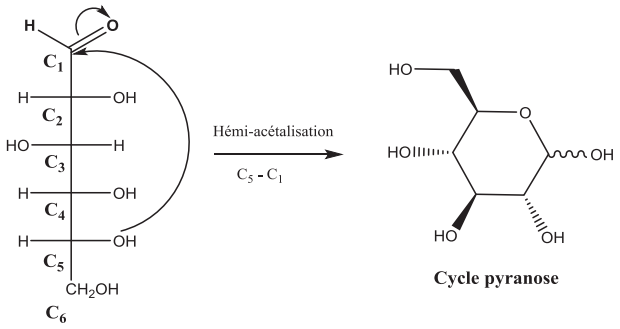


Schéma 7: Formation du D-glucopyranose

Revenons à présent sur la formation du cycle, plus particulièrement sur la formation de la fonction « hémiacétal ». Intéressons-nous à l'attaque du groupement hydroxyle sur la fonction aldéhyde pour former la liaison oxygène-carbone. Cette attaque peut se faire des deux côtés du plan du carbonyle et induit donc l'obtention de deux énantiomères, appelés anomères **α** et **β :**

- ✓ Si le **OH** porté par le **carbone anomère** et le CH_2OH terminal sont anti-coplanaires, on parle alors de **l'anomère α.**
- ✓ Si le **OH** porté par le **carbone anomère** est dans le même plan que le CH_2OH terminal, on parle alors de **l'anomère β.**

Le passage de la forme α à la forme β est possible par ouverture/fermeture de la fonction hémiacétal. Ce phénomène est appelé **la MUTAROTATION** (Schéma 8).

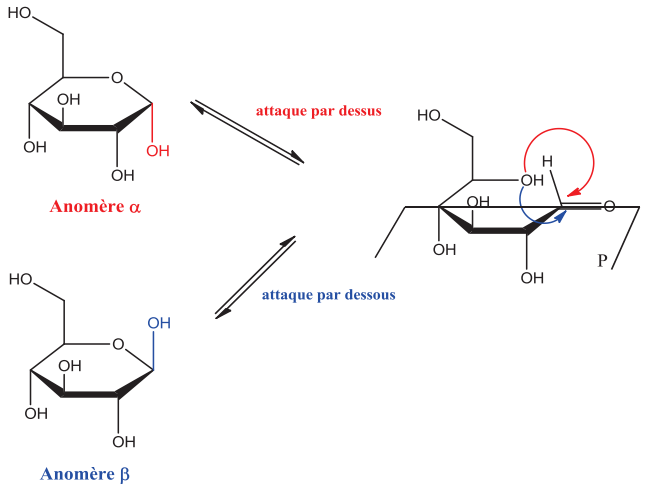


Schéma 8: Représentation des anomères α et β du D-glucopyranose

b) Représentation en conformation chaise

Comme pour la représentation des cycles hydrocarbonés à 6 chainons en chimie organique de type cyclohexane, un cycle pyranose pourra également être représenté en conformation chaise. Cette dernière sera favorisée et d'autant plus stable que les interactions 1,3 diaxiales seront faibles.

Cette propriété explique pourquoi l'équilibre existant en solution aqueuse entre les deux formes anomères α et β du D-glucopyranose est en faveur de la forme β. En effet, dans la forme β, le groupement hydroxyle porté par le carbone anomère est en position équatoriale tandis que dans la forme α, ce même groupement est en position axiale. La forme β présente donc moins d'interactions 1,3 diaxiales que la forme α et sera donc plus stable (Schéma 9).

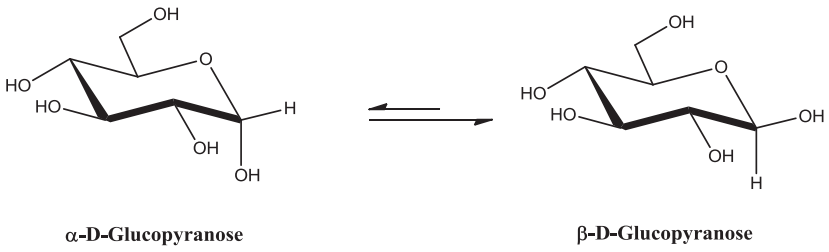


Schéma 9: Représentation chaise des formes α et β du D-Glucopyranose

3. Propriétés réductrices des sucres

Comme nous venons de le voir, un sucre co-existe sous forme cyclique et acyclique. Nous avons également vu que cette propriété était due à la présence d'une fonction hémiacétal.

La propriété réductrice d'un sucre est due à la présence de cet aldéhyde. En effet, si cet aldéhyde est libre, alors le sucre est dit réducteur tandis que si la fonction aldéhyde est protégée sous forme hémiacétal, le sucre en question est dit non réducteur.

B. Les holosides

1. Les oligosides

a) Définition et stabilité de la liaison osidique

Les oligosides sont des oligomères d'oses dont le nombre de motifs est compris entre **2** et **10.** Les oses sont reliés par une liaison de type acétale dite osidique ou glycosidique. Pour se former, cette liaison engage le groupement hydroxyle hémiacétalique porté par le premier ose et principalement (Schéma 10) :

- ✓ le groupement hydroxyle porté par l'atome de carbone 4 ou 6 du second ose donnant une liaison **1-4** ou **1-6**, respectivement.
- ✓ le groupement hydroxyle porté par le carbone 1 du second ose donnant une liaison **1-1**.

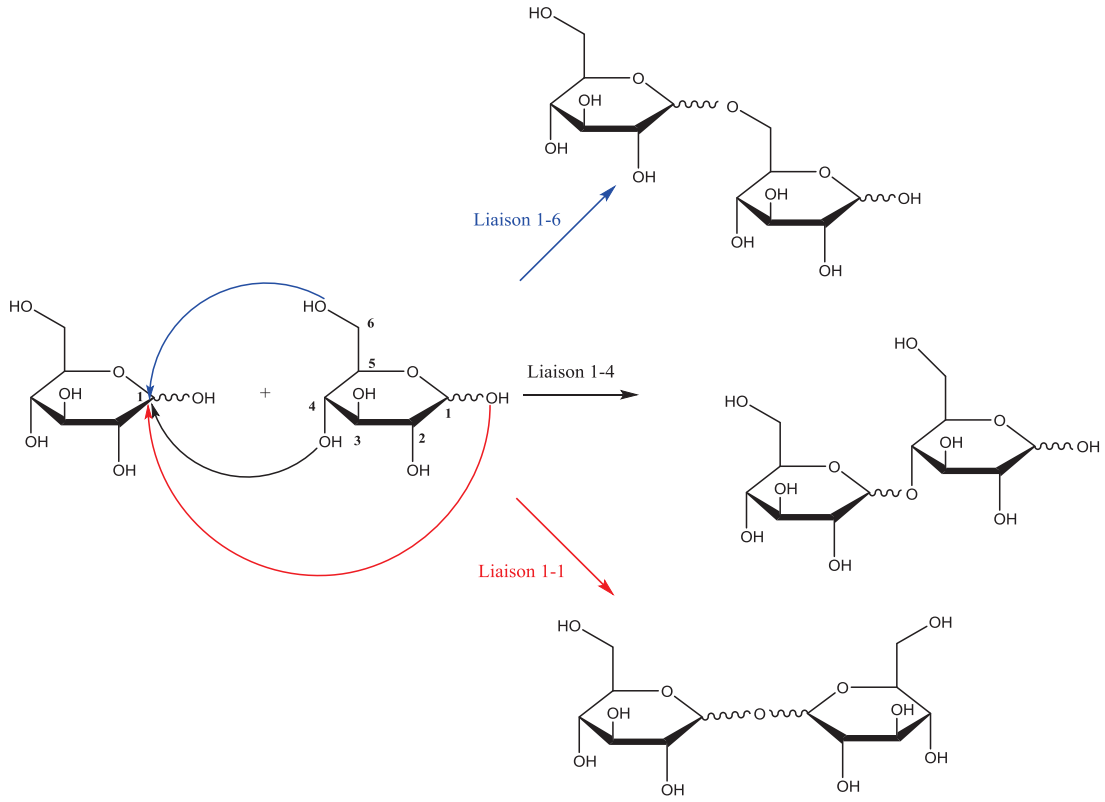


Schéma 10 : Représentation des principaux types de liaison osidique

Dans les deux premiers cas, le diholoside obtenu sera **réducteur** tandis que dans le troisième cas, le diholoside obtenu sera **non réducteur**.

La liaison osidique est **stable** en milieu **neutre et basique** et est **rompue** en **milieu acide**. En effet, en présence de protons ou en présence d'un acide de Lewis, en milieu aqueux, l'oxygène, engagé dans la liaison osidique, se protone (cas de la présence d'ions H^+) ou chélate l'acide de Lewis (AL). Ce phénomène augmentant l'électrophilie du carbone situé en position α de cet oxygène, une molécule d'eau peut attaquer ce carbone libérant ainsi les deux motifs d'oses par lyse de la liaison osidique (Schéma 11).

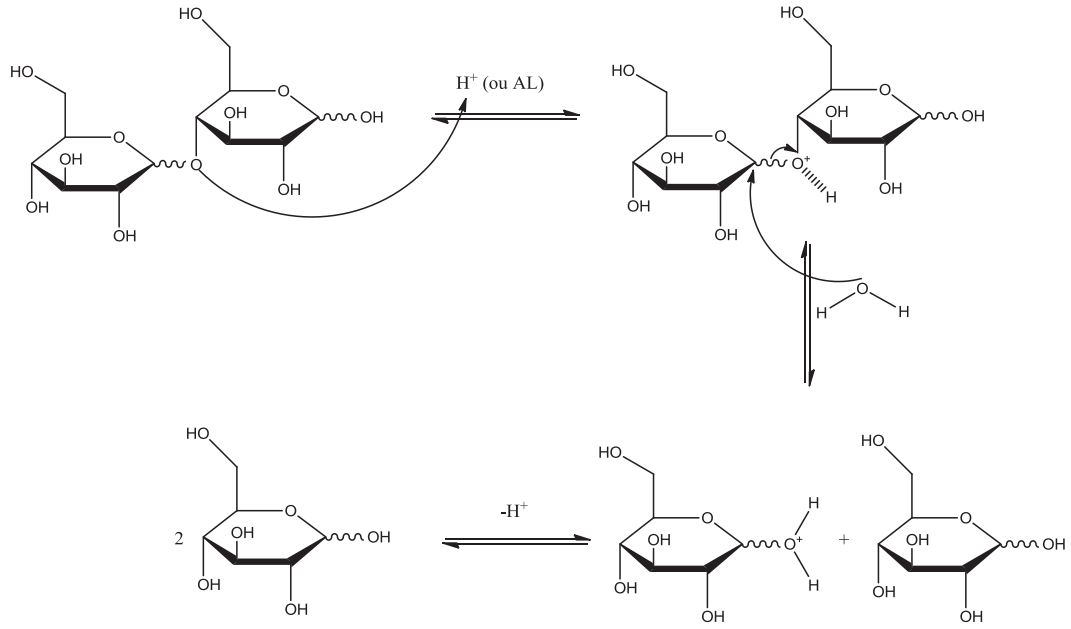


Schéma 11: Proposition de mécanisme pour la rupture de la liaison osidique en milieu acide

b) Le saccharose

Le saccharose est un diholoside non réducteur de formule $C_{12}H_{22}O_{11}$ comportant une unité D-glucose et une unité D-fructose reliées par une liaison osidique α-(1,2)-β. Son nom générique est α-D glucopyranosyl-(1 2)-β-D-fructofuranosyle. (Figure 5).

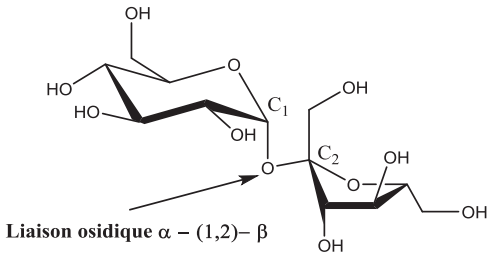


Figure 5: Structure de l' α-D-glucopyranosyle-(1 2)-β-D-fructofuranosyle (saccharose)

En milieu acide et/ou en présence d'enzyme spécifique (la saccharase invertase), il s'hydrolyse en D-glucose et en D-fructose(Schéma 12)[3].

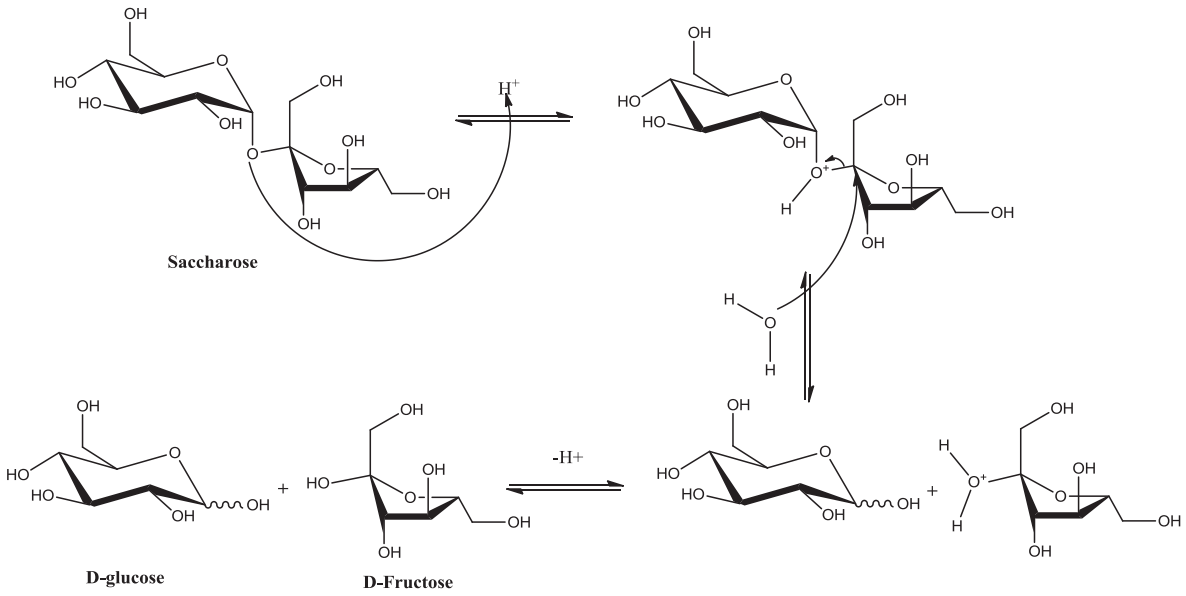


Schéma 12: Hydrolyse du saccharose en milieu acide

2. Les polyosides

Les polyosides sont des polymères d'oses dont le nombre de motifs est supérieur à **10** unités**.** De façon analogue aux oligosides**,** chaque ose est relié par une liaison de type éther. Les polyosides sont très présents sur Terre aussi bien dans le règne animal (glycogène, etc) que végétal (ex : cellulose, amidon, etc). Ces composés sont des réserves à D-glucose, carburant nécessaire à la photosynthèse pour les végétaux et à la production d'ATP pour les animaux. Egalement, certains d'entre eux, comme l'amidon et la cellulose, sont des matières premières intéressantes pour la synthèse de composés possédant des applications industrielles. Nous nous proposons donc de les étudier plus particulièrement dans la suite de cette partie.

a) L'amidon

L'amidon est un polymères de deux polyosides, l'amylose et l'amylopectine,[4,5] dont le monomère constitutif est exclusivement le D-glucopyranose. La différence entre ces deux polysaccharides réside en la nature de la liaison osidique. L'amylose est constitué d'un enchainement de D-glucopyranoses liés entre eux par une liaison osidique α 1-4 exclusivement tandis que l'amylopectine est constituée d'un enchainement de D-glucopyranoses liés entre eux par une liaison α 1-4 et une liaison α 1-6, comme le montre la figure ci-après :

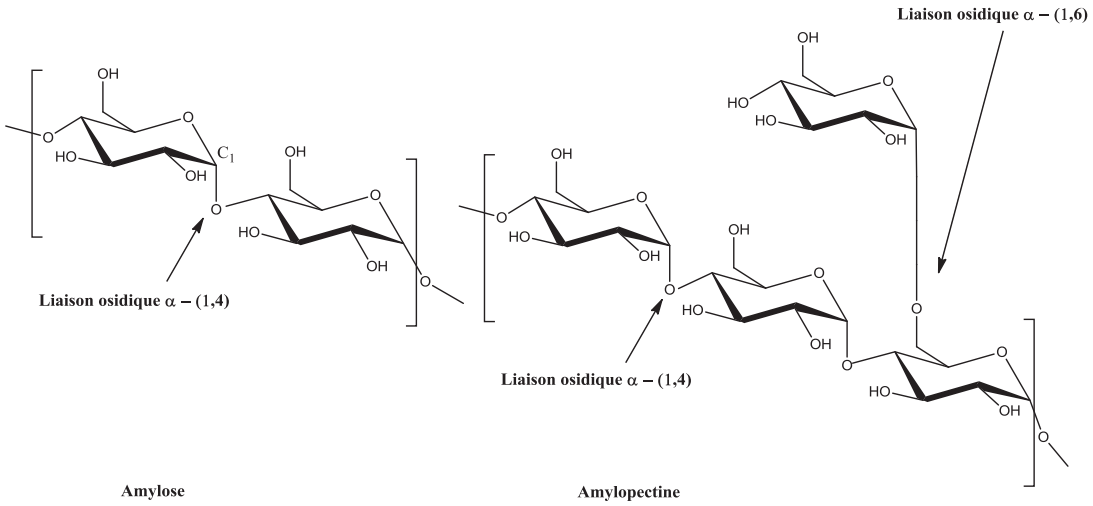


Figure 6 : Structure de l'amylose et de l'amylopectine

L'amidon est, à l'état naturel, un carburant de réserve présent dans de nombreux végétaux comme par exemple dans le maïs, la betterave ou encore la pomme de terre.

Sa production annuelle est estimée à 66 millions de tonnes.[5] Cette production est principalement assurée par les Etats-Unis et le Brésil. Cette production doit non seulement couvrir les besoins alimentaires mais également les besoins pour les autres industries et notamment celles visant à la production de bio-éthanol. Cette dernière représentait une production de 51 Milliards de litres pour l'année 2006 et est estimée à 120 milliards de litres pour l'année 2025.[6] Cette production de bio-éthanol est utilisée à 73% dans le domaine des bio-carburants, 17% pour la chimie alimentaire et seulement 10% pour le domaine industriel (solvant, réactifs etc).[6]

L'amidon reste, avec les sucres simples, la matière première de référence pour la synthèse du bio-éthanol.[6] Pour produire cette molécule, un procédé industriel a été mis au point. Ce dernier comporte deux étapes. La première étape consiste en l'obtention de D-glucose. Pour cela, l'amidon est hydrolysé à l'aide d'enzymes spécifiques (l'α-amylase pour la liaison α (1-4) et la gluco-amylase pour la liaison α (1-6). C'est l'étape de **saccharification.**

La deuxième étape consiste en la formation d'éthanol par fermentation du D-glucose par des levures. Ce procédé est présenté ci-après (Schéma **13**).

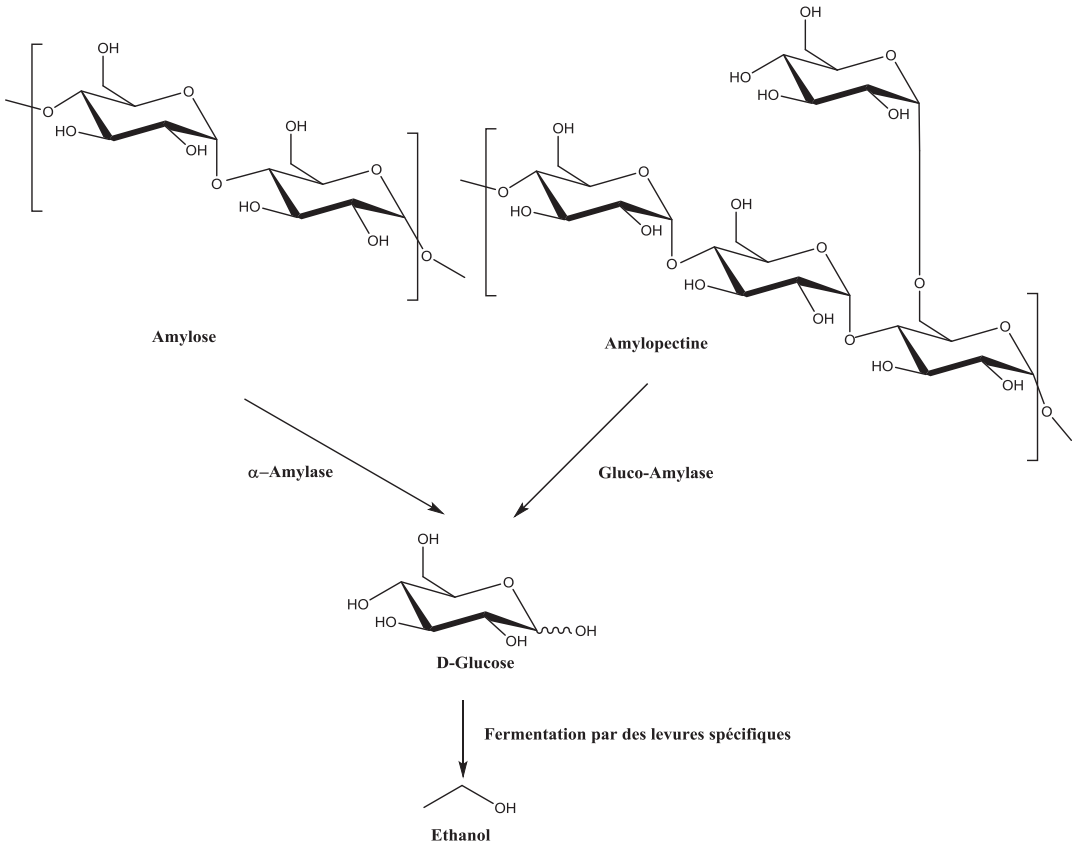


Schéma 13 : « Procédé » de fabrication du bio-éthanol à partir d'amidon

b) La cellulose et l'hémicellulose

La cellulose est, comme l'amidon, un polysaccharide dont le monomère constitutif est exclusivement du D-glucopyranose. En revanche, contrairement à l'amidon, les unités de D-glucose sont reliées entre elles par une liaison osidique de type β (1-4)[7] (Figure 7). La cellulose est un polyoside résistant et fibreux. Cette résistance est expliquée par une structure linéaire et rigide, due à la présence de nombreuses liaisons hydrogène intra et inter-moléculaires. Concernant les liaisons hydrogènes intra-moléculaires, elles s'effectuent entre l'oxygène du cycle pyranose et l'hydroxyle porté par le carbone C_3 créant un cycle à 6 centres et augmentant la réticulation du polymère (Figure 7). Pour la comparer à un autre polymère de D-glucose, la cellulose est, par exemple, 100 fois moins facilement hydrolysable que l'amidon.

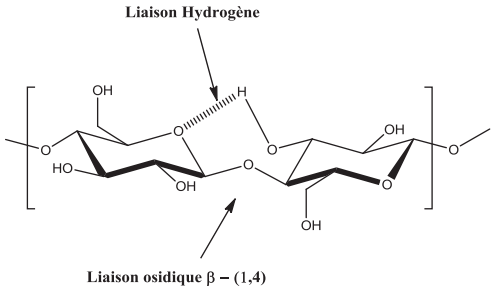


Figure 7 : Structure du motif de répétition de la cellulose

La cellulose est un des constituants les plus abondants de la biomasse. En effet, elle est retrouvée majoritairement dans les troncs d'arbres et dans les plantes, plus généralement, sous forme de matière lignocellulosique composée de la lignine, la cellulose et l'hémicellulose.[8] Elle est utilisée brute en tant que matière première pour la synthèse du papier (procédé Kraft entre autres).[9,10] Elle est également retrouvée sous de nombreuses autres formes comme par exemple sous forme de méthylcellulose dans les additifs alimentaires, sous forme de ouate de cellulose dans les isolants acoustiques et thermiques ou encore sous forme d'acétate de cellulose agissant en tant que fibres. Sa forte abondance incite les chercheurs à développer de nouvelles applications de valorisation. Pour cela, de nombreuses études industrielles et académiques sont lancées. L'une d'entre elle est le remplacement de l'amidon des graines de maïs dans la synthèse de bio-éthanol[11] utilisée en tant que bio-carburant. Ainsi, de nombreuses équipes s'intéressent à la fabrication de ce bio-carburant à partir de cellulose (bio-carburants de 2ème génération). Ces recherches ont permis de mettre au point de nombreux procédés avec, entre autres, le projet FUTUROL (http://www.projetfuturol.com/Le-Projet_a21.html) et celui de l'équipe Zhang *et al.*[12] qui utilisent, tous deux, la cellulose comme matière première. Le procédé proposé par Zhang repose sur l'approche décrite ci-après avec une première étape de saccharification suivie d'une deuxième étape de fermentation par l'action de bactéries spécifiques (Schéma 14).

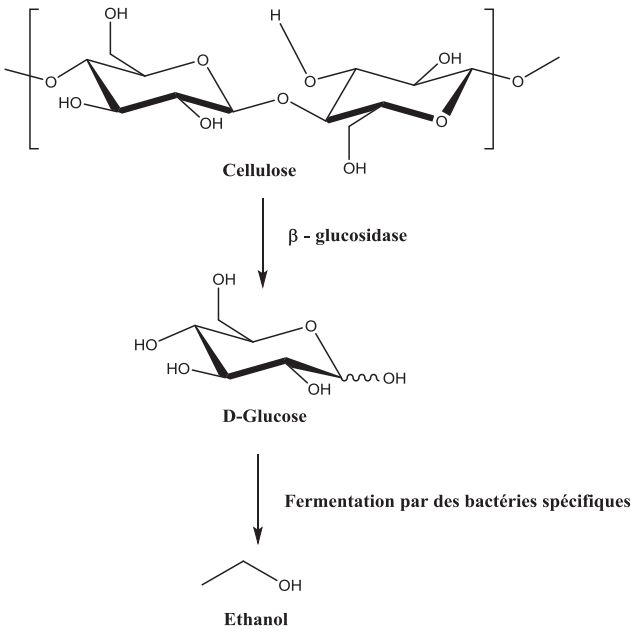


Schéma 14: Procédé de fabrication du bio-éthanol à partir de la cellulose[12]

L'hémicellulose est un polymère constitué de monomère d'oses en C_5 comme le D-xylose et le D-ribose et en C_6 comme le D-glucose, le D-mannose ou le D-galactose.[13] Elle contient également des acides uroniques dérivés du D-glucose et du galactose. Concernant ses applications, elles sont nombreuses.

Tout comme la cellulose, elle est source de bio-éthanol,[11] mais peut-être, par exemple, également source de tensio-actif. En effet, les acides uroniques présents dans ce polysaccharide peuvent être, après modification chimique, utilisés en tant qu'émulsifiant (Source : Congrès EPNOE 2015) (Schéma 15).

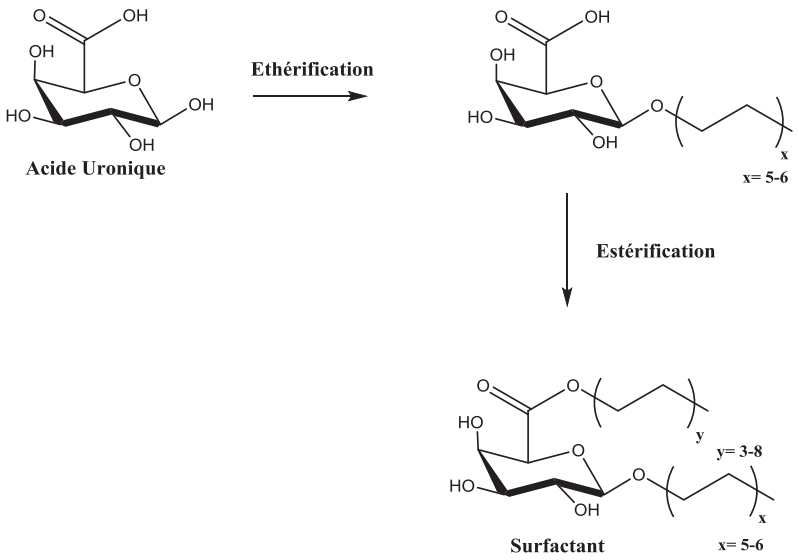


Schéma 15 : Synthèse d'un surfactant à partir d'acide uronique

Nous venons donc de voir que les polyosides comme l'amidon, la cellulose ou encore l'hémicellulose sont utilisés pour l'obtention de molécules valorisables comme le bio-éthanol par exemple. Nous allons également voir dans ce qui suit qu'ils sont également utilisés pour la synthèse de nombreux autres composés valorisables comme notamment le 5-hydroxyméthylfural (noté dans la suite 5-HMF).

II. Rappels bibliographiques sur le 5-HMF

Afin de faire face à la raréfaction du pétrole et à une demande sociétale en énergie fossile croissante, de nombreuses études ont été lancées afin de substituer ces énergies fossiles. Des solutions semblent avoir été identifiées. Ces solutions reposent sur l'utilisation de matières premières issues de la biomasse. La biomasse est constituée de sucres (75%), de lignine (20%) et d'autres substances comme les huiles et les graisses, les protéines, les terpènes etc (5%).[14] On estime la production annuelle de la biomasse à la surface de notre planète à 170 milliards de tonnes (source http://www.epnoe.eu/polysaccharides/overview).

Pourtant, seulement 6 milliards de tonnes (soit 3.5%) sont actuellement utilisés : 3.7 milliards de tonnes (62%) pour l'alimentaire, 2 milliards de tonnes (33%) pour la production de bio-carburants et de papier et enfin 300 millions de tonnes (5%) pour la fabrication de matériaux hautes performances[14] (Figure 8).

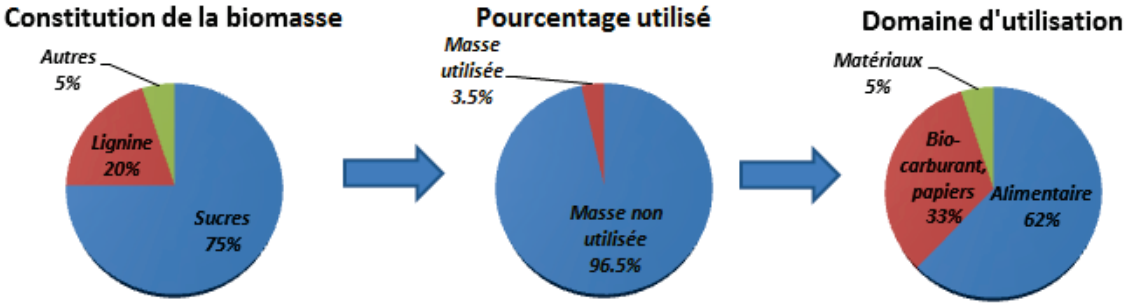


Figure 8: Biomasse, quelques chiffres

La matière lignocellulosique constitue un des axes majeurs pour augmenter ce faible pourcentage. En effet, la lignocellulose est un bio-matériau présent en quantité importante. On la retrouve notamment dans le bois et dans les plantes. Elle contient majoritairement de la lignine et des polysaccharides de type hémicellulose et cellulose (Figure 9).[15]

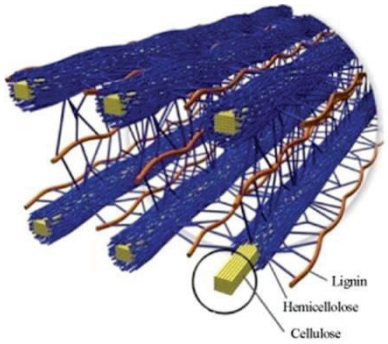


Figure 9: Représentation de la lignocellulose présente dans les écorces d'arbres

Les proportions en lignine, hémicellulose et cellulose de la lignocellulose varient en fonction de la nature de la matière première utilisée.[16] En effet, les pourcentages de lignine varient de 5 à 20%, ceux d'hémicellulose de 4 à 25% et enfin ceux de cellulose, de 25 à 58%.[16]

Comme dit précédemment, l'hémicellulose et la cellulose font l'objet de nombreuses recherches. L'une d'entre elles, consiste en la synthèse d'un composé très prometteur, le 5-HMF[3,15], décrit ci-dessous.

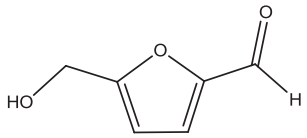


Figure 10 : Structure du 5-hydroxyméthylfurfural (5-HMF)

Le 5-HMF a été découvert à la fin du 19ème siècle par l'équipe de Dull.[17] Il se présente sous la forme d'un solide jaune soluble dans l'eau et dans des solvants organiques usuels tels que l'acétate d'éthyle,[18] le THF[19] ou encore la méthyl*iso*butylcétone (MIBK).[20]

Le 5-HMF est présent naturellement dans de nombreux aliments de la vie courante comportant du sucre. Il est notamment présent dans le miel, les fruits et le pain. Il est, de plus, un des intermédiaires produit dans les réactions de caramélisation[21] et de Maillard.[22]

La caramélisation est une réaction bien connue mais complexe. Elle a lieu lorsque des aliments à forte concentration en sucre sont chauffés. Cette étape de caramélisation dépend non seulement de la température mais également de la présence ou non de catalyseurs. En effet, par exemple, pour les cétohexoses comme le D-fructose, la caramélisation débute dès que la température atteint 110°C tandis que pour les autres hexoses, la température de caramélisation est de 160°C.[23] La réaction de Maillard sera présentée ultérieurement.

Comme dit précédemment, le 5-HMF est un composé prometteur car il possède une structure chimique intéressante permettant une chimie riche et variée (présence d'un hydroxyméthyle, d'un noyau furanique et d'une fonction aldéhyde). Nous nous proposons donc dans la partie suivante d'étudier ses voies de valorisation ainsi que sa réactivité. Pour cela, dans une première partie, nous présenterons quelques applications intéressantes du 5-HMF, puis étudierons, dans une deuxième partie une sélection des principales méthodes de synthèse.

A. Le 5-HMF : un composé dans le top 10 des composés bio-sourcés

1. Acide furane di-carboxylique (FDCA)

Le 5-HMF est reconnu comme synthon pour la synthèse de composés intéressants possédant de nombreuses applications. Parmi ces composés prometteurs, on note tout d'abord l'acide furane di-carboxylique (FDCA)[24,25,26,27] qui est considéré comme une alternative intéressante à l'acide téréphtalique pour la synthèse de polyesters, [15,25,28] et de polyamides.[25] Pour cela, les groupements hydroxyle et formyle présents au sein de la structure du 5–HMF sont oxydés en acide carboxylique correspondant pour mener au FDCA, comme le montre le schéma

présenté ci-dessous (Schéma 16).[15]

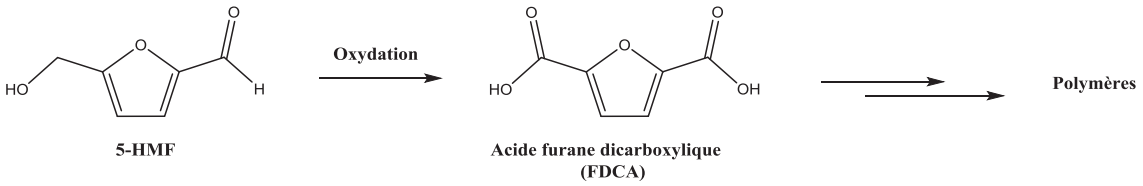


Schéma 16 : Synthèse de polymères à partir du 5–HMF

Plusieurs synthèses intéressantes de ce diacide sont rapportées. La première, proposée par le groupe de Abu-Omar, décrit l'oxydation du 5-HMF en milieu aérobie en utilisant un polymère porphyrinique hautement réticulé à base de Fer III.[25,28] La deuxième, décrite par le groupe de Corma repose sur l'oxydation du 5-HMF en milieu alcalin (utilisation de NaOH telle que [NaOH] / [HMF] = 4) dans des conditions douces de température et de pression (65-130°C , 10 bar) et en présence d'un catalyseur à l'or supporté sur du dioxyde de cérium et du dioxyde de titane. [24] Dans ces conditions, le FDCA est obtenu avec un rendement de 99%. La troisième, rapportée par l'équipe de M. Besson,[26] repose sur l'oxydation du 5-HMF en milieu alcalin faible (Na_2CO_3), sous une pression de O_2 de 10 bar et en présence d'un catalyseur type Pt-Bi/TiO_2. Dans ces conditions, les auteurs décrivent l'obtention de FDCA avec un rendement quantitatif.

2. 2,5-Dihydroxyméthylfurane

Parmi les composés intéressants accessibles à partir du 5-HMF, on note le 2,5-dihydroxyméthylfurane[30] qui est considéré comme une alternative aux monomères actuellement utilisés pour la synthèse de polyuréthanes.[15,28] Pour cela, le groupement formyle du 5-HMF est réduit en alcool correspondant pour conduire au 2,5-dihydroxyméthylfurane selon le schéma ci-dessous (Schéma 17). [15,17]

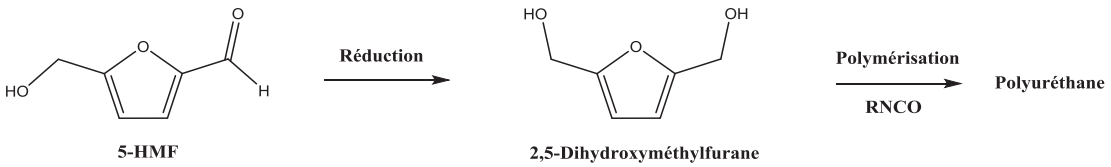


Schéma 17 : Synthèse de polyuréthane à partir de 5-HMF

Plusieurs synthèses du 2,5-dihydroxyméthylfurane à partir du 5-HMF sont décrites dans la littérature. Celles-ci utilisent d'une part des méthodes classiques de réduction par le borohydrure de sodium[31] et

par l'acide formique[32] et, d'autre part, des méthodes classiques d'hydrogénation par le Nickel de Raney.[33]

En plus de la synthèse de polymères, le 2,5-dihydroxyméthylfurane est précurseur d'un composé utilisé en tant que bio-carburant, le diméthylfurane noté DMFU.[34] Ce dernier est une molécule particulièrement intéressante pour la chimie des essences car il est non miscible à l'eau, possède un point d'ébullition idéal (92-94°C)[32,34] et un haut indice d'octane (RON=119).[32,34]

Pour l'obtenir le DMFU, les deux fonctions hydroxyles du 2,5-dihydroxyméthylfurane, sont hydrogénolysées à l'aide d'un catalyseur métallique supporté à base de cuivre selon le schéma réactionnel donné ci-dessous.[29] (Schéma 18)

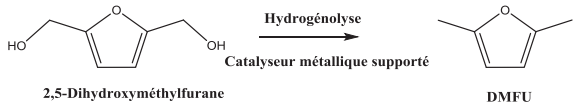


Schéma 18: Synthèse de DMF à partir d'alcool di-furfurylique

L'équipe de Dumesic[34] décrit une synthèse de DMFU à partir du D-fructose en deux étapes. La première étape permet l'obtention du 5-HMF par déshydratation du D-fructose, réalisée en milieu biphasique, autorisant l'extraction du 5-HMF à mesure qu'il se forme avec un solvant organique (la MéthylIsoButylcétone (MIBK)). La deuxième permet la réduction du 5-HMF en 2,5-dihydroxyméthylfurane correspondant puis l'hydrogénolyse de ce dernier en DMFU. Les conditions utilisées par les auteurs pour cette deuxième étape requièrent l'utilisation de dihydrogène et d'un catalyseur supporté à base de Cu/Ru dans des conditions de pression et de température de 6,8 bar et 220°C, respectivement.

De plus, l'intérêt porté sur la réactivité des groupements formyle et hydroxyméthyle du 5-HMF a permis la réalisation de synthèses permettant l'obtention de composés intéressants. Ces synthèses sont décrites ci-dessous.

3. Réactivité du groupement formyle

De nombreuses réactions impliquant le groupement formyle du 5-HMF sont décrites. En effet, il est notamment sujet à des réactions avec des amines comme par exemple la réalisation d'aminations réductrices.[15] Cette réaction met en jeu la formation d'une imine puis la réduction de cette dernière en amine correspondante.

Le groupe de Kojiri rapporte notamment la synthèse multi-étapes d'un composé possédant une activité anti-tumorale.[35] L'une de ces étapes met en œuvre une amination réductrice utilisant du cyanoborohydrure de sodium dans un mélange MeOH/THF en présence d'HCl sur une amine préalablement préparée et du 5-HMF comme le montre le schéma ci-après (Schéma 19).

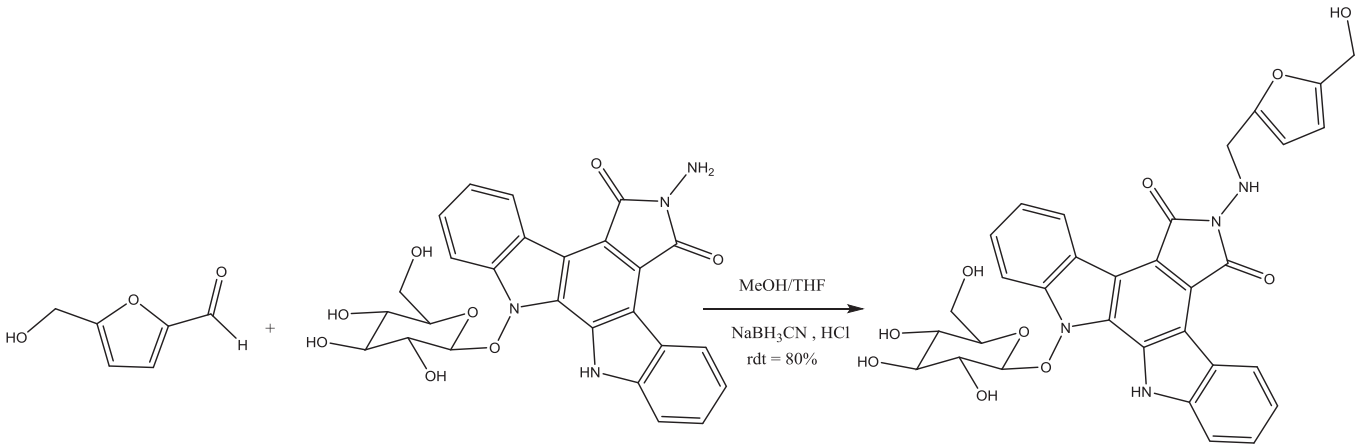


Schéma 19 : Synthèse d'un antitumoral par amination réductrice utilisant le 5-HMF

Le groupement formyle du 5-HMF est également l'objet de réactions de Wittig (Schéma 20) comme le rapporte le groupe de Fumagalli.[36]

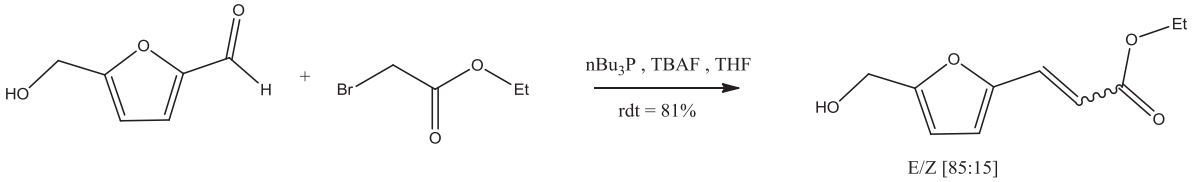


Schéma 20 : Réalisation d'une réaction de Wittig

De plus, il est possible de synthétiser des acétals comme le prouve le groupe de Descotes.[37] Ce dernier rapporte la formation d'acétal en utilisant du méthanol en présence de sulfate d'ytterbium supporté sur une résine de type Amberlyst 15 comme le montre le schéma de synthèse donné ci-dessous.

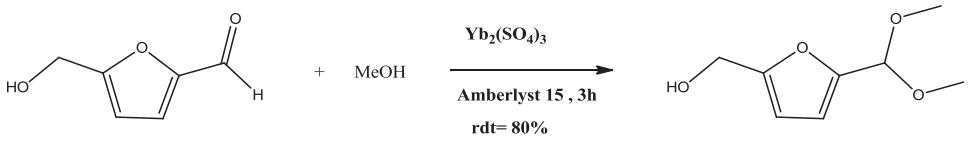


Schéma 21 : Formation d'acétal du 5-HMF

Par ailleurs, la condensation de type aldolisation est une réaction intéressante et est très souvent utilisée en stratégie de synthèse. De nombreux auteurs décrivent l'utilisation de cette dernière, pour l'obtention de composés biologiquement actifs à partir du 5-HMF.[15] Ainsi, le groupe de Quiroz-Fiorentino[38] rapporte, en 2008, la synthèse d'un dérivé de Rhemanone, aux propriétés biologiques importantes avec un rendement de 91%, (traitement de l'insomnie, de maladie des coronaires ou encore de désordres menstruels) obtenu par la condensation d'acétone sur le 5-HMF en milieu basique (Schéma 22).

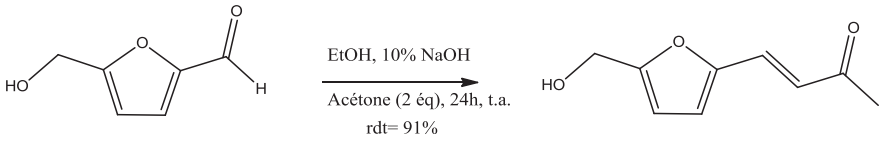


Schéma 22 : Synthèse d'un dérivé de Rhémanone

De même, le groupe de Hanefeld[39] rapporte en 1996 la synthèse d'un dérivé de Rhodanine avec un rendement de 73% obtenu par condensation du 5-HMF sur un dérivé d'imide cyclique selon le schéma réactionnel présenté ci-dessous (Schéma 23).

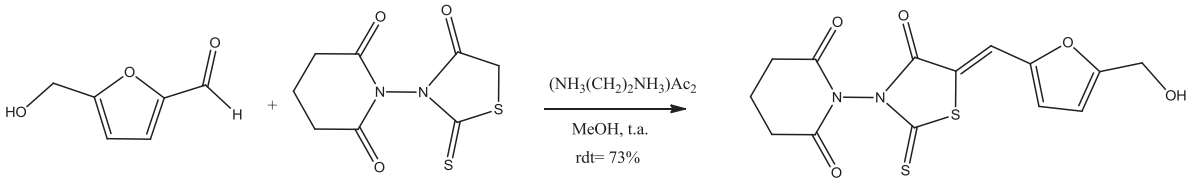


Schéma 23 : Synthèse d'un dérivé de Rhodanine

4. Réactivité du groupement hydroxyméthyle

La chimie du groupement hydroxyméthyle du 5-HMF semble aussi riche et variée. En effet, ce groupement est notamment un candidat à des réactions de substitution par des halogènes[40,41], d'estérification[15], de formation d'éther[15 ,42 ,43] ou même de réaction un peu plus exotique comme celle de type Mitsunobu[15,44] (Schéma 24).

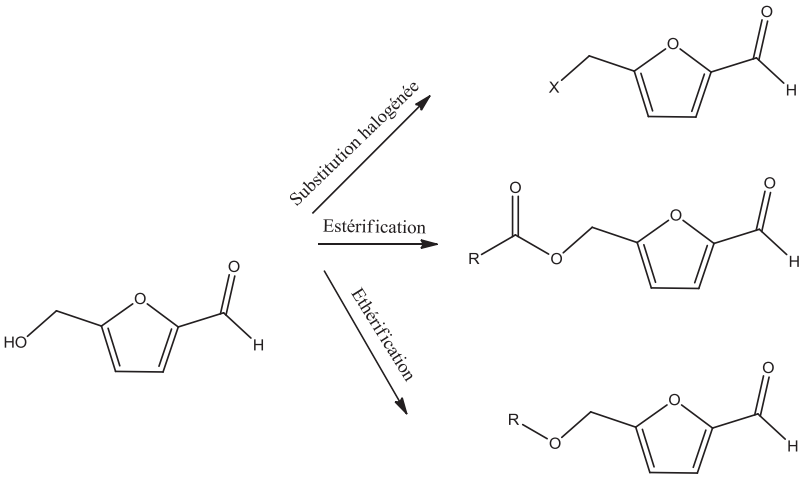


Schéma 24: Réactivité du groupement hydroxyméthyle du 5-HMF

La substitution du groupement hydroxyle par un halogène est facilement réalisable. De nombreux procédés sont décrits pour l'obtention du chlorure d'hydroxyméthylfurfural à partir du 5-HMF. Ce composé est intéressant car le groupement chlorométhyle est plus réactif que le groupement hydroxyméthyle.[15]

Pour obtenir cette molécule, le groupe de Sanda[40] utilise plusieurs protocoles différents. Le premier repose sur l'utilisation d'un flux gazeux de chlorure d'hydrogène à 36% dans Et_2O. Le deuxième repose sur l'utilisation de trichlorométhane en présence de chlorure de triméthylsilane[40] (Schéma 25) et enfin, le dernier repose sur l'utilisation de conditions de Vilsmeier[41], à savoir l'utilisation de $POCl_3$ en présence de diméthylformamide (DMF). Ainsi, les auteurs montrent que les rendements obtenus pour les réactions menées en présence de trichlorométhane et de $POCl_3$ (92%) sont plus importants que celui obtenu pour la réaction menée en présence de chlorure d'hydrogène gazeux (64-87%).

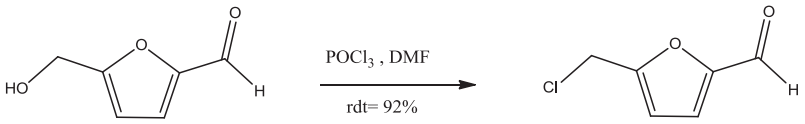


Schéma 25: Synthèse de chlorométhylfurfural

Comme une grande majorité de fonctions alcool, le groupement hydroxyméthyle du 5-HMF est susceptible d'être estérifié. C'est le cas notamment de la synthèse du 5-propionoxymethylfurfural, utilisé comme fongicide et dont la synthèse a été décrite par le groupe de Cope.[15] En effet, les auteurs font réagir le 5-HMF sur l'anhydride propionique. Ainsi, les auteurs annoncent un

rendement d'estérification de 66% (Schéma 26).

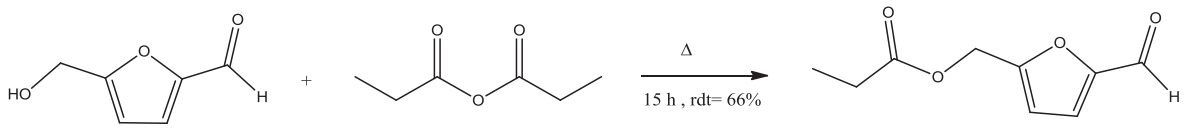
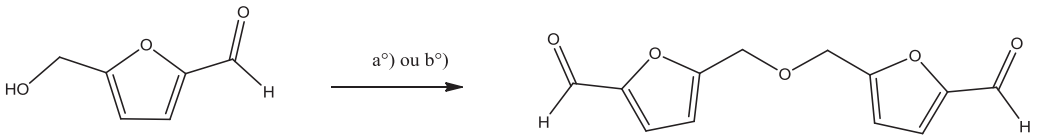


Schéma 26: Synthèse d'un fongicide

En considérant la nucléophilie de l'oxygène du groupement hydroxyle, le 5-HMF peut également être éthérifié. Le groupe de Timko et Cram[42] décrit la synthèse du 5,5'-diformylfurfuryléther à partir du 5-HMF dans le toluène en présence d'acide *para*-toluènesulfonique (APTS) en éliminant l'eau formée avec un Dean-Stark. Ainsi, les auteurs obtiennent un rendement de 44%. Ce rendement étant moyen, le groupe de Chundury et Szmant[43] a réalisé de nombreuses expériences pour l'augmenter. En ajoutant au milieu réactionnel un desséchant de type P_2O_5, les auteurs obtiennent un rendement de 76% (Schéma 27).



a°) Toluène, Reflux, 0.2% APTS, 4h, rdt= 44%
b°)Toluène, Reflux, 0.2% APTS, P_2O_5, 4h, rdt= 76%

Schéma 27 : Synthèse du 5,5'-diformylfurfuryl éther

Dans le même registre, le groupe de Lewis décrit une réaction de Mitsunobu pour la synthèse d'une hydroxyurée agissant en tant que synthon pour l'obtention d'un inhibiteur de la 5-lipoxygenase.[44] Pour cela, les auteurs mettent en jeu une approche à deux étapes. La première utilise le 5-HMF en présence de la (bisphenoxycarbonyl)hydroxylamine dans les conditions de Mitsunobu (triphénylphosphine, diisopropylazadicarboxylate, THF), tandis que la deuxième utilise de l'ammoniac en milieu H_2O/THF (Schéma 28).

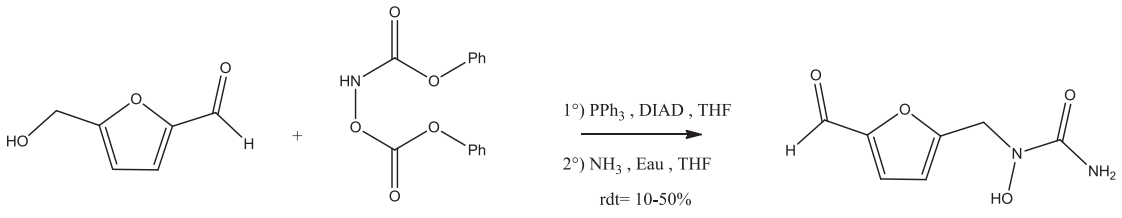


Schéma 28 : Synthèse d'une hydroxyurée

5. Réactivité en milieux aqueux

Il est clairement établi que le cycle furanique possède l'aptitude à s'ouvrir en milieu aqueux acide. En considérant cette propriété importante de cet hétérocycle, il est possible d'hydrater le 5-HMF pour conduire aux acides lévulinique (AL) et formique (AF) comme montré ci-dessous.[45,46]

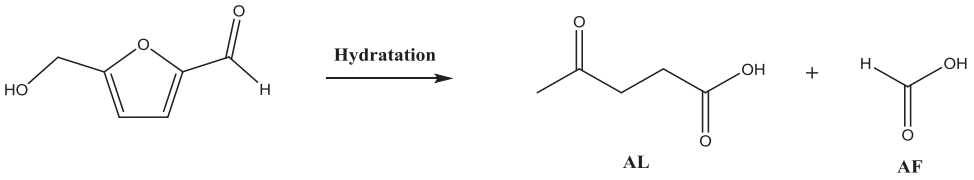


Schéma 29 : Formation de l'AL et de l'AF à partir du 5-HMF

Il a été également montré par le groupe de Horvat[47] en 1985, que cette ouverture donne également lieu à l'obtention d'un solide marron très foncé, appelé humines [45,47-48,49,50] (Schéma 30) Ce solide n'est pour le moment pas valorisé et est considéré comme un produit secondaire indésirable. Pourtant, en déterminant sa structure, il serait éventuellement possible de le transformer chimiquement et ainsi le valoriser. C'est pourquoi, ces dernières années, des études ont été menées afin d'identifier la structure de ce solide. Or, cette étude constitue un des objectifs de cette thèse. Elle sera donc présentée dans ce qui suit.

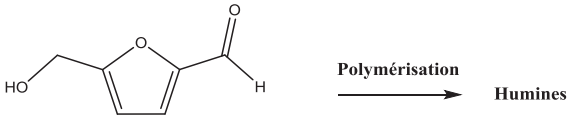


Schéma 30 : Synthèse des humines

Il est clairement établi à présent que le 5-HMF est une molécule réactive et donc difficile à synthétiser et à isoler. Pourtant, nous venons de voir aussi à quel point cette molécule possède une potentialité importante de valorisations. C'est pourquoi de nombreux groupes s'intéressent à sa synthèse et notamment aux conditions réactionnelles permettant son obtention avec une pureté et un rendement élevés. Nous allons présenter, dans le paragraphe suivant une liste de méthodes de synthèse permettant son obtention. Nous étudierons également une étude de l'influence des conditions réactionnelles sur le rendement et la pureté de cet hétérocycle (influence de la nature et de la concentration en matière première utilisée, influence des conditions de réactions incluant la température et le pH et enfin influence du catalyseur et du type de procédé utilisé pour son obtention).

B. Principales méthodes de synthèse du 5-HMF

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux principales méthodes de synthèse du 5–HMF. Comme nous venons de le voir, le 5-HMF est une molécule prometteuse possédant de nombreuses applications dont certaines industrielles comme par exemple le FDCA ou encore le DMFU. L'ensemble de ces applications a notamment permis d'être listé dans le top 10 des composés chimiques bio-sourcés proposé par le département américain de l'énergie (DOE).[51] Il est donc apparu nécessaire pour les équipes de recherche de déterminer les meilleures conditions de synthèse du 5-HMF, conditions qui pourraient être par la suite transposables à l'échelle du pilote. Pour cela, des études ont été réalisées et des conditions de synthèse semblent avoir été identifiées. Il est important de rappeler que le 5-HMF peut être synthétisé en présence ou en l'absence d'amine. Nous allons donc, tout d'abord, décrire brièvement une des synthèses du 5-HMF impliquant une amine, la réaction de Maillard.[22] Puis, du fait des objectifs de cette thèse, nous nous intéresserons de façon plus approfondie aux conditions de synthèse du 5-HMF en l'absence d'amine.

La synthèse de Maillard a été découverte par le chimiste français Louis Maillard (1878-1936) qui étudiait la réactivité des sucres et des aminoacides. C'est tout d'abord, en 1953 que Hodge[52] proposa un mécanisme pour cette réaction, mécanisme confirmé par le groupe de Yahyalan en 1994.[53] En effet, cette réaction met en jeu un sucre réducteur (par exemple le D-glucose) et une fonction amine (aminoacide ou amine primaire). Dans ce cas, l'amine réagit sur le carbonyle pour conduire à l'imine correspondante aussi appelée base de Schiff. La base de Schiff se réarrange, ensuite pour mener au produit d'Amadori (Schéma 31).

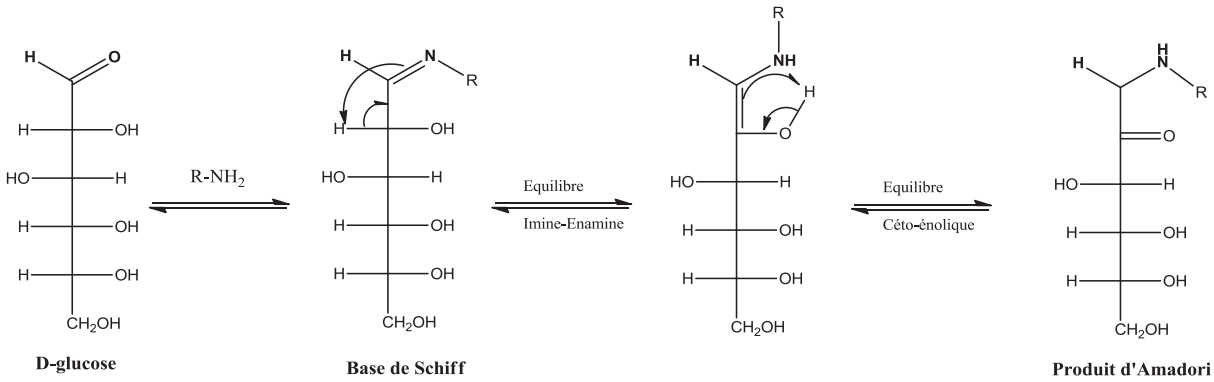


Schéma 31 : Formation du produit d'Amadori issu du D-glucose

En fonction des conditions de réaction et notamment du pH, le produit d'Amadori peut se réarranger de différentes manières. Deux cas se présentent. Dans le premier cas, pour des pH basiques, le produit d'Amadori subit une 2,3-énolisation pour conduire à des réductones de type 4-hydroxy-5-

méthyl-2,3-dihydrofuran-3-one et d'autres produits secondaires comme par exemple le pyruvaldéhyde. Dans le deuxième cas, pour des pH acides, le produit d'Amadori peut s'hydrolyser pour conduire à la 3-désoxyglucosone (3-DG) qui est un composé précurseur du 5-HMF. Dans le cadre de notre projet, nous ne développerons ici que le réarrangement du produit d'Amadori en milieu acide (Schéma 32).

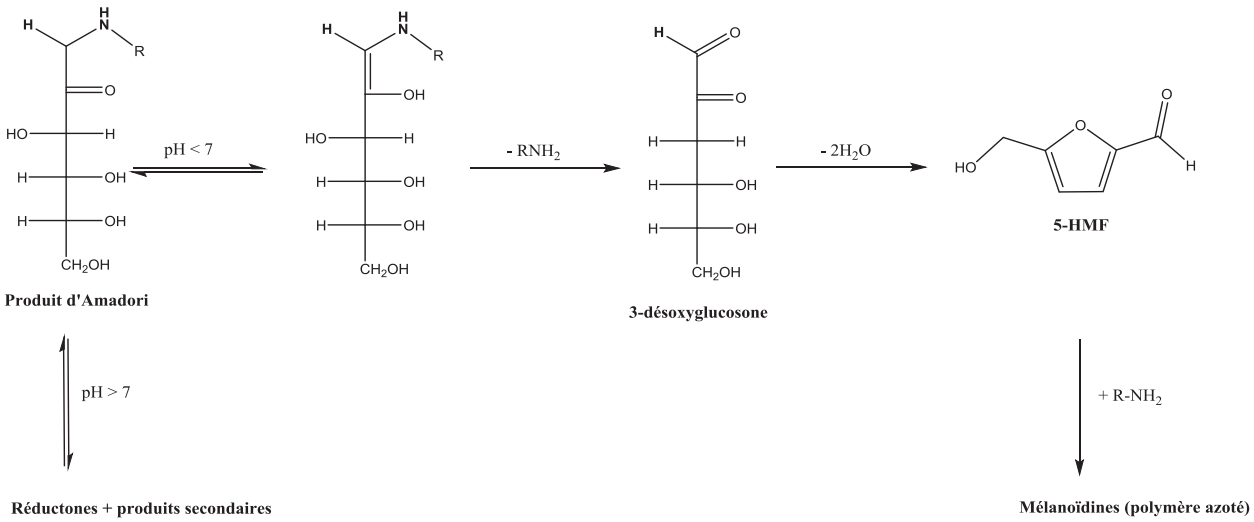


Schéma 32 : Formation des mélanoïdines

Nous venons de voir qu'en milieu aqueux, à pH acide, le produit d'Amadori peut s'hydrolyser pour conduire à la 3-désoxyglucosone (3-DG). En effet, ce dernier composé peut alors réagir, par la fonction aldéhyde sur les amines présentes dans le milieu réactionnel pour conduire soit aux aldimines correspondantes (pouvant se réarranger), soit à un polymère dénommé mélanoïdines. La structure de ce dernier est peu connue. L'équipe de Mamajanov[54] a étudié cette dernière et a proposé, en 2011, une structure proche de celle des humines, structure composée majoritairement d'un enchainement d'hétérocycles de type furanes et pyrroles (Schéma 32).

La première synthèse du 5-HMF décrite en 1875 n'impliquait pas d'amine. En effet, cette dernière reposait sur la déshydratation de sucres en milieux aqueux catalysée par un acide.[55] Depuis, l'intérêt pour la synthèse du 5-HMF n'a fait que croitre et de nouvelles techniques de synthèse sont apparues. Ainsi, des études ont été réalisées afin de déterminer les différents leviers permettant l'optimisation de ces nouvelles techniques de synthèse. Ces leviers impliquent la matière première utilisée, la température et le pH auquel la réaction est réalisée, le type de catalyseur utilisé et enfin le procédé utilisé. Nous nous proposons donc, dans cette partie, de décrire leurs influences.

1. Influence de la matière première utilisée

Le 5-HMF est obtenu par triple déshydratation d'un hexose. De façon générale, il est synthétisé à partir d'un cétohexose, le D-fructose[15]. Un mécanisme pour la formation de 5-HMF à partir de D-fructose a été proposé par l'équipe de Moreau.[20] Il est présenté ci-après:

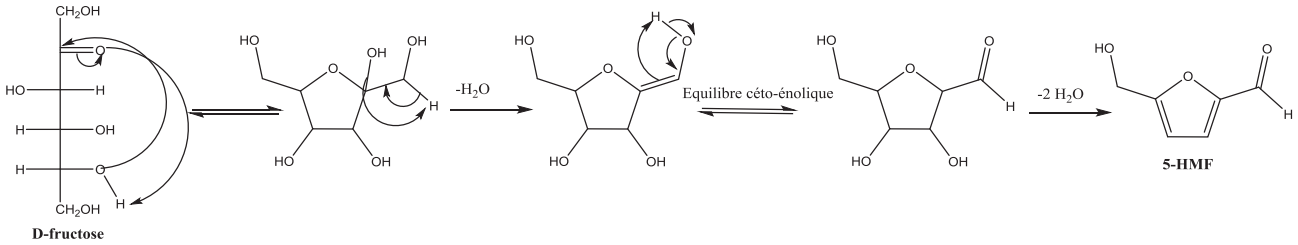


Schéma 33 : Déshydratation du D-fructose

Plus récemment, il a été montré qu' il peut également être synthétisé à partir d'aldohexoses, sucres en C_6 tels que le D-glucose[15,20 ,56] ou le D-galactose[57]. Deux mécanismes distincts ont été proposés. Le premier, dit acyclique, a été proposé par l'équipe de Moreau[20] en 1996 tandis que le deuxième, dit cyclique, a été proposé par Qian[58] en 2012.

Le mécanisme acyclique proposé par Moreau et coll.[20] met en évidence une étape d'isomérisation de l'hexose en cétose, étape permettant l'obtention d'un intermédiaire clé de type 1,2-ènediol. Une fois le 1-2 ènediol obtenu, il est isomérisé puis déshydraté pour conduire au 5-HMF (Schéma 34).

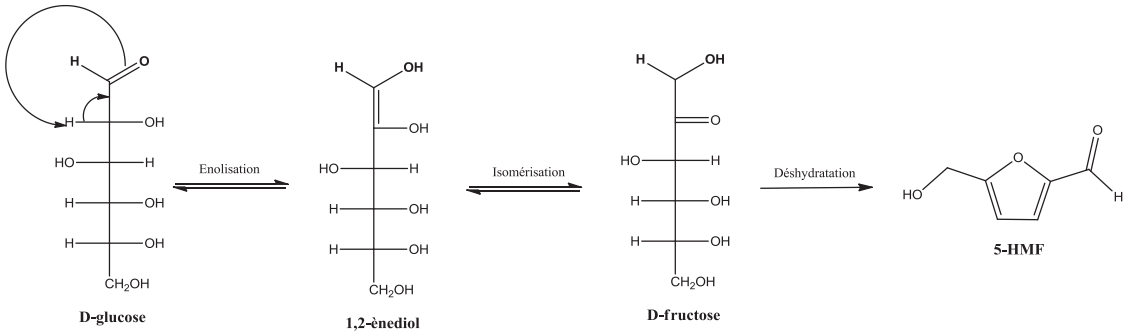


Schéma 34: Mécanisme acyclique de formation du 5-HMF à partir de D-glucose

Quant au mécanisme cyclique proposé par X. Qian,[58] il met en jeu une première déshydratation du D-

glucose impliquant la formation d'un carbocation sur le carbone n°2. Ce dernier est alors piégé par l'ouverture du cycle pyranose puis par l'attaque du groupement hydroxyle pour conduire au 5-hydroxyméthyl-2-carboxaldéhyde-3,4-dihydroxytétrahydrofurane. Ce dernier est alors doublement déshydraté pour conduire au 5-HMF (Schéma 35).

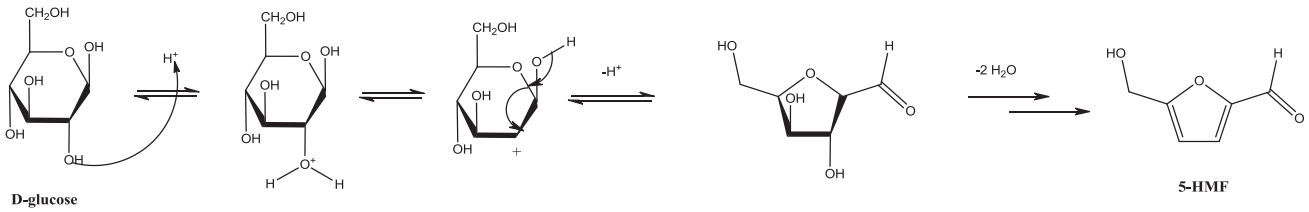


Schéma 35 : Mécanisme cyclique de formation du 5-HMF à partir du D-glucose

L'équipe de Watanabe[59] a étudié la synthèse de 5-HMF à partir de D-fructose et de D-glucose en milieu aqueux catalysé par un acide fort (H_2SO_4) à 200°C pendant 5 minutes. Avec le D-fructose, les auteurs ont obtenu une conversion de 97% et un rendement en 5-HMF de 47%, tandis qu'à partir du D-glucose, une conversion de 11% et un rendement en 5-HMF de 3% sont observés. Les auteurs ont ainsi montré la réactivité plus importante du cétohexose par rapport à l'aldohexose dans ces conditions.

Plus tard, l'équipe de Saha[60] a confirmé cette conclusion. Pour cela, les auteurs ont étudié la formation de 5-HMF à partir de D-fructose et de D-glucose en solution aqueuse en présence d'un catalyseur de type $AlCl_3$ à 120°C pendant 5 minutes et sous chauffage micro-ondes. Ils ont obtenu un rendement en 5-HMF de 51% pour la réaction menée à partir du D-fructose et de 37% pour la réaction menée à partir du D-glucose.

Pour expliquer ces rendements différents, revenons aux propriétés du D-glucose et du D-fructose développés dans l'introduction. Le D-glucose existe majoritairement, en solution aqueuse, sous forme pyranose tandis que le D-fructose existe sous forme pyranose **et** furanose.[54] Or, un hétérocycle à 5 chainons est moins stable qu'un cycle à 6 chainons. Il en résulte donc une aptitude plus importante à s'ouvrir pour le D-fructose que le D-glucose et donc une réactivité plus importante pour le D-fructose que le D-glucose.[3,15]

Nous venons donc de voir que le 5-HMF est accessible à partir de D-fructose mais également à partir de D-glucose. Mais est-il également accessible à partir de polyosides de D-glucose et/ou de D-fructose comme par exemple le saccharose, l'amidon, la cellulose ou pour l'inuline (polyosides de D-fructose) ?

Répondre à cette question nous semble intéressant pour des raisons de coût. En effet, nous avons vu précédemment que l'amidon et la cellulose sont des matières premières disponibles en grande quantité et renouvelables. C'est pourquoi, de nombreuses équipes de recherche se sont intéressées à cette question et notamment celle de l'équipe de Dumesic.[3] Ce dernier a étudié la synthèse de 5-HMF à partir de saccharose, d'inuline, d'amidon et de cellobiose en milieu biphasique avec un co-solvant aqueux (H_2O/DMSO) et un co-solvant organique (MIBK/butan-2-ol) en présence d'un catalyseur acide (HCl) et à une température de 170°C. Les résultats obtenus par l'équipe de Dumesic sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Matière première	Temps (min)	Conversion de la matière première (%)	Selectivité en 5-HMF (%)
D-fructose	4	95	89
D-glucose	17	50	47
Saccharose	5	65	77
Inuline	5	98	77
Amidon	11	61	43
Cellobiose	10	52	52

Tableau 1: Résultats obtenus pour l'obtention de 5-HMF à partir de matières premières bio-sourcées

Ces résultats montrent tout d'abord clairement l'obtention de 5-HMF à partir des polyosides bio-sourcés avec des conversions tout à fait acceptables. De plus, les auteurs confirment une fois encore la réactivité plus importante du D-fructose vis-à-vis du D-glucose. Enfin, en comparant les résultats obtenus entre le D-fructose et l'inuline d'une part, et entre le D-glucose et l'amidon d'autre part, les auteurs montrent l'obtention de résultats quasi-similaires.

Pour terminer cette étude, les auteurs proposent un mécanisme de formation de 5-HMF à partir de polyosides (Schéma **36**). La première étape consiste en l'hydrolyse acide de la liaison osidique (étape clé) pour obtenir l'hexose correspondant puis deux cas se présentent :

- ✓ **Cas 1** : l'hexose obtenu est un cétohexose et l'obtention du 5-HMF se fait alors par une triple déshydratation (cas inuline et saccharose).
- ✓ **Cas 2 :** l'hexose obtenu est un aldohexose et l'obtention du 5-HMF se fait alors par l'isomérisation de l'aldohexose en cétohexose correspondant puis par une triple déshydratation (cas amidon, cellobiose et saccharose).

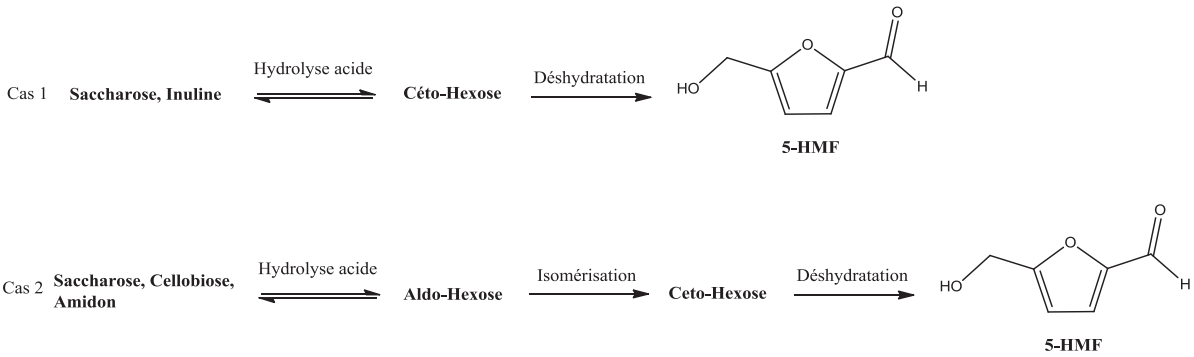


Schéma 36: Synthèse de 5-HMF à partir de polyosides bio-disponibles

2. Influence de la température de la réaction

Comme nous l'avons vu précédemment lors de la présentation de la réaction de Maillard, la chimie des sucres est très dépendante de la température. Il en est de même pour la chimie de formation du 5-HMF. C'est pourquoi de nombreux groupes[57,61,62] ont étudié l'influence de la température sur la formation du 5-HMF. En 2009, l'équipe de Loebbecke[62] a étudié l'influence de la température sur la formation du 5-HMF obtenu à partir d'une solution aqueuse de D-fructose en présence de HCl. Pour cela, cette solution a été chauffée pendant 1 minute à diverses températures (145 °C, 170°C, 185°C et 200°C). Les résultats obtenus montrent que lorsque la température passe de 145°C à 200°C, la conversion en D-fructose augmente de 97 %. Les auteurs établissent donc l'influence certaine de la température sur la formation de 5-HMF.

Afin de confirmer ces résultats, l'équipe d'Essayem[61] a également étudié en 2012 l'influence de la température sur la formation du 5-HMF. Pour cela, une solution aqueuse de D-glucose a été chauffée à différentes températures pendant 2 heures avec ou sans catalyseur acide (HCl). Les deux diagrammes ci-après ont été obtenus.

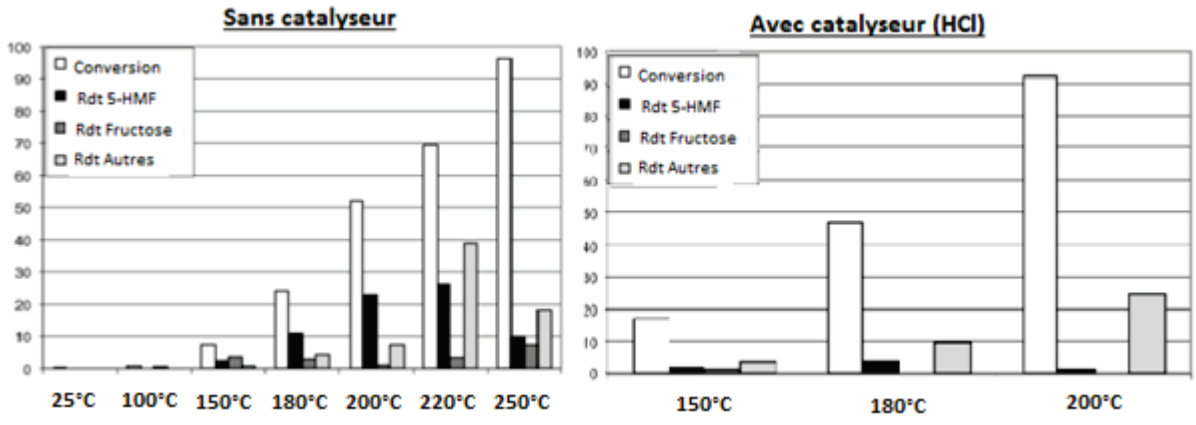


Figure 11 : Evolution des rendements en 5-HMF en fonction de la température à partir du D-glucose

Ainsi, les auteurs montrent qu'avec ou sans catalyseur, la conversion du D-glucose intervient à partir de 150°C. De plus, ils obtiennent un rendement en 5-HMF maximum de 26% à 220°C, sans catalyseur. Ils expliquent également que lorsque les conditions de température sont supérieures à 220°C, la conversion du D-glucose continue d'augmenter au profit de la formation d'oligomères solubles de nature inconnue qui ont été détectés par HPLC.

Les auteurs en déduisent donc que le rendement en 5-HMF est d'autant plus important que l'on se trouve dans une fenêtre de température comprise entre 150°C<T<220°C.

3. Influence du pH de la réaction

Nous savons à présent que le 5-HMF est obtenu à partir de sucres à 6 carbones comme le D-glucose ou le D-fructose. Nous savons également que sa synthèse met en jeu les mécanismes d'ouverture/fermeture des formes pyranosiques et furanosiques de ces sucres (cf mécanisme de formation). Or nous avons rappelé précédemment que ces mécanismes dépendent fortement du pH. Il serait donc logique que la formation du 5-HMF soit également pH-dépendante.

En 1977, l'équipe de Kuster[63] a étudié l'influence du pH en le faisant varier de 1 à 6 pour la formation du 5-HMF à partir d'une solution aqueuse de D-fructose acidifiée avec de l'acide formique et chauffée à T=175°C. Les auteurs ont pu mettre en évidence que lorsque le pH était situé à des valeurs supérieures à 3,9, la formation de 5-HMF n'était plus observée.

Plus récemment et afin de confirmer ces travaux, Rataboul *et al.*[61] ont également étudié l'influence du pH sur la formation du 5-HMF obtenu à partir d'une solution aqueuse de D-fructose chauffée à 150°C pendant 2 heures en présence de HCl pour les conditions acides et de NaOH pour les conditions basiques. Ainsi, les auteurs ont pu obtenir le diagramme présenté ci-dessous donnant les rendements obtenus en 5-HMF, en D-glucose et en autres produits secondaires ainsi que la conversion du D-fructose (Figure 12).

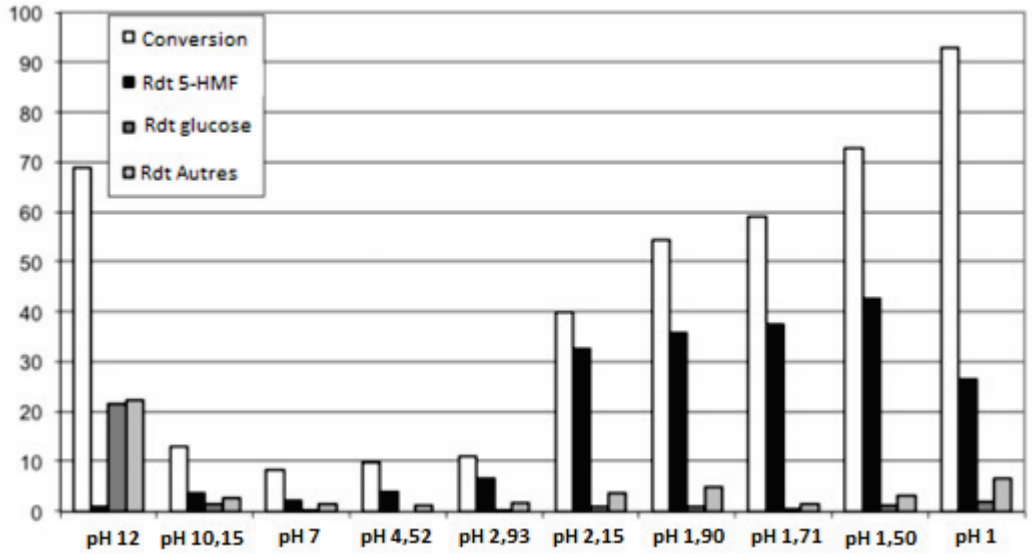


Figure 12 : Evolution des rendements en 5-HMF en fonction du pH à partir du D-glucose

Tout d'abord, les auteurs confirment les travaux de Kuster *et al.*[63] et montrent que le rendement le plus important en 5-HMF est obtenu pour des pH acides. De plus, ces travaux permettent d'augmenter le niveau de précision de la zone de pH dans laquelle la formation de 5-HMF est la plus effective puisqu'ils annoncent une zone de pH située entre pH=1 et pH=2,15.

4. Influence du type de catalyseurs utilisés

Nous venons de voir à quel point l'acidité est importante pour la synthèse de 5-HMF. Afin d'apporter cette acidité nécessaire, de nombreux catalyseurs homogènes ou hétérogènes ont été testés.

a) Les catalyseurs homogènes

Plusieurs catalyseurs acides homogènes ont été testés. Parmi eux, on trouve les acides minéraux de type H_2SO_4,[20,64,65] HCl[64,66] et H_3PO_4[64], les acides organiques de types acide oxalique,[64] acide formique[63] et acide *para*-toluenesulfonique (APTS). Malheureusement, ces acides accélèrent également la réhydratation du 5-HMF en acides lévulinique et formique et diminuent donc les rendements obtenus.

En effet, l'équipe de Yoshida[64] décrit l'obtention du 5-HMF avec un rendement de seulement 9% lorsque celui-ci est synthétisé à partir d'une solution aqueuse de D-fructose et de HCl (pH=1,5) chauffée pendant 120 secondes à 240°C.

De même, l'équipe de van Dam[67] a comparé l'activité des deux catalyseurs HCl et APTS lors de la synthèse de 5-HMF obtenu à partir de D-glucose et de D-fructose. Ils en ont conclu tout d'abord que l'utilisation d'APTS permettait l'obtention d'un rendement en 5-HMF plus important qu'avec HCl. Les

travaux effectués par les auteurs ont permis également de mettre en évidence, notamment lors de l'utilisation de D-glucose, la formation d'une distribution d'oligoglycosides dont le nombre moyen d'unités de D-glucose est de 2. Les auteurs rappellent donc combien le choix du catalyseur acide dans la synthèse de 5-HMF est primordial.

Dernièrement les catalyseurs acides de Lewis comme $AlCl_3$ ou $CrCl_3$[68,69,70,71], $B(OH)_3$[72] ou encore $Yb(OTf)_3$[73] sont préférés. L'équipe de Li[74] a comparé l'activité de deux catalyseurs, le premier de type minéral (H_2SO_4), le deuxième de type métallique ($CrCl_3$). Pour cela, les auteurs ont réalisé la synthèse de 5-HMF à partir de différents oses (D-glucose notamment) sous micro-ondes (puissance 400 W) pendant 1 minute en utilisant un liquide ionique [C_4MIMCl] comme solvant en présence de $CrCl_3$ d'abord, puis en présence de H_2SO_4. Ils ont alors obtenu des rendements en 5-HMF de 91% et 49%, respectivement. Les auteurs montrent donc bien l'activité supérieure des catalyseurs métalliques vis-à-vis des catalyseurs minéraux dans ces conditions. Pour l'expliquer, les auteurs proposent que les catalyseurs métalliques facilitent l'étape d'isomérisation du D-glucose pour mener au D-fructose comme le montre le schéma ci-dessous (Schéma 37).

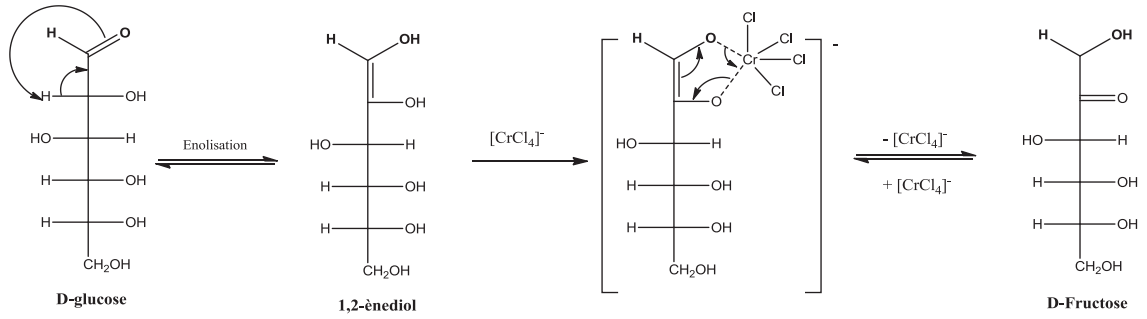


Schéma 37 : Mécanisme d'isomérisation du D-glucose en D-fructose en présence de $CrCl_3$

Par ailleurs, de nombreuses équipes[69,70,71] ont utilisé ces résultats pour proposer, encore plus récemment, l'utilisation de nouveaux catalyseurs à base d'acide de Lewis et d'acide minéraux. Ainsi, l'équipe de Vlachos[70] rapporte en 2015 des résultats intéressants lors de la synthèse de 5-HMF en présence d' un mélange $CrCl_3$ / HCl. Les auteurs décrivent l'obtention de rendements proches de 20% lorsque du D-Glucose est déshydraté à 130°C pendant 4 heures en présence de 0,05 M de $CrCl_3$ et de 0,01M de HCl. Pour expliquer cela, les auteurs proposent que la présence d'acide de Lewis facilite l'étape d'isomérisation D-glucose – D-fructose tandis que celle d'acide de Brönsted facilite l'étape de déshydratation du D-fructose en 5-HMF (schéma 38). Cette synergie entre l'acide de Lewis et l'acide de Brönsted est confirmée par l'équipe de Mosier[71] qui rapporte , en 2015 également, des résultats analogues lors de la synthèse de 5-HMF en présence de D-glucose, d'$AlCl_3$ et d'HCl.

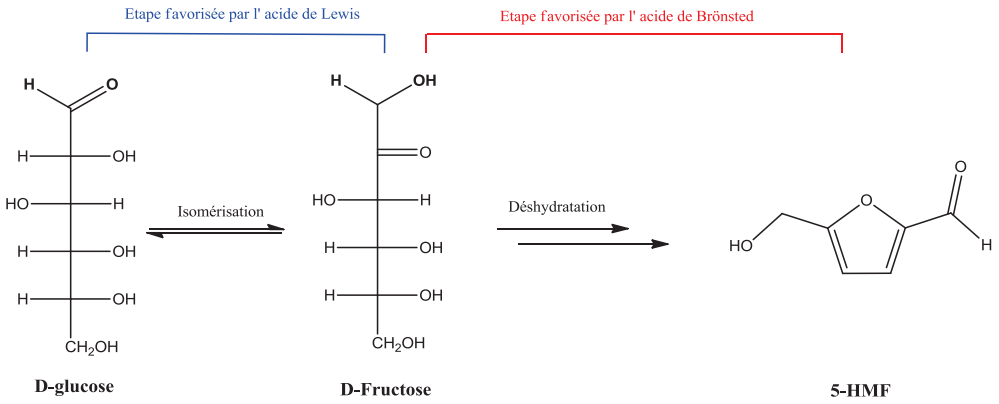


Schéma 38 : schéma réactionnel pour la formation de 5-HMF en présence d'un mélange acides de Lewis / Brönsted[70,71]

b) Les catalyseurs hétérogènes

Plusieurs types de catalyseurs hétérogènes ont été testés comme les résines échangeuses d'ions à caractère acide[75] ou encore les zéolithes.[20] En 2009, l'équipe de Shimizu[76] rapporte l'étude de différents catalyseurs hétérogènes. Pour cela, les auteurs ont étudié la formation de 5-HMF et d'acide lévulinique à partir d'une solution de D-fructose et de DMSO chauffée à 120°C pendant 2 heures en faisant varier le type de catalyseur. Ainsi, ils ont utilisé des catalyseurs polyacides hétérogènes comme $FePW_{12}O_{40}$ (hétéropolyoxométallate), des résines échangeuses d'ions (Amberlyst-15) et enfin des zéolithes (H-BEA). Dans ces différentes conditions, les auteurs décrivent un rendement en 5-HMF de 97% pour le catalyseur $FePW_{12}O_{40}$ et de 92% pour l'Amberlyst-15. Ces deux rendements montrent à quel point cette catalyse est efficace en solvant organique.

Ces résultats intéressants ont été confirmés d'abord en 2010 par l'équipe d'Ebitani[77] puis en 2012 par l'équipe de Hermans.[78] En effet, pour cette dernière, les auteurs rapportent la synthèse de 5-HMF en présence d'Amberlyst-15 avec l'obtention d'un rendement de 75% en cet hétérocycle. Pour cela les auteurs réalisent une solution de D-fructose et de 1,4-dioxane, solution à laquelle ils ajoutent du DSMO. Puis, ce mélange est chauffé pendant 2 heures à 100°C. Enfin, pour l'équipe d'Ebitani, les auteurs rapportent la synthèse de 5-HMF également en présence d'Amberlyst-15 avec l'obtention d'un rendement de 77% et d'une sélectivité de 88% en ce composé. Pour cela, les auteurs préparent une solution de D-fructose et de DMF.

Puis, de façon analogue au groupe de Hermans, cette solution est chauffée à 80°C pendant 2 heures.

5. Influence des solvants utilisés

L'eau est un solvant disponible, peu couteux et non toxique dans lequel le D-glucose, le D-fructose et le 5-HMF sont solubles. C'est pourquoi, comme nous venons de le voir, de nombreuses synthèses de

5-HMF sont décrites en solvant aqueux. Malheureusement, nous avons pu également voir que les rendements en 5-HMF obtenu lors de la mise en œuvre de ces synthèses n'étaient pas aussi importants que l'on aurait pu l'espérer. Ces rendements modérés sont notamment expliqués par le fait que le 5-HMF n'est pas stable en milieux aqueux. En effet, cette instabilité peut s'expliquer par l'aptitude qu'à l'éther d'énol, présent au sein de la structure du 5-HMF, à se protoner. En effet, en présence d'eau et d'acide, le 5-HMF se protone créant un centre électrophile sur le carbone situé en α de l'oxygène du cycle furane (Schéma 39). Ce centre électrophile est alors le siège d'attaques nucléophiles, et notamment de l'eau. Il en résulte la formation d'un hémi-acétal qui, comme nous l'avons vu précédemment, peut s'ouvrir en milieux aqueux acide pour mener à la formation d'une molécule linéaire. Nous verrons ultérieurement que ce phénomène explique non seulement la formation des acides lévulinique et formique mais également la formation des humines.[51] Il semble donc clair que l'eau joue un rôle central dans la formation de ces derniers.

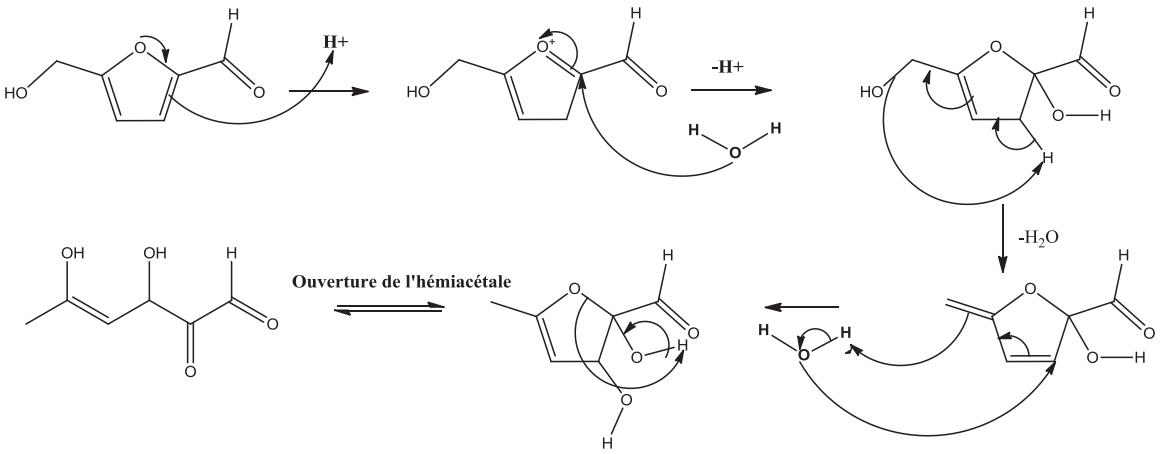


Schéma 39 : Mécanisme d'ouverture du 5-HMF en milieux aqueux

En conséquence et afin d'obtenir des rendements plus acceptables, Il a fallu déterminer des solutions visant à substituer l'eau. Pour cela, de nombreuses études ont été menées ces dernières années. Ces dernières reposent sur la mise en œuvre de systèmes monophasiques avec des solvants organiques à haut point d'ébullition comme le DMSO[51,23] ou polyéthylèneglycol[51,23] ou des liquides ioniques[51,23] d'une part, ou sur la mise en œuvre de systèmes biphasiques[51,23] utilisant à la fois un milieu aqueux et un solvant organique d'autre part. Nous nous proposons donc d'exposer l'ensemble de ces méthodes utilisées pour la synthèse de 5-HMF.

a) Les systèmes monophasiques

Il existe de nombreux solvants organiques capables de solubiliser les substrats. Pourtant, en ce qui concerne la chimie des sucres, il est difficile de déterminer un solvant approprié autre que l'eau capable de solubiliser l'ensemble des matières premières. Ce problème est notamment expliqué par la nature extrêmement polaire des sucres. C'est pourquoi, de nombreux solvants organiques polaires aprotiques ont été testés comme le DMSO,[79,80] le DMA, [77] le DMF[77] ou encore le MeCN.[77]

Le groupe de Ohara[77] a notamment étudié l'influence de ces derniers pour la synthèse de 5-HMF à partir du D-glucose en présence d'Amberlyst-15. Les résultats obtenus montrent que le DMF est un solvant qui propose à la fois une bonne conversion du D-glucose (72%) et un rendement en 5-HMF tout à fait acceptable (41%). Pourtant, c'est le DMSO qui est actuellement le solvant organique le plus utilisé pour la synthèse du 5-HMF. En effet, même si celui-ci ne permet pas l'obtention de résultats aussi intéressants que le DMF (conversion du D-glucose de 94% et rendement en 5-HMF de 12%), il permet toutefois une solubilisation des sucres plus importante et est bien moins toxique que le DMF. De plus, comme le DMF, il est inerte vis-à-vis du 5-HMF. Son mode d'action est le suivant : il agit sur le mécanisme de formation du 5-HMF en déplaçant notamment l'équilibre fructofuranose – fructopyranose du sucre vers la forme furanose et induit donc une formation de 5-HMF plus importante (Schéma 40).

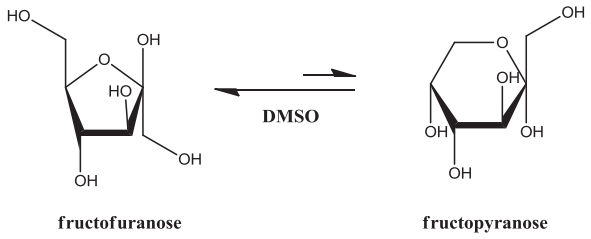


Schéma 40: Equilibre fructofuranose-fructopyranose déplacé en faveur de la forme fructofuranose

Le groupe de Shimizu[76] décrit l'obtention de 5-HMF, avec un rendement de 92%, à partir d'une solution de D-fructose et de DMSO chauffée à 120°C pendant 2 heures en présence d'Amberlyst-15. Il est toutefois à noter que le problème majeur lié à l'utilisation de ce procédé concerne le traitement. En effet, comme rappelé, précédemment, le DMSO est un solvant possédant un point d'ébullition élevé (189°C). Il est donc très difficile de l'évaporer, même sous pression réduite, en fin de réaction. C'est pourquoi, des solutions alternatives ont été étudiées. Pour cela, l'utilisation de co-solvant (DMSO : Acétone[81,82] , DMSO : Eau[82]) et de fluides supercritiques[83] a été proposée.

L'équipe de Qi[82] a étudié la synthèse du 5-HMF à partir de D-fructose et d'une résine échangeuse d'ion cationique de type (DOWEX 50WX8 -100), dans un mélange DMSO : acétone [70 : 30], chauffé au micro-ondes (puissance non communiquée). Les auteurs annoncent alors obtenir une conversion de 98 % du D-fructose avec une sélectivité en 5-HMF de 92% lorsque le milieu réactionnel est chauffé pendant 20 minutes. Pour expliquer cette observation, les auteurs affirment que l'acétone agit en tant que promoteur de forme furanose pour le D-fructose et active donc la formation de 5-HMF.

De même, l'équipe de Bicker[83] a étudié la formation de 5-HMF à partir de D-fructose solubilisé dans deux solvants sub et supercritiques de type méthanol et acide acétique. Les résultats obtenus ne sont pas concluants. En effet, les auteurs obtiennent majoritairement les composés issus d'une éthérification (5-méthoxyméthylfurfural) et d'une estérification (5-acétoxyméthylfurfural). Cela n'est pas surprenant dans la mesure où le 5-HMF possède au sein de sa structure un alcool primaire et peut donc réaliser ces deux types de réactions (cf chapitre II, Partie A) (Schéma 41).

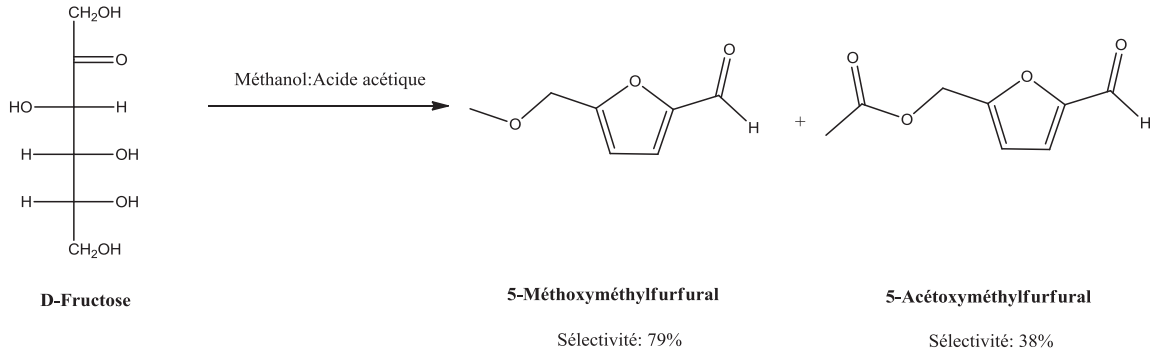


Schéma 41: Formation de 5-HMF en solvants sub-et-supercritiques[83]

b) Les systèmes biphasiques

Nous venons de voir que l'un des leviers pour la synthèse de 5-HMF est l'utilisation de solvants organiques à haut point d'ébullition. En effet, ceux-ci augmentent de façon notable le rendement en 5-HMF en diminuant la formation des produits secondaires. Toutefois, nous venons également de voir que l'utilisation de ces solvants engendre des soucis de traitement en fin de réaction, notamment pour l'évaporation du solvant. Afin de résoudre ce problème, l'utilisation de systèmes biphasiques utilisant deux solvants non miscibles a été envisagée. L'utilisation d'un tel procédé permet l'extraction du 5-HMF en continu à mesure qu'il se forme et évite ainsi qu'il ne se décompose ou qu'il ne polymérise. Pour que ce procédé soit viable, il est donc important de déterminer un solvant organique, non miscible au solvant principal, et qui puisse extraire le 5-HMF. Les procédés mis au point utilisent très généralement l'eau comme solvant principal et un solvant organique à bas point d'ébullition comme le MIBK (116°C). Ce dernier est volatile, peu toxique, non

miscible à l'eau et solubilise le 5-HMF. Il est donc le solvant de choix pour les procédés utilisant cette technique.

De nombreuses équipes décrivent l'utilisation de cette approche dont notamment les équipes de Saha[60], Dumesic[3,75] et Loebbecke.[62] L'équipe de Dumesic[75] propose une étude intéressante sur la synthèse de 5-HMF en milieu biphasique. Pour cela, les auteurs ont comparé les sélectivités et les quantités de 5-HMF obtenues dans les phases aqueuses et organiques ainsi que la conversion du D-fructose pour cinq solutions aqueuses chauffées à 180°C pendant 2-3 minutes en présence de HCl (0,25 M) auxquelles a été ajouté ou non un solvant organique ou un mix de solvants (Tableau 2).

Solution	Composition de la phase aqueuse	Composition de la phase organique	Conversion du D-fructose (%)	Sélectivité en 5-HMF (%)	5-HMF en phase aqueuse (g/ml)	5-HMF en phase organique (g/ml)
S_1	H_2O		50	51	0,060	
S_2	H_2O DMSO	MIBK Butan-2-ol	80	75	0,050	0,064

Tableau 2 : Résultats obtenus pour la formation de 5-HMF obtenus par déshydratation du D-fructose en catalyse acide[75]

En comparant les résultats de S_1 et S_2, les auteurs montrent donc l'importance de l'utilisation du procédé biphasique. En effet, les auteurs obtiennent, pour S_2 une conversion en D-fructose de 80% et une sélectivité en 5-HMF de 75%. Ces résultats sont bien supérieurs à ceux obtenus pour S_1. Les auteurs l'expliquent par trois points. Le premier, primordial, est l'utilisation du procédé biphasique (solvant d'extraction MIBK) ayant pour but d'extraire le 5-HMF à mesure qu'il se forme; le deuxième est l'ajout de DMSO (20%) dans la phase aqueuse qui a pour but de diminuer la solubilité du 5-HMF dans la phase aqueuse ; le troisième est l'ajout d'un alcool polaire et peu nucléophile, le butan-2-ol (30%) dans la phase organique qui augmente la solubilité du 5-HMF dans la phase organique.

En conclusion de cette étude, les auteurs proposent un procédé permettant la production de 5-HMF. Ce dernier repose sur l'utilisation d'un système biphasique avec une phase aqueuse contenant de l'eau, du DMSO, l'hexose, le catalyseur acide ainsi que du PVP (polyvinylpyrrolidinone, additif dispersant hydrosoluble) et une phase organique contenant du MIBK et du butan-2-ol (Figure 13).

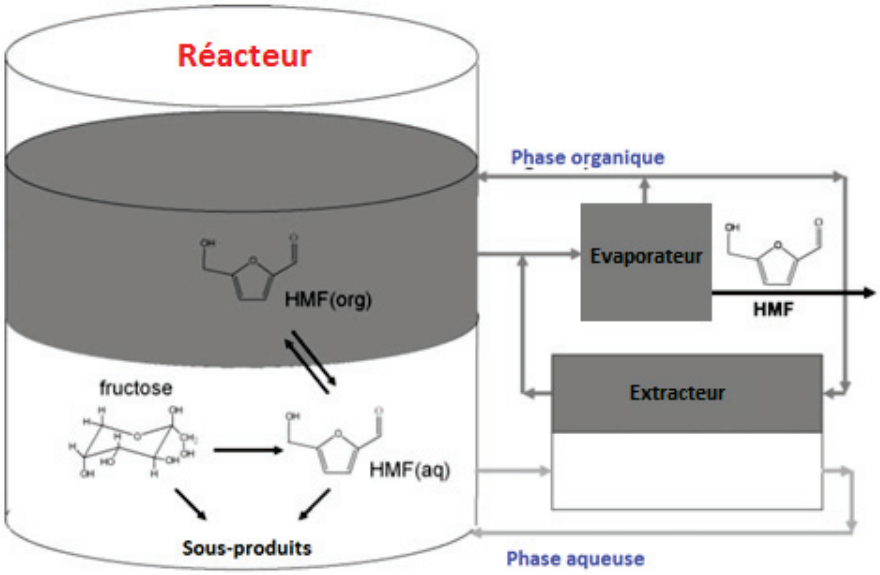


Figure 13 : Procédé pour la synthèse de 5-HMF proposé par Dumesic *et.al.* [75]

Ce procédé est notamment utilisé à présent pour la synthèse « one-pot » de DMFU obtenu à partir de la cellulose[34] mais également dans le procédé Biofine.[4,7,16] Ce dernier est l'une des technologies les plus abouties pour la synthèse de l'acide lévulinique. En effet, il utilise comme matière première des sucres issus de la biomasse comme la cellulose et de l'acide sulfurique. Avec ce procédé, l'acide lévulinique (obtenu par hydratation du 5-HMF) est isolé avec un rendement atteignant 70 à 80%.[4] Pour obtenir ce rendement, le procédé Biofine est un procédé continu qui repose sur deux étapes distinctes. La première constitue l'étape clé et vise à synthétiser le 5-HMF en utilisant un procédé biphasique.

c) Les liquides ioniques

Un liquide ionique est une paire d'ions de nature organique et inorganique qui possèdent notamment les propriétés suivantes : une faible pression de vapeur saturante et une température de fusion n'excédant pas 100 °C.[84,85] Leur utilisation a été limitée pendant longtemps. En effet, même si les premiers liquides ioniques ont été décrits en 1914[84], c'est en 1992 que le groupe de Wilkes[86] décrit les premiers composés intéressants. Ces derniers comportent au sein de leurs structures un groupement imidazolium. Les plus communément utilisés sont les *N,N*-dialkylimidazolium dont la structure est présentée ci-dessous.

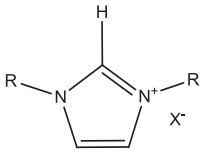


Figure 14 : Exemple de structure d'un liquide ionique dont le cation est un dialkylimidazolium

Les liquides ioniques font l'objet de nombreuses applications et sont notamment étudiés pour la synthèse du 5-HMF.[87] En 2003, le groupe de Moreau[88] fut le premier à rapporter une synthèse de 5-HMF à partir d'un liquide ionique. Cette synthèse, réalisée à partir d'une solution de D-fructose et de 1-butyl-3-méthylimidazolium tetrafluoroborate ($BMIM^+$ BF_4^-) en présence d'Amberlyst 15 chauffée pendant 3 heures à seulement 80 °C, permet l'obtention de 5-HMF avec un rendement de 50 %. Il est à noter que le rendement de 50% est un rendement de produit non isolé, calculé par HPLC couplée à un détecteur UV-Visible.

En 2006, ce même groupe[89] confirme ses travaux préliminaires en publiant une étude sur la déshydratation du D-fructose et du saccharose en présence de chlorure de *1H*-3-méthylimidazolium ($HMIM^+$ Cl^-). Ils obtiennent ainsi un rendement HPLC en 5-HMF de 92% après avoir chauffé la solution pendant 45 minutes à 90°C. Les auteurs notent que dans ces conditions, aucune trace de produits secondaires issus de la décomposition du 5-HMF n'a été détectée. Les auteurs expliquent cette sélectivité exceptionnelle par une étude cinétique. En effet, ils se sont intéressés au facteur préexponentiel A de la loi d'Arrhénius. Ils ont mis en évidence une différence de 8 ordres de grandeur entre les liquides ioniques et un catalyseur acide de type zéolithe pour la formation de 5-HMF tandis que pour la décomposition, ils mettent en évidence que cette différence est de 2 unités logarithmique. Ainsi, ils mettent en évidence l'intérêt des liquides ioniques à la fois pour la formation et la décomposition du 5-HMF.

En appliquant cette découverte, l'équipe de Li[74] rapporte en 2009 une méthode efficace pour la synthèse de 5-HMF obtenu à partir de D-glucose. Pour cela les auteurs préparent une solution de D-glucose à laquelle ils ajoutent un catalyseur ($CrCl_3$) et un liquide ionique de type [C_4MIMCl], solution qu'ils placent aux micro-ondes (P=400W) pendant 1 min. Ainsi, les auteurs obtiennent un rendement en 5-HMF de 91%.

De plus, cette même équipe[74] révèle une propriété intéressante des liquides ioniques. En effet, les auteurs montrent que les liquides ioniques solubilisent la cellulose. Cette propriété est confirmée, en 2010 par l'équipe de Zhang *et al.*[90]. Pour cela, ils étudient la conversion de la cellulose en présence d'un liquide ionique, de nature proche de celui utilisé par le groupe de Li,[74] le chlorure de 1-alkyl-3-méthylimidazolium noté [$RMIM^+Cl^-$]. Ainsi, les auteurs montrent qu'en plus de solubiliser la

cellulose, ce liquide ionique permet, lorsque la température est inférieure à 140°C et en présence d'un catalyseur ($CrCl_2$), la synthèse de 5-HMF. Dans ces conditions, les auteurs affirment obtenir une conversion de la cellulose pouvant aller jusqu'à 89%, ce qui est remarquable. Les auteurs ont également effectué cette même réaction en l'absence de catalyseur au chrome. Dans ces conditions, ces derniers obtiennent des oligoglycosides de D-glucose avec un rendement de 97%, caractérisés par Maldi-Tof et dont le nombre de monomère de D-glucose, compris entre 1 et 15, est démontré (Schéma 42). En effet ce spectre (présenté sur la Figure 15) laisse apparaitre plusieurs ions moléculaires dont la perte de masse de 162 pourrait tout à fait correspondre à un motif D-glucose déshydraté (180-18 $g.mol^{-1}$) .

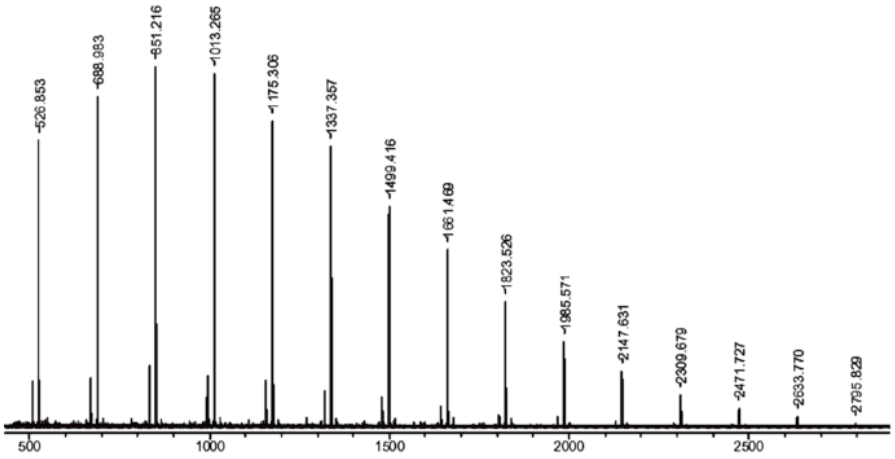


Figure 15 : Analyse Maldi-Tof MS des oligoglycosides de D-glucose[90]

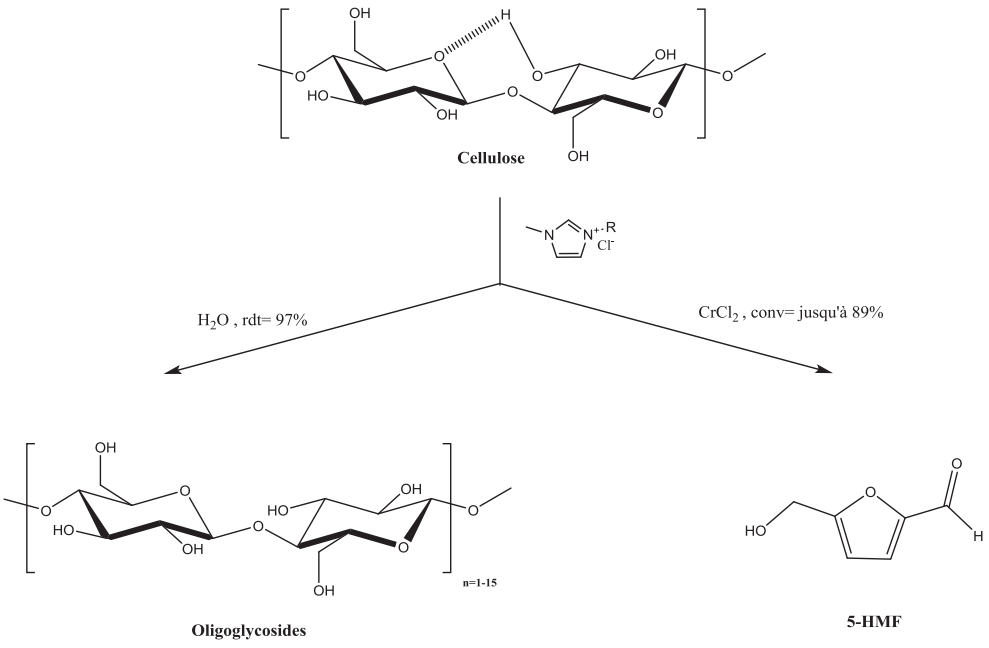


Schéma 42 : Formation d'oligoglycosides et de 5-HMF à partir de cellulose en présence d'un liquide ionique[90]

Nous venons donc de voir à quel point les liquides ioniques sont prometteurs. Cependant, leurs coûts encore trop élevés et leur toxicité potentielle constituent un frein pour une éventuelle utilisation en industrie.

C. Réactivité du 5-HMF en conditions hydrothermales

Nous venons de voir dans le paragraphe précédent à quel point il est difficile d'isoler le 5-HMF en milieu aqueux tant sa réactivité est grande. Nous nous proposons donc dans cette partie de discuter de cette réactivité et plus précisément de celle mise en jeu lors de la formation des acides lévulinique et formique ainsi que des humines.

Pour cela, nous allons dans un premier temps décrire ces deux réactions et nous verrons notamment qu'elles sont mécanistiquement très proches et donc conflictuelles. Nous nous intéresserons ensuite aux différents paramètres permettant d'influencer la proportion d'acide lévulinique par rapport à celle des humines.

1. Décomposition du 5-HMF en acides lévulinique et formique.

a) Les principales applications des acides lévulinique et formique

L'acide formique est actuellement produit industriellement par hydratation du monoxyde de carbone.[32] Il possède notamment des propriétés réductrices .[32] Il est cité par exemple dans la réduction du 5-HMF en alcool correspondant.[33]

En effet, en présence d'espèce(s) pouvant être réduite(s), il est possible de décarboxyler l'acide formique et libérer un ion hydrure, H^-. Afin d'illustrer cela, voici ci-dessous le mécanisme de la réaction d'Eschweiler-Clark.

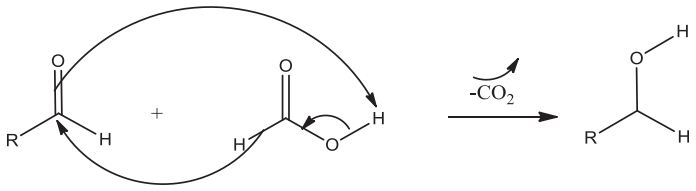


Schéma 43 : Mécanisme de décarboxylation de l'acide formique en présence d'un aldéhyde

L'acide lévulinique est utilisable en tant qu'intermédiaire réactionnel pour la synthèse de composés valorisables. [7,8,46,91,92,93] En effet, l'acide lévulinique appartient à la classe des céto-acides. Ces deux fonctions réactives lui confèrent donc une multitude de voies de valorisations possibles.

C'est pourquoi, ces dernières années, il a fait l'objet de nombreuses études. Ces dernières ont montré notamment que l'acide lévulinique était un intermédiaire intéressant pour l'obtention de molécules organiques possédant des applications dans divers domaines de la chimie. Ces importantes applications lui ont permis de rentrer dans le top 12 des composés bio-sourcés du DOE.[16] En effet, ce céto-acide possède des applications dans le domaine des essences,[8,16,46,94] des solvants,[8,16,46,92] des herbicides/pesticides[8,46] et également des plastiques.[8,46] De plus, de nombreux composés sont accessibles à partir de cette molécule. Trois de ces composés font l'objet d'une demande importante, comme le méthyltétrahydrofurane (MeTHF)[7] qui peut être utilisé à la fois comme solvant et comme bio-essence, l'acide Δ-aminolévulinique[7,95] agissant en tant qu'herbicide/pesticide, et enfin l'acide diphénolique[7] utilisé dans le domaine des polymères et pouvant notamment remplacer le bisphénol-A, un monomère dont la toxicité est aujourd'hui discutée, notamment en France (Figure **16**).

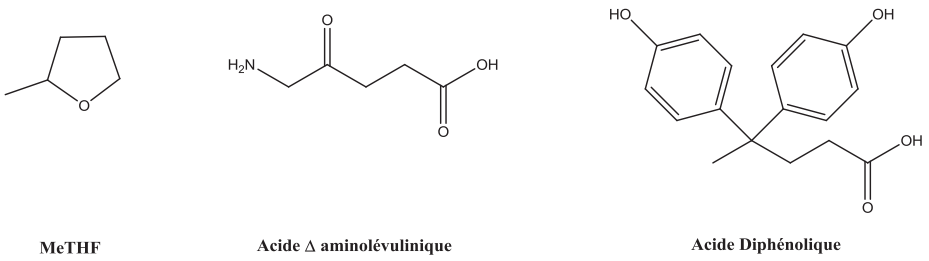


Figure 16 : Structure de trois composés intéressants obtenus à partir de l'acide lévulinique

Christian *et al.*[96] décrivent une synthèse indirecte du MeTHF à partir de l'acide lévulinique par une double réduction catalytique en présence de H_2 sous pression et d'un catalyseur d'oxyde de Cuivre et de Chrome. La première réduction permet d'obtenir la γ-valérolactone (GVL) à partir de l'acide lévulinique tandis que la deuxième permet la réduction de la lactone en 1,4-pentanediol (PDL). Enfin une étape de déshydratation du diol permet l'obtention du MeTHF avec un rendement global de 3% à partir d'acide lévulinique) (Schéma 44).

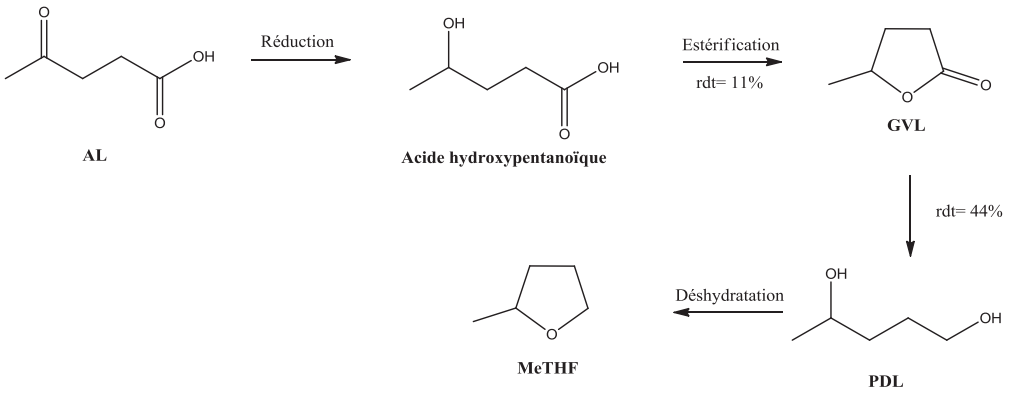


Schéma 44 : Synthèse du MeTHF à partir de l'acide lévulinique[96]

Ce rendement étant très faible, des efforts ont été réalisés afin d'optimiser cette synthèse. Ainsi, une synthèse a été brevetée par l'équipe d' Elliott.[97] Cette synthèse est basée sur une réduction au H_2 en remplaçant le catalyseur à l'oxyde de Cu/Cr par un catalyseur Pd/Rh. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir un rendement en MeTHF de 83% au laboratoire à partir d'acide lévulinique.

b) Mécanisme de formation des acides lévulinique et formique à partir du 5-HMF

La décomposition en catalyse acide des hexoses en acide lévulinique est bien connue.[47,48,98] Comme rappelé précédemment, c'est en 1985, que le groupe d'Horvat[47] s'intéressa à la synthèse de l'acide lévulinique et proposa un mécanisme de formation. Ce dernier met en jeu non seulement le 5-HMF (obtenu par déshydratation de l'hexose) mais également de nombreux intermédiaires réactionnels qui sont très peu stables et donc difficilement isolables. Pourtant, l'équipe d'Horvat a pu isoler quelques-uns d'entre eux et a pu les analyser par RMN ^{13}C et, ainsi, proposer un mécanisme basé sur l'hydratation du 5-HMF puis sur l'ouverture de l'hémiacétal ainsi formé. Ce mécanisme est développé ci-après (Schéma 45).[47]

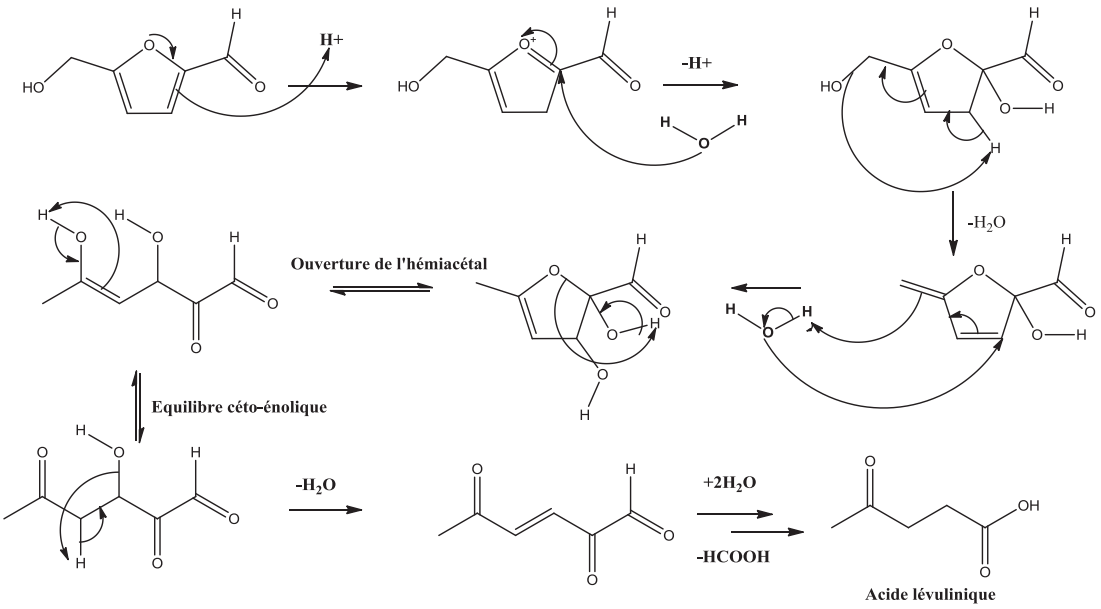


Schéma 45 : Mécanisme de décomposition du 5-HMF en acides lévulinique et formique[47]

Ainsi, il est mis en évidence par les auteurs que les acides lévulinique et formique sont formés, dans ces conditions, en quantité équimolaire.

Pour confirmer cela, la stabilité des acides lévulinique et formique a été étudiée à haute température en présence d'acide par le groupe de Girisuta.[46] Pour cela, ce dernier a réalisé une étude cinétique sur une période de près de 200 minutes impliquant une solution de 5-HMF et de H_2SO_4 chauffée à T=98°C.

Pendant cette dernière, les auteurs se sont intéressés aux quantités d'acides lévulinique et formique formées. Les résultats obtenus ont permis de tracer une courbe présentant l'évolution de la formation de ces deux acides en fonction du temps (Figure 17). Ainsi, ils confirment que les acides lévulinique et formique se forment en quantité équimolaire et qu'ils sont stables dans ces conditions d'études.

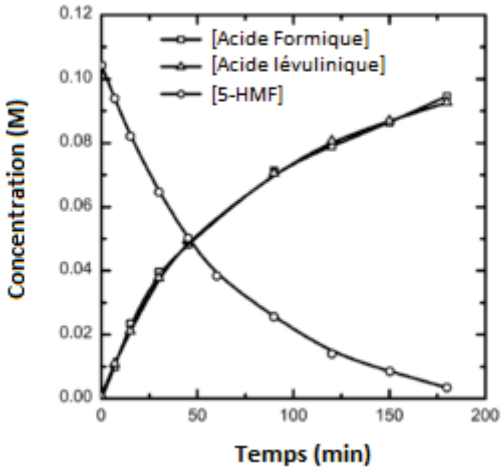


Figure 17 : Evolution des concentrations des acides lévulinique et formique[46]

De façon analogue, le groupe de Lund[45] s'est également intéressé à la stabilité des acides lévulinique et formique à haute température, en milieu acide. Pour cela, les auteurs ont réalisé trois échantillons à partir d'une solution de 5-HMF en présence de H_2SO_4, chauffés à trois températures différentes (118, 125 et 135 °C). Les trois phases liquides ainsi obtenues ont été analysées par HPLC et ont mis notamment en évidence la présence équimolaire d'acides lévulinique et formique et ont donc confirmé la stabilité de ces deux acides dans ces conditions d'étude en montrant notamment l'absence de réactions entre ces deux acides et les composés intermédiaires éventuellement formés.

2. Polymérisation du 5-HMF en humines

Il est maintenant bien établi que le procédé impliquant la décomposition du 5-HMF en catalyse acide implique deux voies distinctes. La première, bien connue, implique la déshydratation de ce dernier pour conduire aux acides lévulinique et formique, la deuxième, moins bien établie, implique la polymérisation du 5-HMF pour conduire aux humines.[50,49]

Ce solide a longtemps été considéré par les chercheurs comme un produit secondaire dans la formation de l'acide lévulinique. Pourtant, ce n'est que dernièrement que des études ont été menées sur ce solide pour notamment comprendre son mécanisme de formation et ainsi limiter sa formation

au profit des acides lévulinique et formique mais également pour le transformer chimiquement et ainsi pouvoir le valoriser.

En 2011, le groupe de Lund[48] proposa une étude pour déterminer la structure des humines formés à partir d'une solution de 5-HMF chauffée en milieu acide. Cette étude se base sur les travaux réalisés en 1985 par le groupe d'Horvat[47] et repose sur l'analyse et la comparaison des spectres Infra-Rouge des humines obtenues en catalyse acide à partir de D-glucose, de D-fructose, de 5-HMF et enfin de cellobiose.[45,48] Cette étude a permis aux auteurs de proposer une structure pour les humines. Il est aussi montré que même si les spectres Infra-Rouge des humines obtenues à partir des deux osides et du 5-HMF sont très proches, il existe toutefois des différences expliquées par le mécanisme de formation.

Les groupes de Rasmussen[99] et de Weckhuysen[98] se sont appuyés sur cette étude pour travailler sur la structure des humines en 2013 et 2014. En effet, ce dernier a publié une étude basée sur la synthèse et la caractérisation d'humines synthétisées en catalyse acide à partir de D-glucose, D-fructose, D-xylose et de D-glucose à laquelle a été ajoutée une petite quantité de 5-HMF. Pour cela, les auteurs ont synthétisé ces différentes humines et ont comparé les rendements obtenus, les spectres Infra-Rouge et enfin les spectres RMN ^{13}C. Afin de renseigner le taux d'hydratation du solide, ils ont réalisé sur un solide une analyse élémentaire et un diagramme de van Krevelen (diagramme donnant l'évolution du rapport O/C en fonction du rapport H/C). Enfin, le spectre GC/MS d'un solide chauffé à 600°C a été enregistré. L'ensemble de ces résultats a été analysé et a permis aux auteurs de confirmer les éléments avancés par le groupe de Lund[48] mais également de proposer une structure des humines plus précise que celle proposée précédemment.

Enfin, en 2015, le groupe de Seshan[56] a également étudié la structure de ce solide. Pour cela, ils ont procédé de façon identique aux groupes de Lund et de Weckuysen. Ils ont synthétisé des humines à partir d'une solution de D-glucose acidifiée et chauffée à 180°C pendant 6 heures. Sur ces solides, ont été effectués des analyses élémentaires et des RMN ^{13}C. L'ensemble de ces analyses ont permis de confirmer la structure proposée par les groupe de Lund[48] et de Weckhuysen.[98] Nous nous proposons dans la suite de l'étude de développer cette structure ainsi que le mécanisme permettant son obtention.

a) Structure des humines

En 2011, le groupe de Lund[48] réussit à proposer une structure pour la formation des humines en catalyse acide. Pour cela les auteurs ont synthétisé trois échantillons différents d'humines obtenus en catalyse acide (H_2SO_4 à 0,1M) et chauffés à 125°C, le premier à partir de D-glucose, le deuxième à

partir de D-fructose et enfin le troisième obtenu à partir de 5-HMF. Enfin, ils ont réalisé une analyse IR sur chacun d'entre eux (Figure 18).

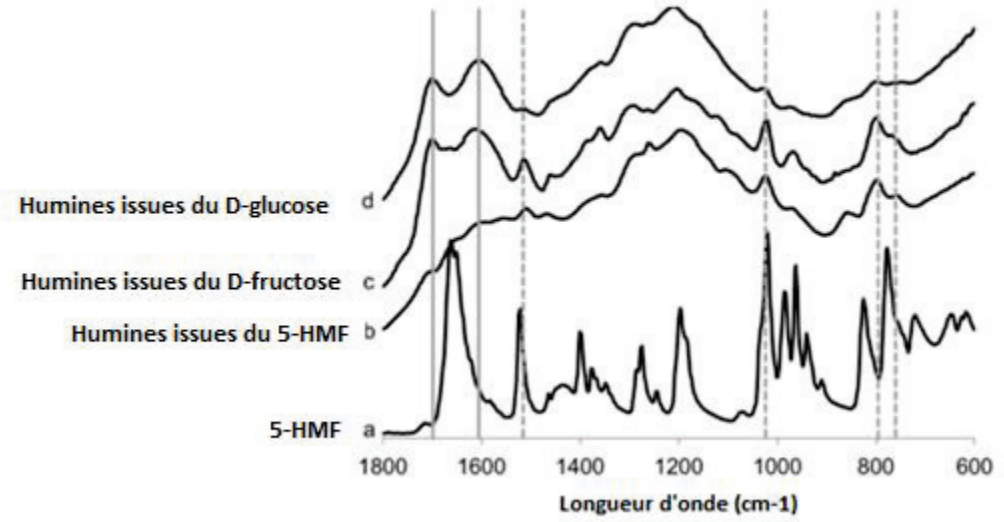


Figure 18 : Spectres IR obtenus par l'équipe de Lund

En tout premier lieu, les auteurs observent une forte ressemblance entre les spectres des humines issues du D-glucose, du D-fructose et du 5-HMF. En effet, ces derniers présentent une allure identique entre 1100 et 1400 cm^{-1}. Les auteurs en ont donc conclu une structure proche pour les trois solides. En revanche, en s'intéressant aux bandes comprises entre 750 et 850 cm^{-1} et à celles à 1030 cm^{-1} et 1525 cm^{-1}, les auteurs ont mis en évidence des différences. Afin de déterminer la nature de ces différences, les auteurs ont comparé ces vibrations au spectre du 5-HMF commercial. Ainsi, les auteurs ont pu en déduire que ces bandes sont caractéristiques du 5-HMF, plus précisément des noyaux furaniques de ce dernier. Les auteurs en concluent que la structure des humines est composée de motifs furaniques et que ces derniers sont responsables des différences de structures observées pour les humines issues du D-glucose, du D-fructose et du 5-HMF. Nous verrons par la suite comment le mécanisme de formation proposé par cette équipe explique cette observation expérimentale.

En 2013, le groupe de Weckhuysen[98] s'appuya sur ces travaux pour proposer une structure pour la formation des humines en catalyse acide. Pour y parvenir, il prépare plusieurs échantillons d'humines en réalisant différentes solutions aqueuses de sucres (D-glucose, D-fructose et xylose), un acide minéral (H_2SO_4) à 0,01M, solutions qu'ils chauffent à 180°C pendant 6 heures. Comme le groupe de Lund, les auteurs expliquent obtenir deux phases. La première, solide, constituée d'humines et de composés hydrosolubles tels que des sucres résiduels; la deuxième, liquide, constituée de composés hydrosolubles tels que des sucres résiduels, des oligomères solubles, du 5-HMF (<1%), de l'acide lévulinique et de l'acide formique (mis en évidence par HPLC, GPC et RMN ^{1}H et ^{13}C).

Aussi, concernant l'analyse de la phase solide et afin d'éliminer les composées hydrosolubles adsorbés à la surface des humines, les auteurs ont mis au point un protocole de lavage fastidieux composé d'un lavage à l'eau suivi d'une extraction solide-liquide de type Soxhlet d'une durée de 24 heures (Schéma 46).

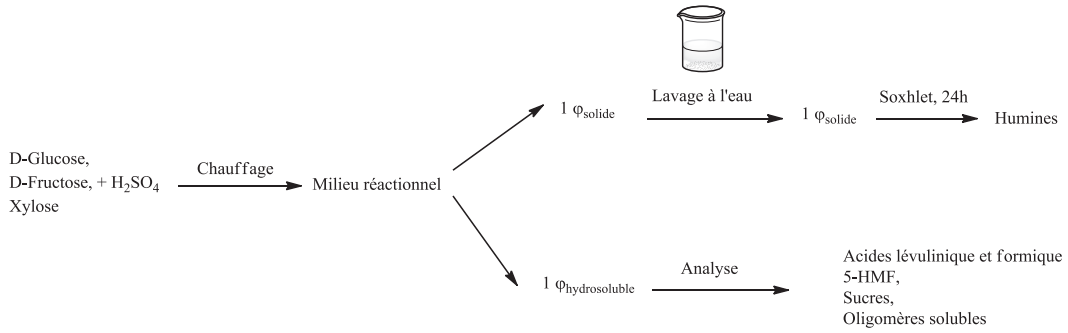


Schéma 46 : Préparation et purification des humines

Une fois cette étape de lavage effectuée, le solide obtenu a été analysé par analyse élémentaire, microscopie, infra-rouge et par RMN ^{13}C solide CPMAS.

Les spectres infra-rouge obtenus révèlent une bande d'absorption à 3400 cm^{-1} attribuable à la présence de fonction hydroxyle, une bande d'absorption à 2900 cm^{-1} attribuable à la présence de CH sp^3 et une bande d'absorption à 1700 cm^{-1} caractéristique de carbonyles (aldéhyde, cétone, acide carboxylique, autres). Enfin, des bandes caractéristiques des noyaux furaniques à 1020 et 1600 cm^{-1} ont également été identifiées.

Il est à noter que le groupe de Lund[48] avait mis en évidence une différence entre les deux spectres infra-rouges des solides issus du D-glucose et du D-fructose, différence se situant notamment au niveau des signaux furaniques. Ils en avaient déduit alors une présence de motifs furaniques pour le solide issu du D-glucose moins importante que pour le solide issu du D-fructose. Cette différence n'a pas été confirmée par Weckhuysen *et al.*[98] Les auteurs expliquent cela en rappelant que le mode expérimental mis en œuvre pour la synthèse des humines n'était pas totalement identique, notamment en termes de température et de temps de chauffage.

Afin de compléter l'étude de ces solides synthétisés par le groupe de Lund,[48] d'autres analyses ont été réalisées et notamment une analyse RMN ^{13}C CPMAS des humines issues du D-glucose et du D-fructose (Figure 19).

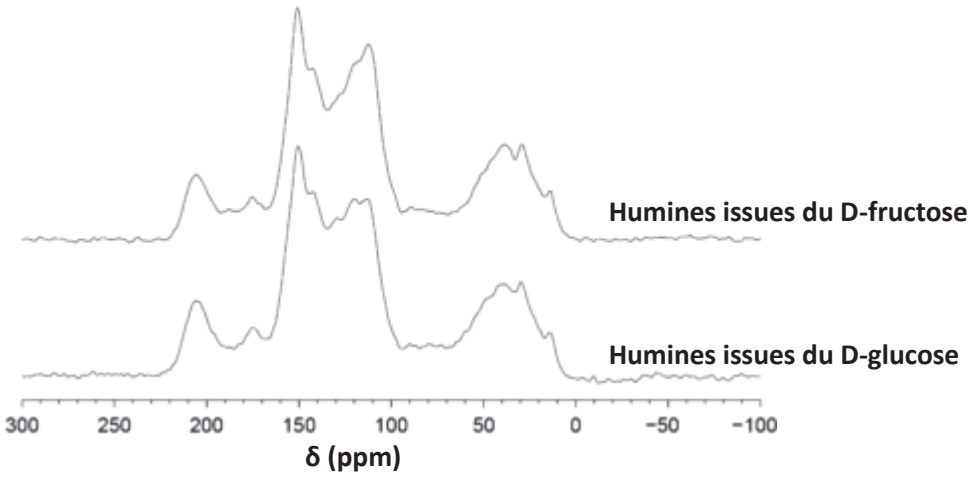


Figure 19: RMN ^{13}C CPMAS des humines

L'analyse par RMN ^{13}C CPMAS des humines confirme les conclusions obtenues à partir des spectres infra-rouge. En effet, cette étude montre, aussi bien pour le solide issu du D-glucose que celui issu du D-fructose, la présence de carbones aliphatiques à $0<\delta<60$ ppm, la présence de noyaux furaniques à $90<\delta<160$ ppm et enfin la présence de carbonyles à δ 160-210 ppm. Ainsi, les auteurs confirment que les structures des humines issues du D-glucose et du D-fructose sont similaires. Seule l'intégration au niveau des carbones sp^2 furaniques diffère légèrement. Selon les auteurs, la différence de réseau dans la morphologie du solide pourrait expliquer cette observation.

Des analyses élémentaires ont également été réalisées sur les solides obtenus à partir du D-glucose et du D-fructose. Ces dernières montrent un rapport O/C et H/C de 0,36 et 0,79, respectivement, pour le solide issu de D-glucose tandis que les analyses élémentaires du solide issu du D-fructose montrent un rapport O/C et H/C de 0,36 et 0,76, respectivement. Les auteurs ont donc pu conclure à une grande similitude entre les solides issus du D-glucose et du D-fructose. A partir de l'ensemble de ces résultats, ils ont pu tracer un diagramme de van Krevelen (Figure 20) permettant d'estimer le niveau d'hydratation d'un produit et de le comparer aux différents réactifs utilisés.

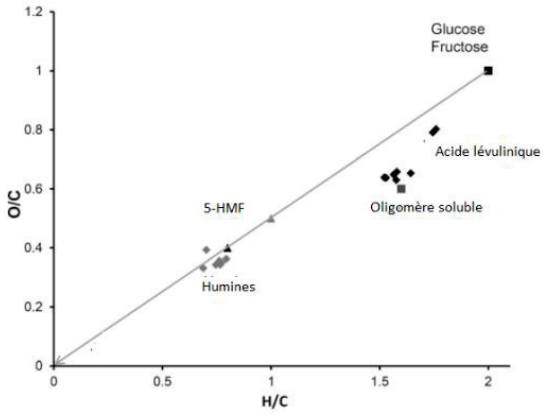
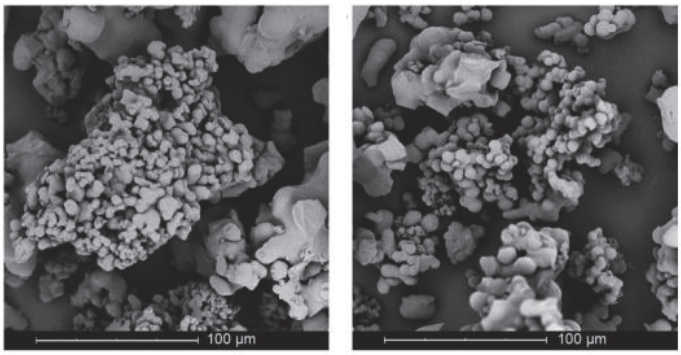


Figure 20 : Diagramme de Van Krevelen[98]

Ainsi, en analysant ce diagramme, les auteurs montrent que les humines formées sont plus déshydratées que les réactifs (sucres, 5-HMF). Ils en déduisent donc que les humines sont probablement formées par une succession de réactions de déshydratation à partir des différents composés présents dans le milieu réactionnel. Enfin, l'analyse par microscopie SEM des différentes humines a montré l'influence de la nature du sucre utilisé sur la morphologie du solide, bien que leur composition soit très similaire (figure 21).



Humines issues de D-glucose **Humines issues de D-fructose**

Figure 21 : Morphologie des différentes humines

D'après les auteurs, le solide formé à partir d'hexoses tels que le D-fructose ou le D-glucose est composé de particules sphériques de 3-5 µm. Toutefois, les auteurs expliquent que les humines issues du D-fructose sont composées de particules légèrement plus grosses que celles issues du D-glucose. Ainsi, les auteurs montrent que la morphologie du solide est intimement liée à la nature du sucre utilisé. En conclusion, les auteurs proposent la structure pour les humines ci-dessous (Figure 22).

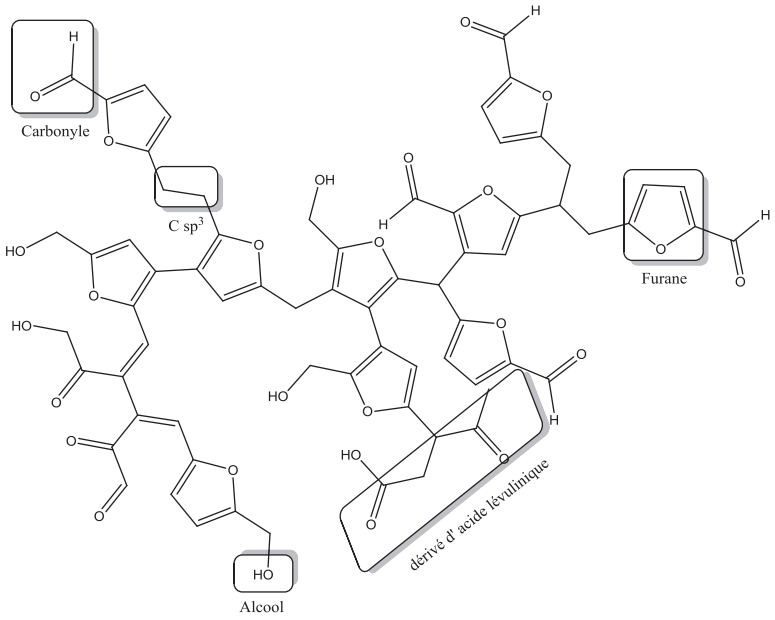


Figure 22: Proposition de structure pour les humines issues du D-glucose[98]

Cette structure de solide est en accord avec l'ensemble des analyses et laisse apparaitre la réticulation du réseau. Toutefois, il est à noter que cette structure contient un dérivé d'acide lévulinique. Cela semble donc signifier que les auteurs impliquent l'acide lévulinique dans le mécanisme de polymérisation pour la formation des humines. Cependant, l'ensemble des études réalisées jusqu'alors et dont nous avons connaissance[45,46] excluent la possibilité que cet acide fasse partie intégrante du réseau du solide (cf stabilité des acides lévulinique et formique).

Enfin, en 2015, le groupe de Seshan[56] a confirmé la proposition de structure faite par Weckhuysen *et al*.[98]. Pour cela, comme rappelé précédemment, ils ont procédé de façon identique aux groupes de Lund[48] et de Weckuysen.[98] Ils ont donc, dans un premier temps, synthétisé des humines à partir d'une solution de D-glucose acidifiée et chauffée à 180°C pendant 6 heures. Puis, afin de confirmer la structure des humines, ils ont effectué une RMN ^{13}C CP-MAS (Figure 23).

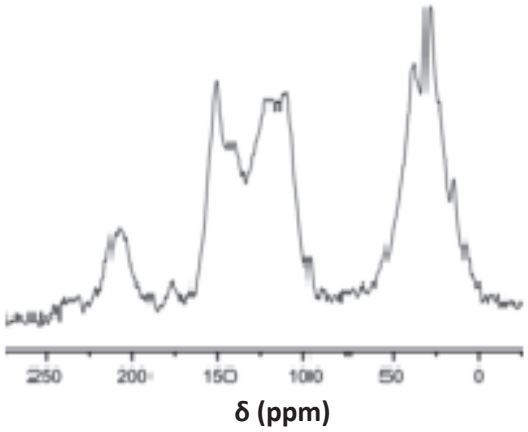


Figure 23: Spectre RMN ^{13}C CP-MAS des humines[56]

L'analyse de ce spectre RMN ^{13}C CPMAS des humines, réalisée par les auteurs, confirme la présence de carbones aliphatiques à δ 0-60 ppm (signal plus intense que sur la RMN ^{13}C proposée par l'équipe de Weckhuysen[98] (cf figure 19)), la présence de noyaux furaniques à δ 90-160 ppm et enfin la présence de carbonyles à δ 160-210 ppm. Ce spectre est donc bien en accord avec les travaux réalisés par l'équipe de Weckuysen[98] et avec leur proposition de structure.

b) Mécanisme de formation des humines

Le mécanisme de formation des humines en catalyse acide est resté longtemps méconnu. En effet, la chimie de déshydratation des sucres est une chimie complexe impliquant de nombreux composés intermédiaires aux réactivités importantes. Il est donc relativement difficile de proposer un mécanisme réactionnel en accord avec l'ensemble des analyses réalisées par les différentes études.

Pourtant, en 1985, le groupe de Horvat[47] proposa la formation d'un intermédiaire réactionnel, très réactif, le 2,5-dioxo-6-hydroxyhexanal (DHH). Les auteurs expliquent que sa formation repose, sur deux étapes majeures. La première est basée sur l'hydratation du 5-HMF formant ainsi un hémiacétal, la deuxième est basée sur l'ouverture de ce dernier (Schéma 47).

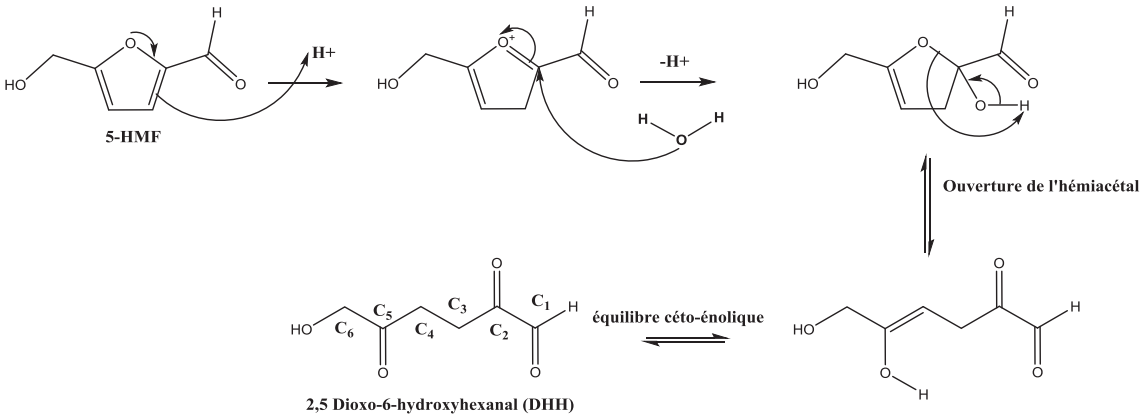


Schéma 47 : Formation du 2,5-dioxo-6-hydroxyhexanal (DHH)[47]

Comme annoncé par le groupe d'Horvat,[47] ce composé possède une réactivité très importante et est donc difficilement isolable. En effet, le DHH possède une activité nucléophile, due à la présence de protons acides énolisables (pKa 12-13) sur les carbones C_3, C_4 et C_6. En conséquence, le DHH est apte à réagir sur tout électrophile comme les carbonyles (Schéma 48).

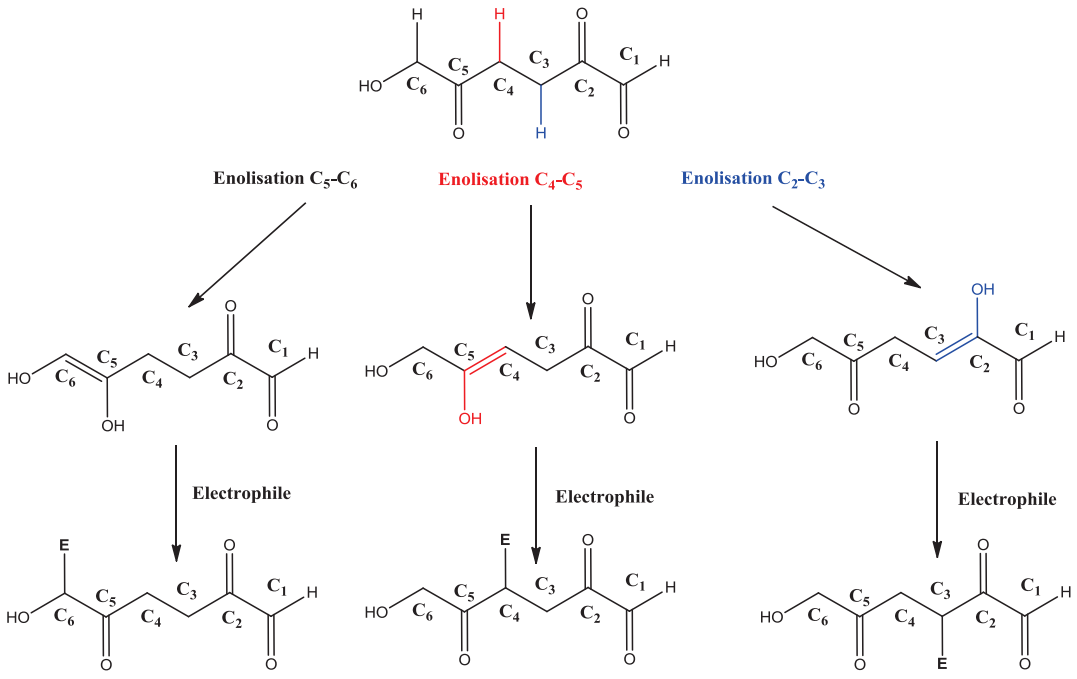


Schéma 48 : Réactivité du DHH vis à vis d'un électrophile

En conséquence, en considérant la fonction aldéhyde présente sur le 5-HMF et l'un des trois énols formés, le DHH et le 5-HMF sont tout à fait à même de se condenser l'un sur l'autre selon une réaction d'aldolisation/crotonisation. Pour illustrer cela, voici un exemple de condensation de l'énol 2,3 du DHH sur le 5-HMF (Schéma 49).

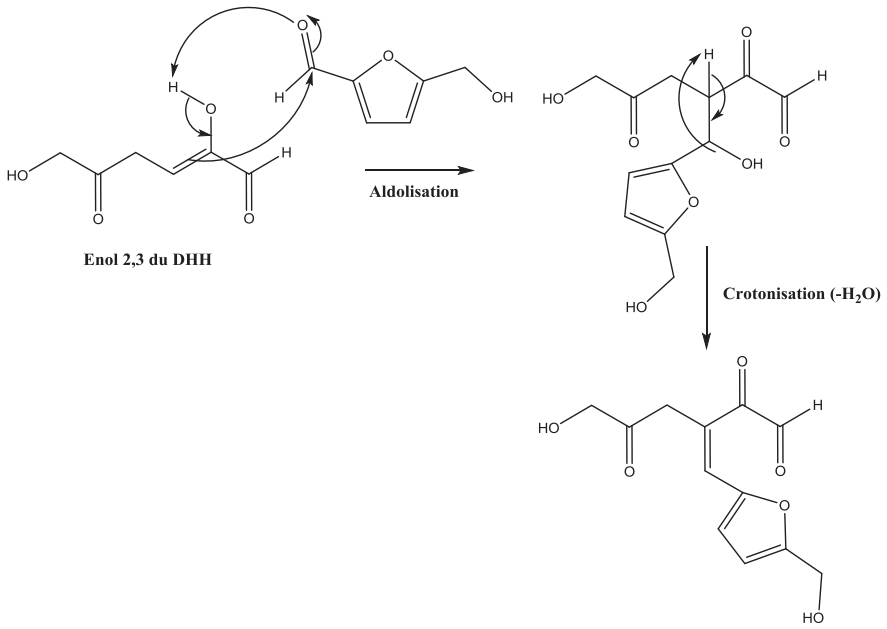


Schéma 49: Exemple de réaction de condensation du DHH sur le 5-HMF

Pour étudier cette éventualité, le groupe de Lund[48] a étudié les spectres infra-rouges des solides formés à partir de D-glucose, D-fructose et de 5-HMF et a montré que ces derniers étaient en adéquation avec cette hypothèse. En effet, ces spectres montrent la présence de bandes caractéristiques des noyaux furaniques du 5-HMF (1020-1050 cm^{-1}) et l'absence de bande caractéristique du carbonyle du 5-HMF (1670 cm^{-1}). Cette observation prouve l'insertion du 5-HMF au sein de la structure du solide par sa fonction aldéhyde et confirme donc l'hypothèse d'une réaction de type aldolisation éventuellement suivie d'une crotonisation.

Afin de confirmer cette observation, les auteurs ont synthétisé des humines obtenues à partir d'une solution de D-glucose, de H_2SO_4 et de benzaldéhyde. Une analyse IR réalisée sur ce solide a montré de façon claire l'insertion du benzaldéhyde au sein du solide. Ainsi, les auteurs semblent confirmer l'hypothèse impliquant la condensation du DHH sur le 5-HMF.

De plus, le DHH, de par la présence de deux carbonyles sous forme d'α-cétoaldéhyde, possède également une activité électrophile. En conséquence, ce composé pourra subir l'attaque de toute espèce nucléophile. En considérant ses fonctions cétone et aldéhyde, il est tout à fait envisageable que l'un des trois énols du DHH formé se condense sur une autre molécule de DHH et propage ainsi

la polymérisation. Pour illustrer cette hypothèse, l'équipe de Lund[48] a proposé le mécanisme ci-après.

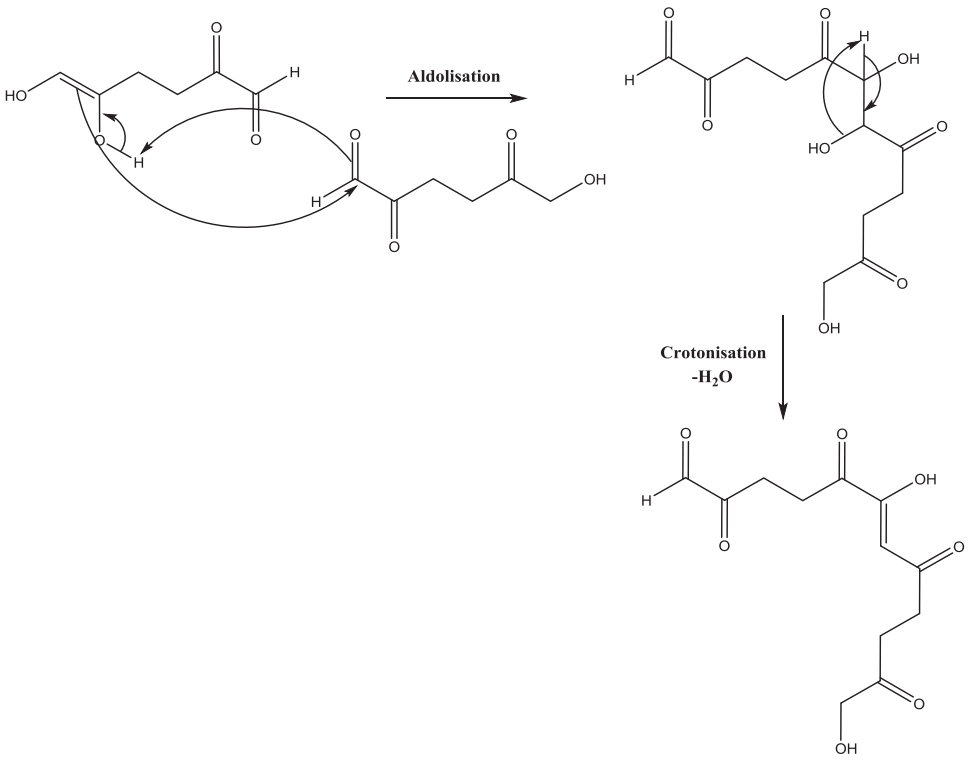


Schéma 50 : Exemple de condensation de l'énol du DHH sur le DHH

Ainsi, selon le groupe de Lund[48], cette structure constitue le squelette hydrocarboné sur lequel viendrait s'additionner par un mécanisme d'aldolisation/crotonisation une multitude de fonctions carbonyles présentes et disponibles dans le milieu réactionnel (aldéhyde du 5-HMF, aldéhyde d'un aldohexose ouvert, cétone d'un cétohexose ouvert, etc). Cette hypothèse pourrait également confirmer les différences légères observées sur les analyses IR enregistrées sur les humines issues du D-glucose, du D-fructose et du 5-HMF par l'équipe de Lund.

Afin de confirmer cette hypothèse, ce groupe a étudié les rendements et les conversions obtenus pour les humines synthétisées à partir de ces différents substrats (D-glucose, D-fructose, 5-HMF). Pour cela, des humines ont été synthétisées de la façon suivante. Trois solutions de D-glucose, D-fructose et de 5-HMF à 0,1 M, acidifiées avec du H_2SO_4 à 0,1 M ont été chauffées à 125 °C pendant 5 heures, 2 heures et 2 heures, respectivement. Les trois solides (humines) ont été séparés de la phase liquide, lavés et pesés. Les rendements et les conversions obtenus sont présentés dans le tableau ci-après.

	Temps (h)	Conversion (%) du D-glucose	Rendement (%)
Humines issues du D-glucose	5	12	29
Humines issues du D-fructose	2	85	24
Humines issues du 5-HMF	2	65	18

Tableau 3 : Conversion et rendements d'humines issues de D-glucose, D-fructose et de 5-HMF

Les résultats obtenus mettent clairement en évidence que les conversions pour les réactions menées avec le D-fructose et le 5-HMF sont nettement plus importantes que la conversion obtenue avec le D-glucose. En effet, les auteurs rappellent que le D-glucose existe majoritairement en solution aqueuse sous forme pyranose (>99%), forme stable, beaucoup plus difficile à ouvrir que la forme furanose du D-fructose et que le cycle furanique du 5-HMF. Or, l'étape limitante pour la synthèse des humines est justement la formation du 5-HMF. Ceci explique donc pourquoi la synthèse des humines est plus difficile à partir du D-glucose que du D-fructose**.**

En revanche, les auteurs remarquent que le rendement en humines synthétisées à partir du D-glucose et du D-fructose est beaucoup plus important que le rendement des humines issues du 5-HMF.

Les auteurs expliquent que cette observation serait due au mécanisme de formation des humines impliquant le DHH et notamment à la formation du squelette carboné. En effet, comme nous l'avons mentionné plus haut, ce dernier est responsable de la croissance de la chaine polymérique et est formé par condensation de l'énol du DHH sur l'aldéhyde d'un autre DHH. Or nous avons également rappelé le fait que cet énol peut également réagir sur tout composé carbonylé du milieu réactionnel. Ainsi, dans le cas de la formation des humines à partir de 5-HMF, la concentration en 5-HMF étant importante, l'énol du DHH est plus à même de réagir sur l'aldéhyde du 5-HMF que sur l'aldéhyde du DHH. Dans le cas des humines formées à partir du D-glucose et du D-fructose, l'énol du DHH peut également réagir sur l'aldéhyde du 5-HMF mais également sur d'autres composés intermédiaires comme sur le DHH lui-même ou sur d'autres composés formés lors de la décomposition du 5-HMF en acide lévulinique comme le 2,5-dioxohexan-3-ènal **(**Schéma 51**).** Les auteurs expliquent que ce composé est aussi réactif que le DHH et est donc à même de propager la polymérisation. Il en résulterait donc une formation plus importante d'humines pour le D-glucose que pour le 5-HMF.

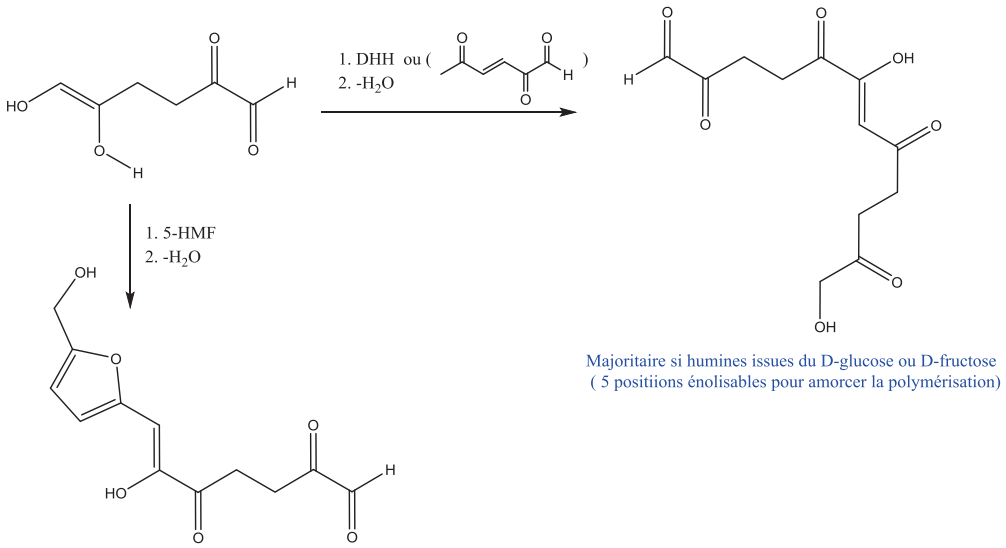


Schéma 51 : Mécanisme d'accroissement de la chaine polymérique expliquant les différences de rendements observées

En conclusion, le mécanisme de formation primaire des humines reposerait donc sur un mécanisme de condensation entre le DHH et toute espèce électrophile (carbonyle) présente dans le milieu réactionnel d'une part, et entre le DHH et les fonctions électrophiles du DHH lui-même d'autre part.

III. Conclusions du chapitre II

Nous avons vu dans cette partie bibliographique que le 5-HMF est très prometteur. En effet, cet hétérocycle possède de nombreuses voies de valorisation, notamment, pour l'obtention de composés possédant des propriétés intéressantes comme par exemple le MeTHF ou encore le FDCA. Nous avons également vu que ces nombreuses applications ont poussé les équipes de chercheurs à déterminer les conditions optimales permettant son obtention. Pour cela, diverses études ont été menées comme par exemple des études sur l'influence de la matière première ou encore sur l'influence des conditions opératoires (température, pH, type de catalyse, procédé). Concernant les procédés verts qui ont retenu notre attention, nous avons vu que de nombreuses équipes étudient actuellement la synthèse du 5-HMF à partir de polyosides naturels et renouvelables comme l'amidon ou la cellulose. Il a également été établi en présence d'eau, à haute température, et préférentiellement en présence d'un catalyseur acide, l'existence de réactions secondaires indésirables comme la formation des acides lévulinique et formique et la formation d'humines. Pour résoudre ce problème, un procédé biphasique a été mis au point visant à extraire le 5-HMF à mesure qu'il se forme utilisant des solvants à bas point d'ébullition comme le MIBK.

Enfin, concernant la formation des humines, l'étude menée par l' équipe de Lund[48] a montré que ce solide était issu, de la polymérisation d'un composé particulièrement réactif, le 2,5-dioxohydroxyhexanal (DHH), apte à réagir sur de nombreuses espèces électrophiles et notamment les fonctions aldéhydes du 5-HMF et/ou d'autres composés comme les sucres et d'autres produits secondaires. Le schéma de filiation à partir des données bibliographiques peut être celui-ci-après.

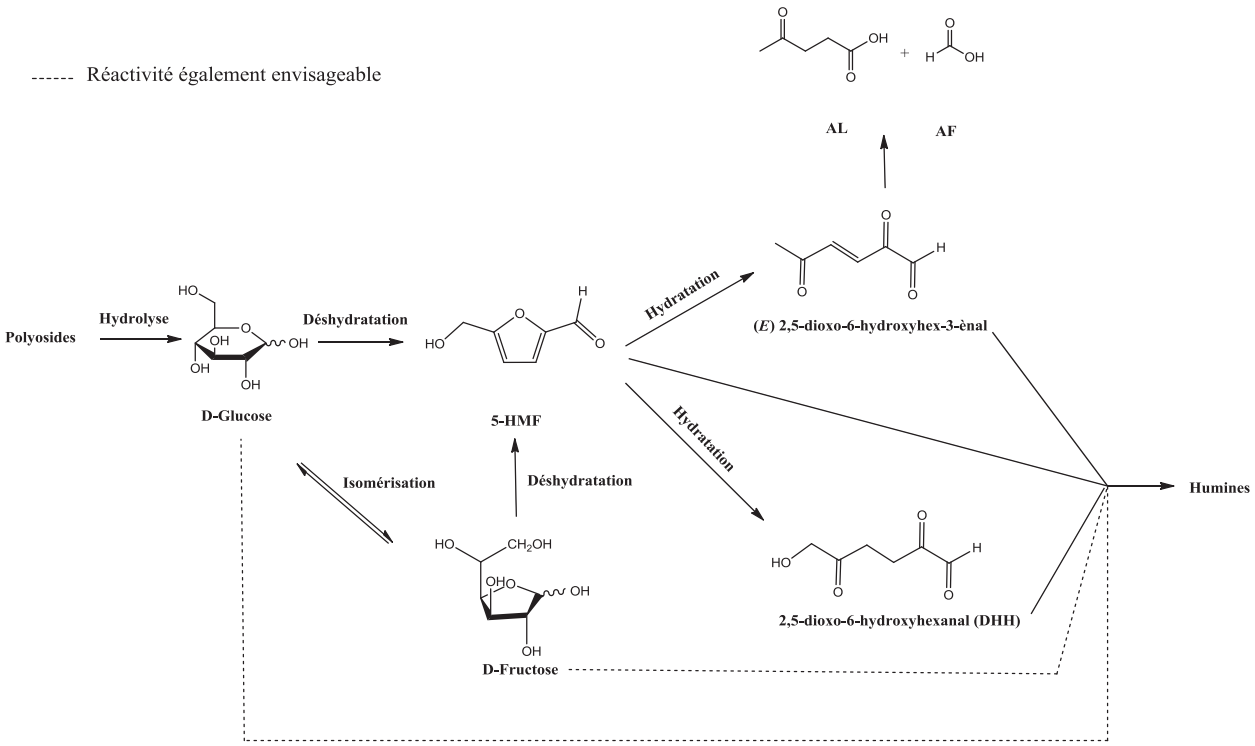


Schéma 52: Filiation des produits pour la décomposition hydrothermale des sucres en catalyse acide 2016

Chapitre III :

Méthodologie d'étude de la décomposition hydrothermale d'un ose

Comme rappelé en introduction, le but de cette thèse est la détermination des mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de la résine SAR, obtenue par chauffage, à haute température, d'une solution aqueuse d'un ose (le saccharose) en présence d'un catalyseur acide, le $(NH_4)_2SO_4$. Pour parvenir à cet objectif, nous avons mis au point une méthodologie. Cette dernière repose sur l'utilisation, au laboratoire, d'une réaction modèle basée sur le chauffage d'une solution aqueuse (ES=50%), de saccharose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15%) donnant lieu à l'obtention, selon le mode opératoire utilisé, de 3 phases distinctes : liquide, solide et gaz. (Schéma 53)

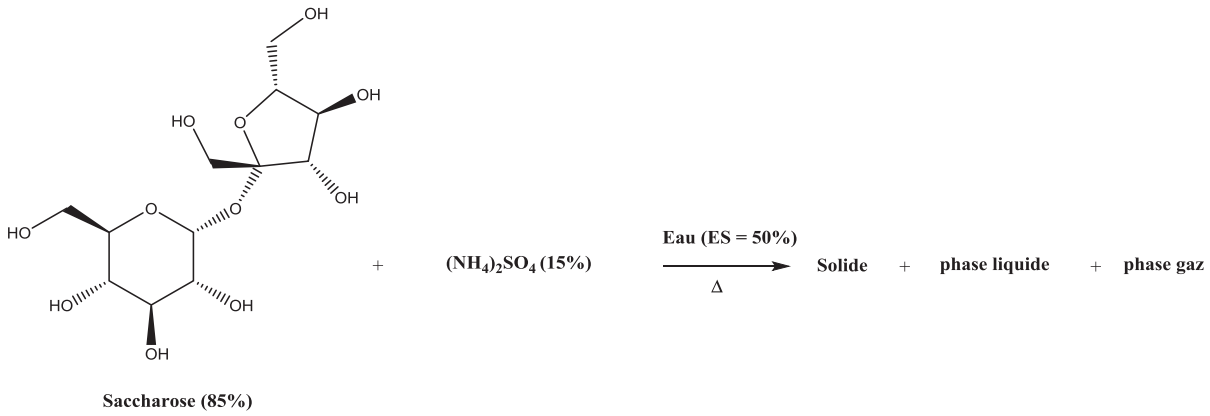


Schéma 53 : Réaction modèle envisagée pour l'étude

Nous avons alors émis une première hypothèse reposant non seulement sur le fait que le solide obtenu au laboratoire est la résine mais également, que la quantité de ce solide est proportionnelle aux propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues. Ainsi, le but du travail au laboratoire a été de proposer une structure pour ce solide puis de la comparer aux différentes structures renseignées dans la littérature. La seconde hypothèse repose sur le fait que les produits hydrosolubles présents dans la phase liquide sont, en partie, responsables de la formation du solide. Il a donc été question d'établir, par la suite, un schéma de filiation des différents produits analysés dans la phase hydrosoluble pour le confronter au schéma proposé à la fin de la partie bibliographique (schéma 51). Ainsi, nous serons en mesure de proposer un rôle pour chacun de ces produits en répondant notamment aux questions suivantes :

- ✓ Confirmer le rôle du 5-HMF dans la formation du solide : Fait-il partie intégrante du solide ? Si oui, sous quelle forme ? furane ? DHH ? Autres ?
- ✓ Quel est le rôle du sulfate d'ammonium ? Est-il un activateur ou bien un réactif ?
- ✓ Formons-nous les acides lévulinique et formique ? Si oui, en quelles proportions ?

I. Outils utilisés

Pour répondre à l'ensemble de ces problématiques, nous avons choisi de travailler sur les 3 phases obtenues lors de la mise en œuvre de notre réaction modèle (solide, liquide et gaz) afin de, les caractériser. Pour cela, nous avons utilisé puis validé des outils opératoires et analytiques. Puis, pour valider cette méthodologie, nous avons réalisé deux études cinétiques qui nous ont permis de faire un bilan de masse globale sur notre réaction modèle. Ainsi, une première partie de ce chapitre portera sur la présentation des outils que nous avons utilisés tandis qu'une deuxième partie portera sur les résultats que nous avons obtenus lors de la mise en œuvre des deux études cinétiques.

A. Mode opératoire

Comme annoncé ci-dessus, nous avons envisagé d'utiliser une réaction modèle basée sur le chauffage d'une solution aqueuse (Extrait Sec (ES) = 50%) de saccharose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15%). Cette dernière a été menée selon 3 modes opératoires différents. Le premier est un test que nous avons peu utilisé. Il est dit « coupelle » (Figure 24). Il s'agit d'un test utilisé en industrie, et proche du procédé industriel actuellement utilisé en termes de température et de temps de cuisson. De plus, il est facile à mettre en œuvre et permet d'étudier la nature des produits présents après lixiviation. Il permet l'obtention d'une unique phase solide. Le deuxième est une approche en tube scellé (Figure 24). Ce protocole est également facile à mettre en œuvre, et permet la réalisation de réactions avec des pressions n'excédant pas 7 à 8 bar. Et enfin, la dernière stratégie utilise un autoclave (Figure 24). Ce mode opératoire, plus complexe à mettre en œuvre, permet le suivi de la température et de la pression en temps réel au sein du réacteur. Ces deux derniers modes opératoires permettent l'obtention d'une phase solide, liquide et gazeuse.



Test coupelle



Tube scellé



Autoclave

Figure 24 : Différents modes opératoires utilisés

B. Suivi par RMN

En utilisant notre hypothèse basée sur le fait que les produits contenus dans la phase liquide sont, en partie, responsables de la formation du solide, nous avons cherché à déterminer la nature et le rôle

de chacun des produits hydrosolubles. Ainsi, nous avons mis au point une méthodologie analytique reposant sur la RMN ^{1}H. Malheureusement, lors de la réalisation des tests préliminaires sur le saccharose, nous avons remarqué que cette méthodologie n'était pas adaptée à ce substrat. En effet, les signaux relatifs aux protons pyranosiques du D-glucose et du D-fructose se superposent (Figure 25).

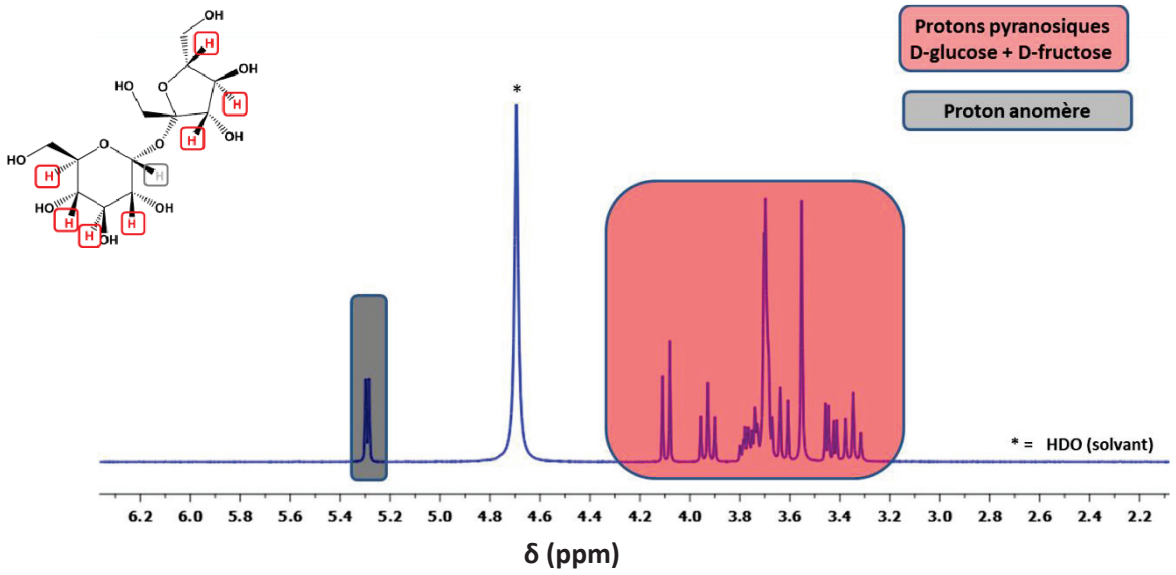


Figure 25 : RMN ^{1}H du saccharose (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Pour éliminer ce problème nous avons choisi de substituer, dans la réaction modèle présentée ci-dessus, le saccharose par le D-glucose selon le schéma ci-dessous :

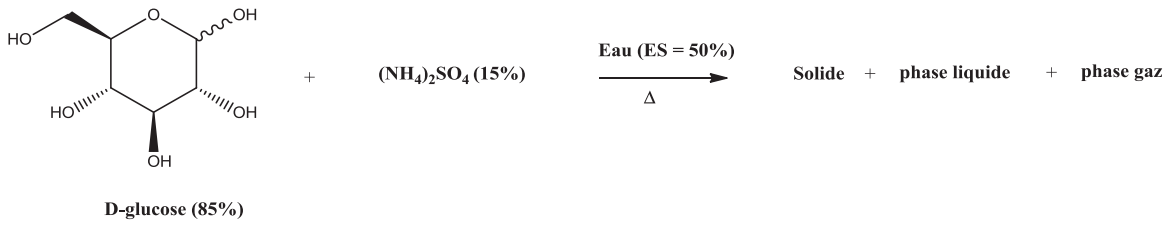


Schéma 54 : Réaction modèle retenue pour l'étude

L'avantage de cette substitution repose sur le fait que le D-glucose possède, en RMN ^{1}H, deux protons anomères caractéristiques de chacun des anomères résonnant à des fréquences différentes et permettant un suivi réactionnel (Figure 26).

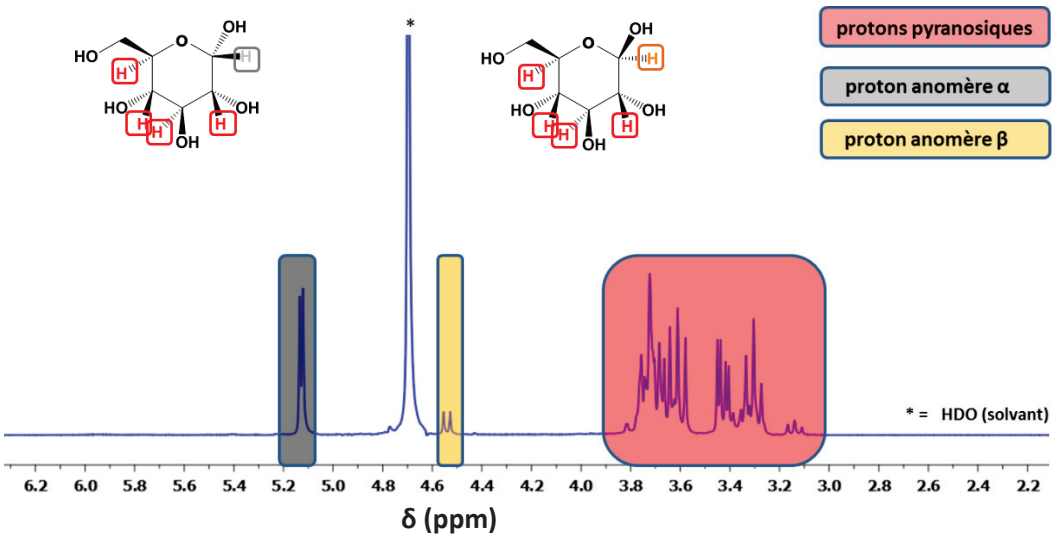


Figure 26 : RMN ^1H du D-glucose (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Pour confirmer cette proposition, nous avons cherché à comparer les solides issus du saccharose et du D-glucose. Nous avons donc chauffé, en autoclave et pendant 115 minutes (température maximale atteinte de 170°C), deux solutions aqueuses ; la première solution contenant du saccharose et du $(NH_4)_2SO_4$; la deuxième contenant du D-glucose et du $(NH_4)_2SO_4$. Ainsi, nous avons obtenu, pour chacun des substrats utilisés, 3 phases distinctes : liquide, solide et gaz. Ensuite, et afin d'obtenir deux solides parfaitement propres, nous avons mis au point un protocole de lavage (Figure 27).

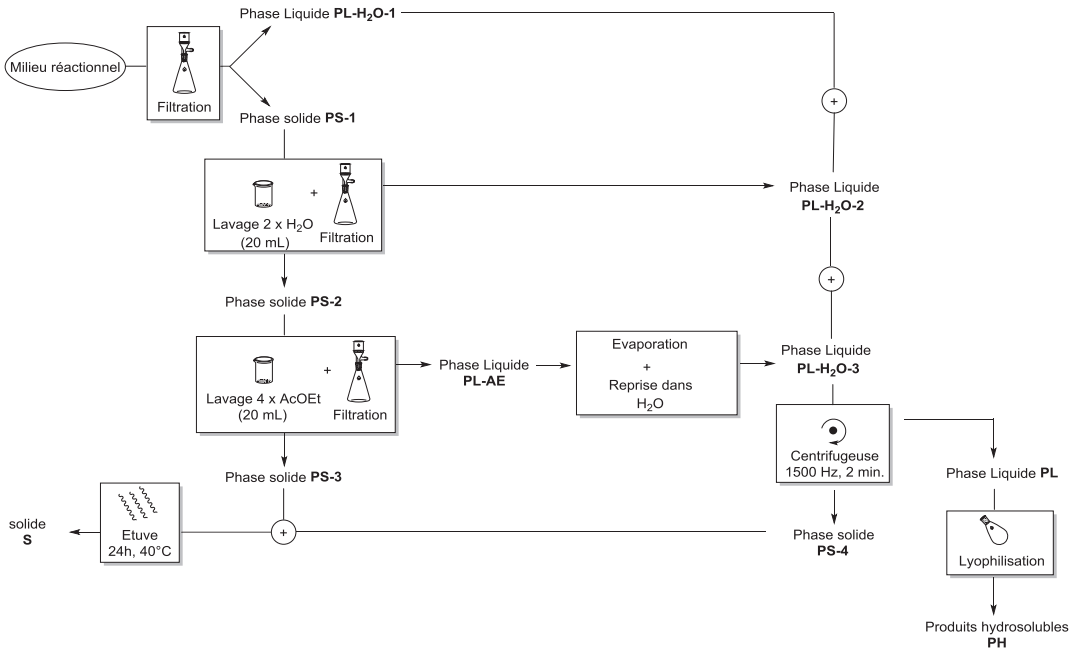


Figure 27 : Protocole de lavage mis en place

Ce protocole de lavage est basé sur des lavages successifs du solide, d'abord à l'eau (x2) puis à l'acétate d'éthyle (x4). En effet, après mise en œuvre de notre réaction modèle, le milieu réactionnel est filtré pour obtenir une phase liquide notée PL-H_2O-1 et une phase solide notée PS-1. Le pH de la phase liquide PL-H_2O-1 est mesuré puis la phase solide PS-1 est lavée successivement à l'eau (x2) pour obtenir une nouvelle phase solide, notée PS-2 et une nouvelle phase liquide, notée PL-H_2O-2. PL-H_2O-2 est rassemblée avec PL-H_2O-1. Puis, PS-2 est lavée à l'acétate d'éthyle (4x). Ce lavage permet d'obtenir, d'une part, une phase solide, notée PS-3 et une phase organique, notée PL-AE. PL-AE est concentrée et reprise dans de l'eau pour obtenir une phase liquide, notée PL-H_2O-3, qui est rassemblée avec les deux premières phases liquides. Après centrifugation de ces phases aqueuses, nous obtenons une phase liquide, notée PL et une phase solide notée PS-4. PS-4 est regroupée avec PS-3 pour obtenir, après mise à l'étuve à 40°C pendant 24 heures, **un solide, noté S**. Concernant la phase liquide PL, l'eau est éliminée par lyophilisation. Ainsi, nous obtenons **les produits hydrosolubles, notés PH.** Cela nous a donc permis d'obtenir, pour chacun des substrats utilisés, un solide parfaitement propre et une phase contenant les produits hydrosolubles. Nous nous sommes, par la suite, intéressés aux structures des solides issus du D-glucose et du saccharose. Pour cela, nous avons analysé ces deux derniers par RMN ^{13}C CP-MAS et par infra-Rouge. Cela nous a permis d'obtenir des spectres que nous avons superposés. Cette superposition est présentée ci-dessous :

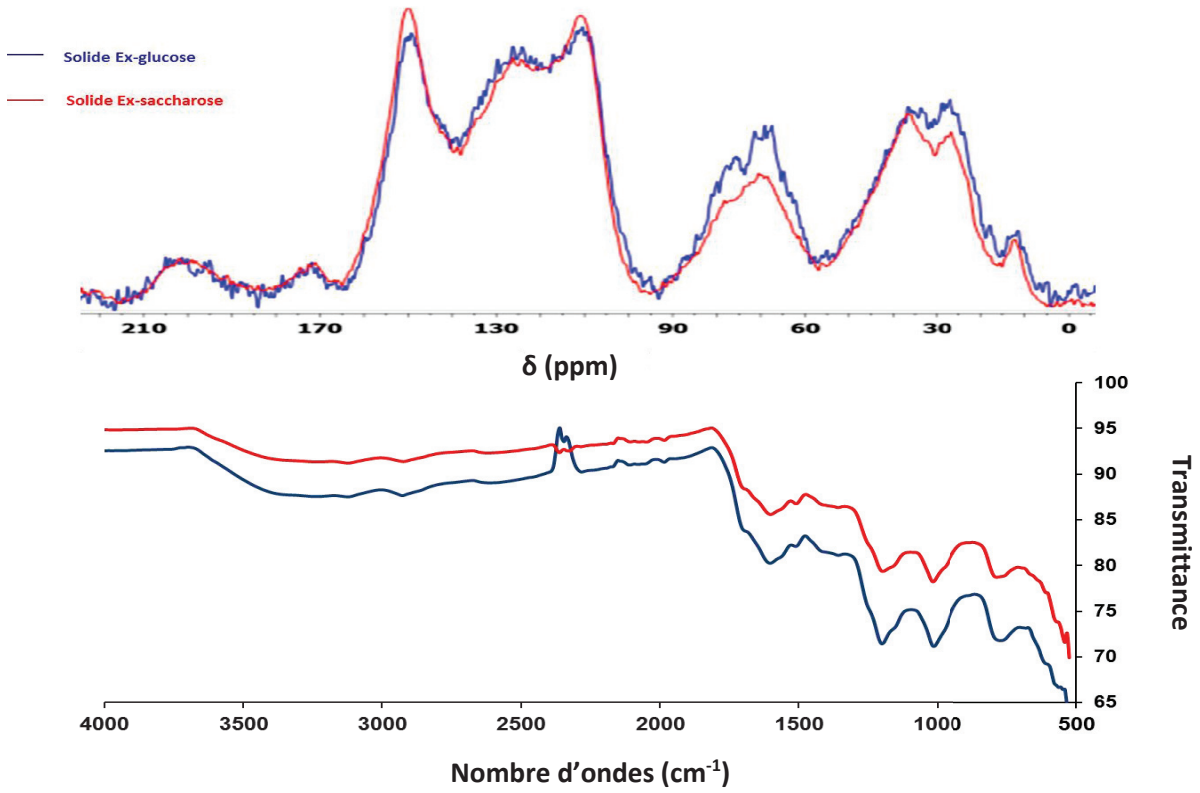


Figure 28 : spectres RMN ^{13}C solide CP-MAS (à t.a., 500 Mhz) et Infra-rouge des phases solides ex-glucose et ex-saccharose

L'analyse de cette superposition nous a permis d'en conclure que **les structures des deux solides issus du saccharose et du D-glucose étaient très proches.** Ainsi, nous avons validé **notre méthodologie reposant sur la substitution du saccharose par le D-glucose dans notre réaction modèle** et avons pu utiliser cette dernière pour la suite de notre étude.

C. Caractérisation des 3 phases obtenues

Nous nous sommes, par la suite, intéressés aux 3 phases issues de la réaction menée avec le D-glucose et avons caractérisé ces dernières. Pour cela, nous avons analysé les produits hydrosolubles par RMN liquide ^{1}H, la phase solide par RMN ^{13}C CP-MAS et par infra-rouge et la phase gaz par chromatographie en phase gazeuse et chromatographie ionique des ions NH_4^+.

1. Caractérisation de la phase liquide

Pour l'analyse de la phase liquide issue du D-glucose par RMN ^{1}H, nous avons utilisé un étalon interne : l'acétonitrile (MeCN). Cela nous a permis d'obtenir une composition quantitative et qualitative de cette dernière (Figure 29).

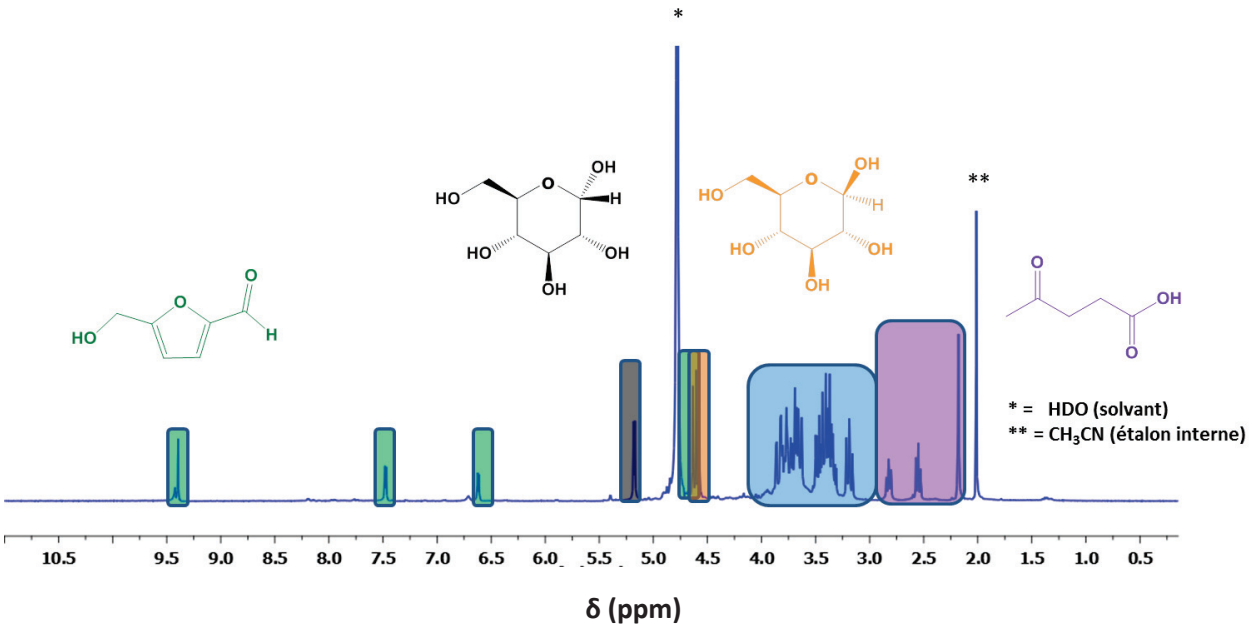


Figure 29 : RMN ^{1}H de la phase hydrosoluble issue du D-glucose en présence de MeCN (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Cette RMN ^{1}H laisse apparaitre des signaux caractéristiques de différents composés. En vert, on note la présence des signaux caractéristiques des protons du 5-HMF, en noir et orange, les protons anomères caractéristiques de l'α et du β-D-glucose, en bleu, les signaux caractéristiques des protons pyranosiques d'un composé inconnu, les « Water Soluble Oligomers » (WSO), d'α et de β-D-glucose,

en violet, les protons caractéristiques de l'acide lévulinique. Enfin le dernier signal est attribuable aux 3 protons isochrones de l'acétonitrile.

2. Caractérisation de la phase solide

Concernant le solide, nous avons analysé les spectres RMN ^{13}C CP-MAS et infra-rouge présentés Figure 28. Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS que nous avons obtenu est rappelé ci-dessous :

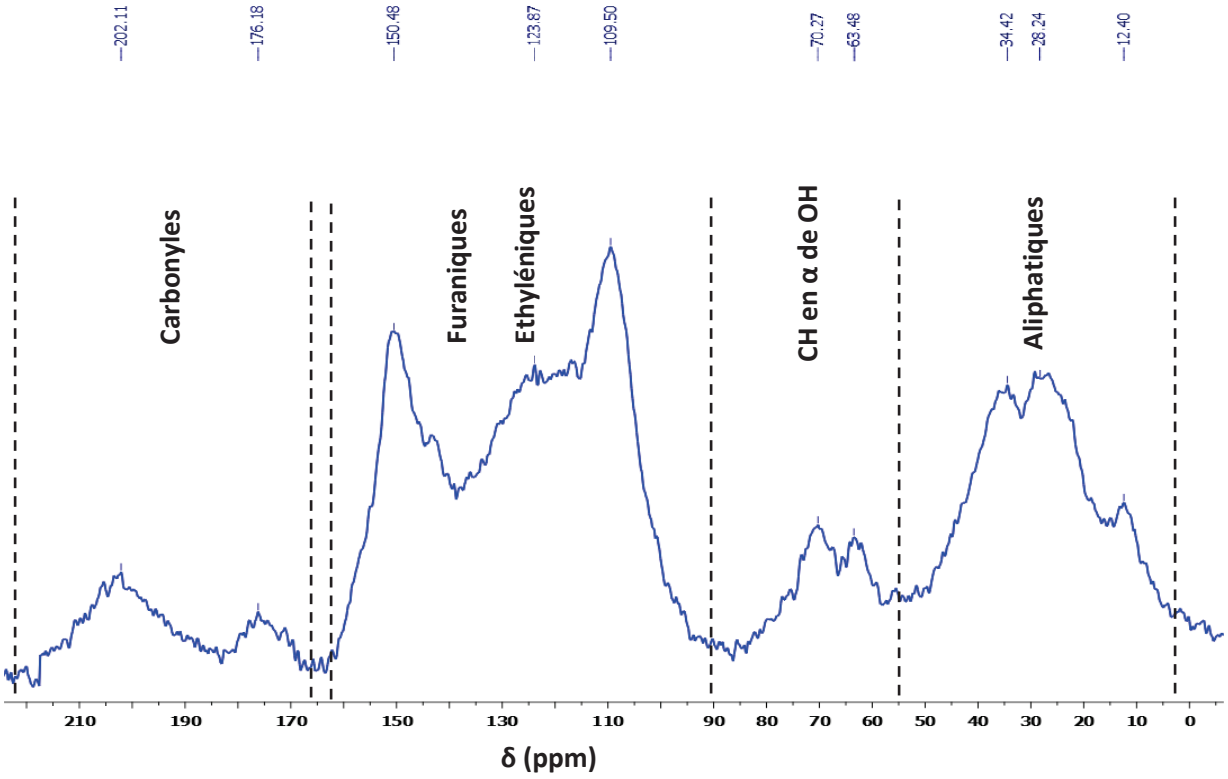


Figure 30 : Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du solide issu du D-glucose (à t.a., 500 Mhz)

L'analyse de ce spectre RMN révèle, tout comme ceux réalisés par les équipes de Weckhuysen[98] et de Seshan,[56] la présence de carbones aliphatiques à δ = 0-50 ppm, la présence de noyaux furaniques à δ = 90-160 ppm et enfin la présence de groupements carbonyles à δ = 160-210 ppm. Il laisse également apparaitre la présence de signaux, à δ = 60 - 80 ppm, caractéristiques de CH situés en α de groupements OH. Ensuite, nous avons analysé, de façon analogue, le spectre Infra-Rouge (Figure 31).

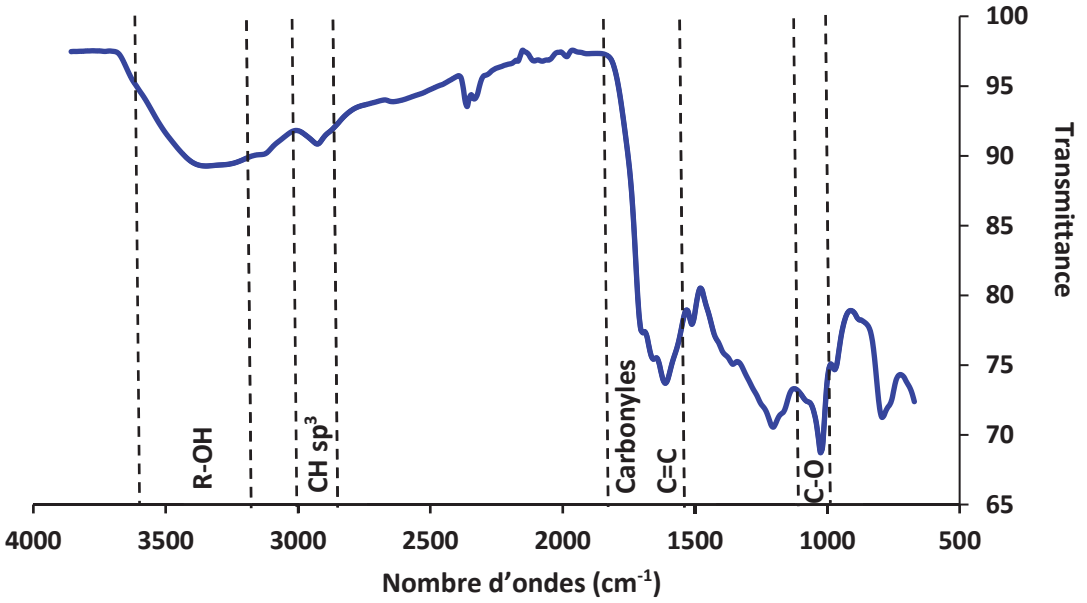


Figure 31 : Spectre infra-rouge du solide issu du D-glucose

L'analyse de ce spectre confirme les observations obtenues à partir du spectre RMN ^{13}C CP-MAS. En effet, il laisse apparaitre des bandes d'absorption caractéristiques de fonctions hydroxyles (à 3400 cm^{-1}), de CH sp^3 (à 2900 cm^{-1}), de carbonyle (à 1700 cm^{-1}) (aldéhyde, cétone, acide carboxylique, autres) et également de C=C (à 1580-1600 cm^{-1}). Enfin, tout comme les spectres Infra-rouge réalisés par les équipes de Lund[48] et de Weckhuysen,[98] la présence d'une bande caractéristique à 1020 cm^{-1} laisse présager la présence de noyaux furaniques.

En compilant l'ensemble de ces résultats et sur la base des travaux réalisés par les équipes de Lund[48] Weckhuysen[98] et Seshan[56], nous avons donc été en mesure de conclure que la structure probable du solide issu du D-glucose est certainement très proche de celles des humines.

Ensuite, nous avons étudié l'influence du mode opératoire sur la structure du solide obtenu. Pour cela, nous avons synthétisé deux nouveaux solides à partir du D-glucose. Ces deux solides sont issus du chauffage, à l'étuve (215°C), pendant 7 minutes d'une solution aqueuse de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w =15%) (test coupelle), et du chauffage en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes d'une même solution aqueuse de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$. Puis, sur ces deux solides lavés selon le protocole présenté Figure 27, nous avons réalisé une analyse RMN ^{13}C CP-MAS. Les spectres ainsi obtenus ont été superposés au spectre RMN ^{13}C CP-MAS du solide issu du D-glucose et synthétisé en autoclave (Figure 32).

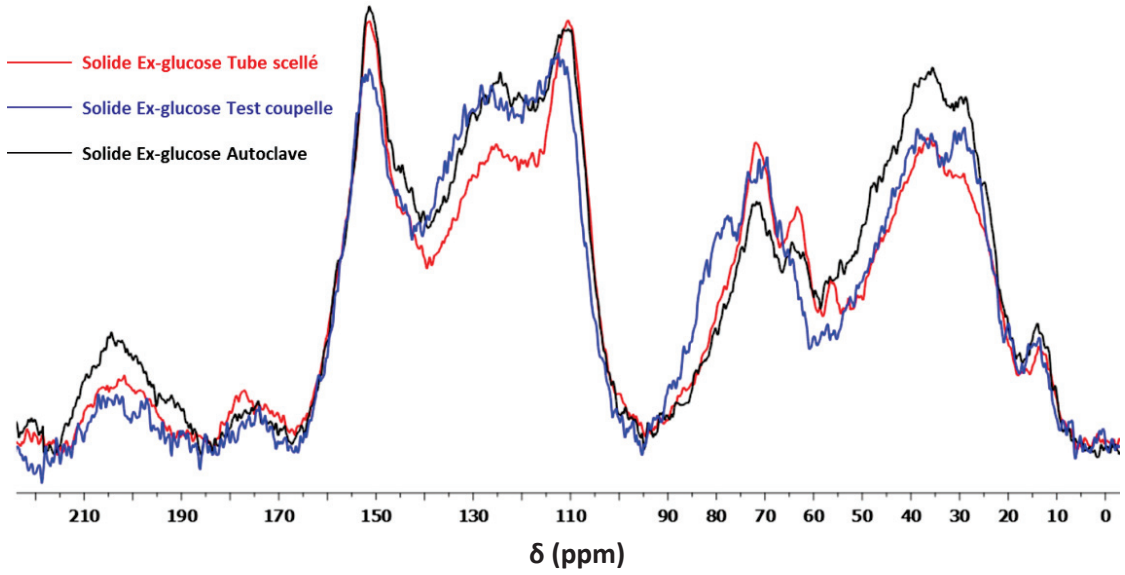


Figure 32 : Comparaison des spectres des solides issu du D-glucose synthétisés en tube scellé, en test coupelle et en autoclave (Spectres réalisés à t.a., 500 Mhz)

Cette superposition semble montrer que la structure des trois solides obtenus est proche et donc que l'influence du mode opératoire utilisé semble être négligeable. Toutefois, nous avons comparé les propriétés macroscopiques des trois solides obtenus et avons noté que ces dernières semblent différentes. En effet, le solide obtenu en test coupelle est de nature « poudreuse » tandis que ceux obtenus en tube scellé et en autoclave sont de nature « compacte ». Toutefois, ces différences pourraient être la preuve d'une différence de taux d'hydratation entre ces trois solides étudiés. Ainsi, nous avons pu, finalement, conclure que **le mode opératoire n'influence pas la structure du solide obtenue.**

Nous venons de caractériser les phases liquide et solide. Or, comme annoncé préalablement, les travaux réalisés en autoclave sur notre réaction modèle ont permis de mettre en évidence la formation d'une phase gazeuse. En effet, nous avons mis en évidence, lors d'un temps de chauffage assez long, l'existence d'une pression résiduelle après refroidissement supérieure à la pression atmosphérique traduisant **la formation irréversible d'un ou plusieurs gaz**. Nous avons ainsi voulu déterminer la nature du ou des gaz formés puis à le(s) quantifier.

3. Caractérisation de la phase gazeuse

Nous avons émis l'hypothèse de la formation de CO_2, de NH_3, de SO_x et enfin celle de CO. Afin de confirmer la formation de CO_2, nous avons proposé de réaliser un test à l'eau de chaux.

Ce test est facile à mettre en œuvre et permet, en effet, la mise en évidence de CO_2. En présence d'hydroxyde de calcium, le CO_2 réagit avec le calcium pour conduire à un précipité blanc, insoluble dans l'eau, le carbonate de calcium. L'équation de cette réaction est rappelée ci-dessous :



Schéma 55 : Equation mise en jeu lors du test à l'eau de chaux

Nous avons donc réalisé ce test. Pour cela, nous avons réalisé une réaction en autoclave pendant 115 minutes sur une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%) (Schéma 56).

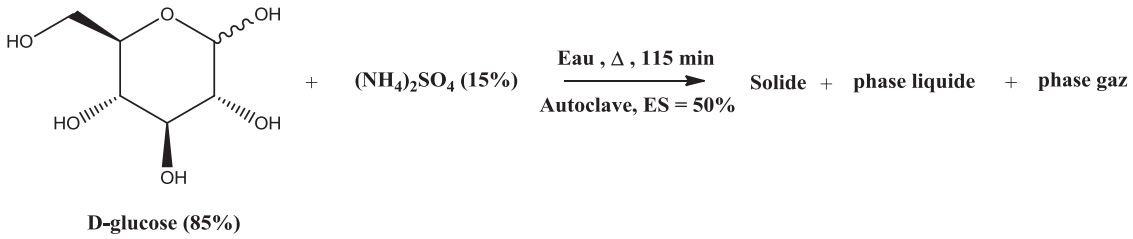


Schéma 56 : Réaction modèle menée en autoclave permettant l'obtention d'une pression résiduelle de 3 bar

Cela nous a permis d'obtenir une phase gazeuse dont la pression après refroidissement s'élevait à 3 bar. Le dégazage du réacteur sur une solution d'hydroxyde de calcium nous a permis d'observer un trouble de l'eau de chaux. Le test s'est donc avéré positif et nous avons donc confirmé la formation de CO_2.

Concernant NH_3, nous avons réalisé un dosage par chromatographie ionique des ions NH_4^+. Pour cela, nous avons mené une réaction analogue à celle réalisée pour la réalisation du test à l'eau de chaux (Schéma 56). Puis, nous avons ensuite fait passer le flux gazeux obtenu dans deux barboteurs, contenant chacun 50 mL d'une solution de H_2SO_4 à 0,05 M commerciale. Les deux volumes ont alors été réunis et la totalité de la solution, soit 100 mL, a été envoyée à l'Institut des Sciences Analytiques à Lyon pour analyse. L'analyse par chromatographie ionique a révélé un titre massique en ions NH_4^+ de **0,19 mg.L^{-1}**. Ce titre massique équivaut à une quantité de matière en ammoniac de 1,05 µmol et à une pression de 0,21 mbar (V= 120 cm^3 ; R = 8,314 ; T = 298 K). Cette quantité d'ammoniac formée est extrêmement faible puisqu'elle ne représente que 0,007 % de la pression résiduelle de 3 bar et seulement 0,5 % de la masse en $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite. Nous avons donc négligé cette quantité dans la suite de l'étude. Finalement, nous avons pu confirmer notre deuxième hypothèse reposant sur la formation d'ammoniac.

Nous nous sommes intéressés par la suite à la formation de SO_x. Pour cela, nous avons réalisé une analyse chromatographique gazeuse (GC quantitative). Je tiens à remercier, à ce titre, Anne Giroir Fendler de l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de LYON (IRCELYON) et Laurent Vanoye du Laboratoire de Génie des Procédés Catalytiques (LGPC). Après avoir réalisé une réaction identique aux deux réactions précédentes, nous avons prélevé une quantité connue de gaz que nous avons injectée en GC quantitative. Cela nous a permis d'obtenir le chromatogramme présenté ci-dessous (Figure 33).

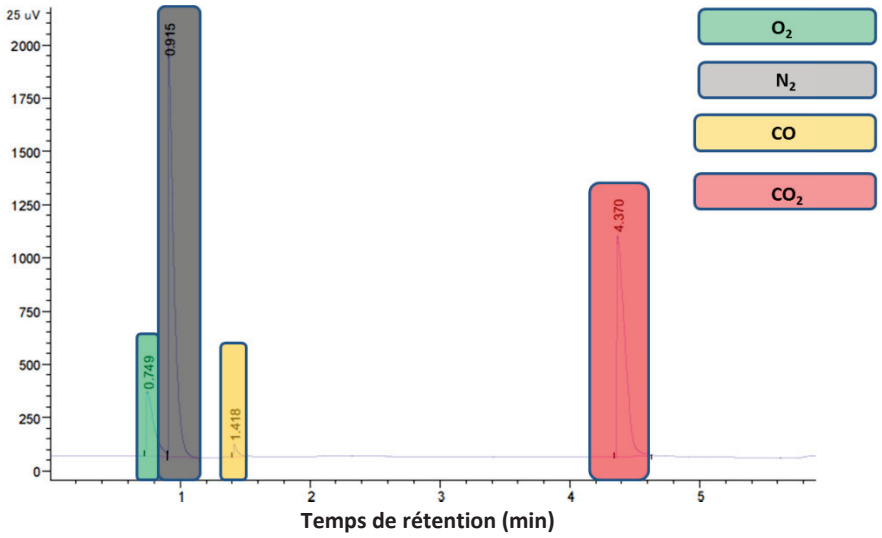


Figure 33 : Chromatogramme quantitatif d'une phase gazeuse obtenue en autoclave

L'analyse du chromatogramme montre l'absence de SO_x. Il a permis également de mettre en évidence la très faible formation de NH_3, ce dernier étant sous le seuil de détection de l'appareil utilisé. De plus, les résultats obtenus ont permis non seulement de confirmer la formation de CO_2 mais également de démontrer la formation de CO.

En effet, nous avions proposé une quatrième et dernière hypothèse reposant sur la formation de monoxyde de carbone. Cette hypothèse a été émise suite à la potentielle formation du DHH. En effet, bien que nous ne l'ayons pas observé sur le spectre RMN ^1H de la phase liquide présenté précédemment, ce dernier , proposé par le Pr. Horvat[47] est peu stable et peut se décarbonyler pour former du monoxyde de carbone. Ainsi, nous avons noté que, même si ce résultat ne confirme pas de façon certaine la formation de DHH, il semble malgré tout en phase avec son éventuelle formation.

D'autre part, cette GC a permis de quantifier les différents composés gazeux s'étant formés. Ainsi, nous avons mis en évidence que la formation de CO_2 était largement majoritaire puisqu'elle représente 97,5% molaire de la phase gazeuse, que la formation de CO était minoritaire puisqu'elle représente 2,5% molaire de la phase gazeuse et enfin que la formation de NH_3 était très minoritaire.

En conclusion, nous avons caractérisé les 3 phases de notre réaction modèle issue du D-glucose et montré que nous pouvions, sans modifier la structure du solide obtenue, substituer le saccharose par le D-glucose. Afin de valider cette méthodologie, nous avons réalisé un bilan de masse global sur notre réaction modèle. Pour cela, nous avons réalisé deux études cinétiques, la première en tube scellé ; la seconde en autoclave. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans ce qui suit.

II. Etudes cinétiques en présence de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$

Nous avons réalisé une première étude cinétique en tube scellé car, comme expliqué précédemment, ce mode opératoire est plus facile à mettre en œuvre que l'autoclave et permet un suivi des phases liquide et solide. Nous avons donc chauffé une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%) en tube scellé, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes (Schéma 57).

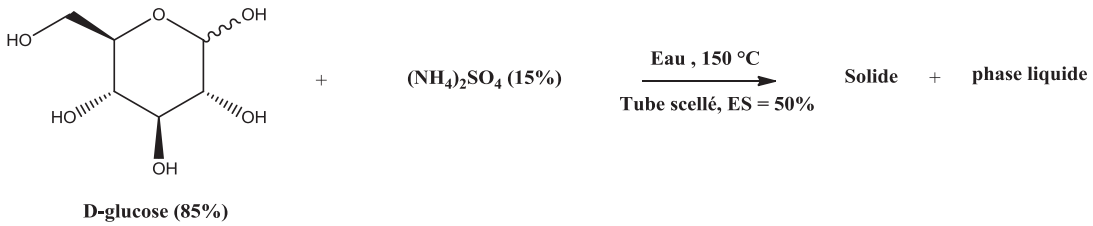


Schéma 57 : Mise en œuvre d'une réaction modèle en tube scellé

Puis, sur chacun des solides obtenus (si obtention d'un solide), nous avons mis en place notre protocole de lavage nous permettant ainsi d'obtenir une masse de solide et une masse de composés hydrosolubles (après lyophilisation). Nous avons ensuite pu accéder à la composition de cette dernière en réalisant, sur chacune de ces phases liquides, une RMN ^1H quantitative selon la méthode discutée et décrite dans la partie expérimentale. Nous avons également réalisé une analyse élémentaire sur chacune des phases solides et liquides obtenues et avons pu, finalement, obtenir le tableau de résultats présentés en annexe 2.

Ensuite, nous avons pu calculer, à partir des résultats de ce dernier, les fractions massiques normalisées de chacun des composés hydrosolubles et du solide. Pour cela, l'ensemble des masses obtenues (par RMN ^1H pour les composés hydrosolubles et par pesée directe pour le solide) ont été ramenées à la masse de D-glucose initialement introduite (4000 mg). Cette dernière ne prend donc pas en compte la masse de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite. En effet, nous avons montré, par la détermination des analyses élémentaires, la présence d'élément azote non négligeable dans le

solide. **Cela signifie donc que cet élément s'insère dans la structure de ce dernier à mesure de sa formation.** Il nous est paru plus judicieux, de ne pas prendre en compte cette espèce pour le calcul de nos fractions massiques normalisées.

Ainsi, nous avons été en mesure d'obtenir le graphique donné ci-dessous qui présente l'évolution du pH de la phase hydrosoluble ainsi que l'évolution des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase hydrosoluble en fonction du temps.

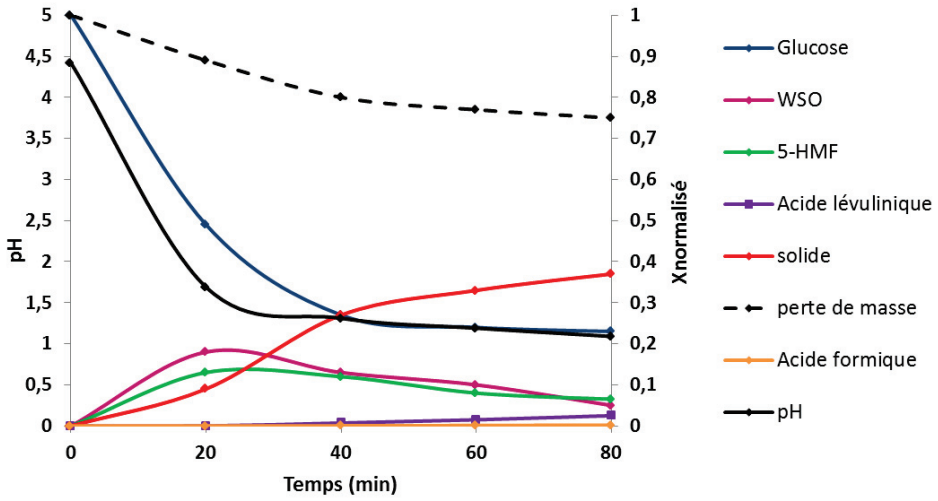


Figure 34 : Evolution des fractions massiques normalisées du solide et des produits hydrosolubles ainsi que du pH en fonction du temps

Ce graphique révèle plusieurs points importants : tout d'abord, il met en évidence une consommation du D-glucose. D'autre part, il confirme également la formation des WSO et du 5-HMF. Concernant ces deux composés, le profil de leurs courbes présente deux phases distinctes : une première de formation et une deuxième de consommation. **Ces deux profils sont donc typiques d'intermédiaires réactionnels**. De plus, il est à noter l'apparition, à partir de 60 minutes, de traces de deux composés, les acides lévulinique et formique. Ensuite, ce graphique confirme la formation de solide. Enfin, **il montre une diminution de 3 unités de pH avant et après apparition du solide**. Concernant la formation de l'acide formique, il est important de noter que nous n'avons pas, comme le montre le spectre RMN ^{1}H présenté précédemment (Figure 29), observé expérimentalement ce composé. Toutefois, les recherches bibliographiques que nous avons menées, et notamment celles portant sur les travaux des équipes de Lund[45] et Girisuta[46] ont, elles, montré la formation d'acides lévulinique et formique en quantité équimolaire.

Nous avons comparé notre étude avec celles des équipes citées ci-dessus et avons mis en évidence une différence importante se situant au niveau du traitement de nos échantillons. En effet, afin de réaliser nos RMN ^{1}H de la phase liquide, nous sublimons l'eau sous pression réduite (lyophilisation) tandis que les équipes de Lund[45], Weckhuysen[98] et Seshan[56] par exemple procèdent à une injection directe de leurs échantillons en HPLC. Or, la formation d'un azéotrope entre l'eau et l'acide formique induit son évaporation à pression réduite. La présence de cet azéotrope pourrait alors expliquer l'élimination de l'acide formique lors de la mise à sec de nos échantillons et donc l'absence du signal caractéristique de ce dernier en RMN ^{1}H.

Nous avons donc voulu confirmer cette hypothèse pour la réalisation de notre bilan de masse. Pour cela, nous avons lancé une réaction modèle D-glucose + $(NH_4)_2SO_4$ en nous plaçant dans des conditions opératoires permettant l'obtention exclusive d'acide lévulinique. Nous avons lavé la phase solide en utilisant notre protocole de lavage (Figure 27) puis, nous nous sommes intéressés à la phase liquide. Pour cela, nous avons ajusté le pH de cette dernière en ajoutant du $NaHCO_3$ de telle sorte à ce que ce dernier soit très supérieur au pKa du couple $HCOOH/HCOO^-$ (3,76) pour que les ions formiate prédominent. Ensuite, nous avons mis à sec la solution obtenue et réalisé une RMN ^{1}H des composés hydrosolubles (Figure 35)

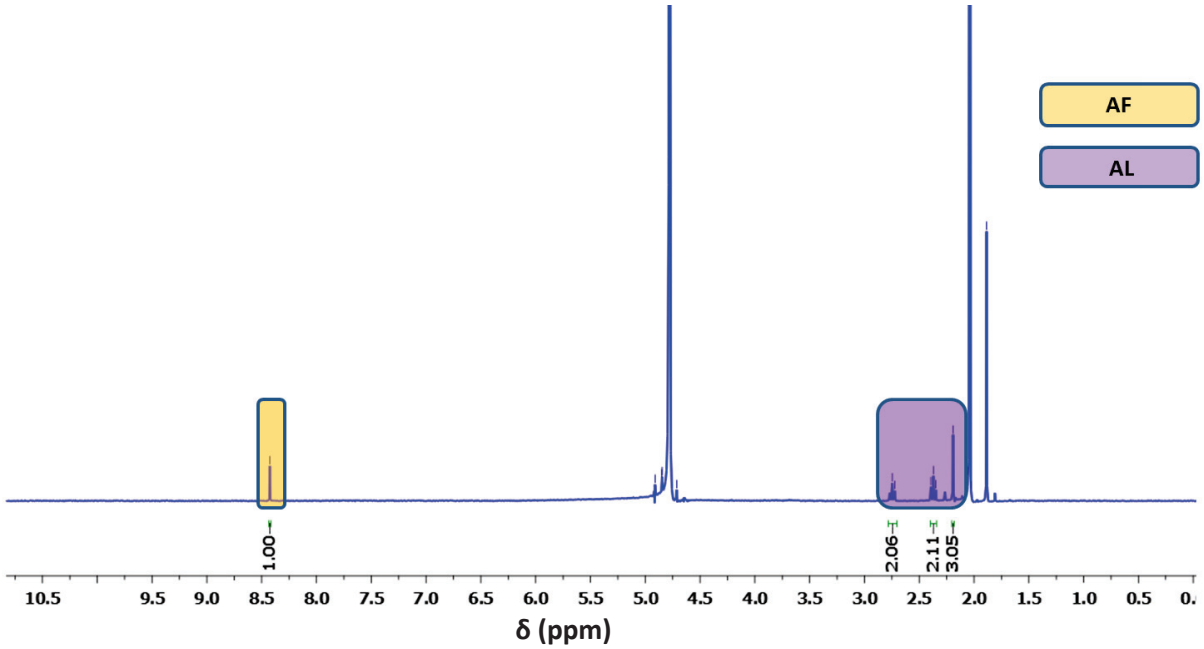


Figure 35 : RMN ^{1}H des composés hydrosolubles obtenus après ajout de $NaHCO_3$ et séchage

L'analyse de cette RMN ^{1}H nous a permis de montrer que les protons caractéristiques des ions formiate et lévulinate présentent des intégrations qui sont proportionnelles les unes par rapport aux autres. Nous en avons donc déduit que les acides lévulinique et formique sont présents en quantité équimolaires dans la solution et que donc, ces derniers se sont bien formés en proportions 1/1

molaire. Ainsi, nous avons pu confirmer deux choses importantes : la première est le fait que les acides lévulinique et formique ne s'insèrent pas dans le solide (nous les retrouvons dans la phase liquide) ; la deuxième est la validation de notre hypothèse reposant sur le fait que l'azéotrope existant entre l'eau et l'acide formique est responsable de l'élimination de ce dernier lors du traitement. Nous avons donc pu utiliser ce dernier résultat pour la réalisation de notre bilan de masse sur l'étude cinétique menée en tube scellé, et plus particulièrement lors de l'utilisation des résultats des analyses élémentaires des éléments C, H, N et S sur les échantillons solides et hydrosolubles, des pH des phases hydrosolubles ainsi que des masses de chacun des composés hydrosolubles obtenues par RMN ^{1}H (annexe 2).

Par la suite, nous avons additionné l'ensemble des masses solides (obtenues par pesée directe), du D-glucose, 5-HMF, AL et AF (obtenues par RMN ^{1}H) et enfin des WSO (déterminées soit par RMN ^{1}H, soit par analyse élémentaire) pour chacune des réactions réalisées. Cela nous a permis d'obtenir un bilan de masse que nous avons été en mesure de confronter à la somme des masses de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite (4700 mg). Toutefois, ce bilan de masse obtenu n'était pas correct puisqu'il manquait une masse non négligeable que l'on ne pouvait pas imputer aux erreurs expérimentales (Tableau 4).

Temps (min)	$m_{D\text{-}Gluc}$ (mg)	$m_{5\text{-}HMF}$ (mg)	m_{AL} (mg)	m_{AF} (mg)	m_{WSO} (mg) (déterminée par AE)	∑ (mg)
0	4000	0	0	0	0	4000
20	1950	510	0	0	703	3163
40	1070	490	30	14	612	2216
60	960	320	60	23	533	1896
80	930	260	100	41	104	1435

Tableau 4 : Bilan de masses des différentes réactions menées

Pour expliquer cette perte de masse, nous avons considéré le fait que nous utilisons du $(NH_4)_2SO_4$; que nous sommes en milieu acide ; et donc que nous pouvions tout à fait former des espèces acides telles que H_2SO_4 et/ou HSO_4^-. Nous avons alors cherché à déterminer, dans ce cas, la proportion de chacun de ces deux composés. Pour cela, nous avons utilisé les constantes de dissociation dans l'eau (pKa) de ces deux acides (-3 et 1,9) et les équilibres K_a associés. Cela nous a permis d'écrire le système à deux équations ci-dessous :

$$\begin{cases} Ka_1 = 10^{3} = ([HSO_4^-] * [H_3O^+]\ ) / [H_2SO_4] \\ Ka_2 = 10^{-1,9} = ([SO_4^{2-}] * [H_3O^+]\ ) / [HSO_4^-] \end{cases}$$

Figure 36 : Système à deux équations pour la détermination des concentrations de H_2SO_4 et de HSO_4^-

En considérant ensuite d'une part ce système d'équations et d'autre part, les pH des phases liquides, nous avons alors pu montrer que la masse formée d'HSO_4^- était 50 000 fois plus importante que celle de H_2SO_4. En conséquence, nous avons donc uniquement considéré, pour l'établissement de notre bilan de masse, la formation d'HSO_4^-. Ensuite, nous avons utilisé, pour la détermination de la quantité d'HSO_4^- formée et la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ résiduelle, les résultats de l'annexe 2, plus précisément, ceux portant sur la quantité d'azote contenue dans la phase liquide. En effet, en considérant que les pourcentages d'azote et de soufre présents dans les analyses élémentaires des phases liquides sont liés à la présence **exclusive** de $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4HSO_4, nous avons pu poser un système d'équations avec deux inconnus, la première, X, étant la quantité de $(NH_4)_2SO_4$, la deuxième, Y, étant la quantité de NH_4HSO_4.

$$\begin{cases} 2X+Y = \textbf{quantité totale}\text{ d'azote contenue dans la phase liquide} \\ X+Y = \textbf{quantité totale}\text{ de soufre contenue dans la phase liquide} \end{cases}$$

Figure 37 : Système d'équations à deux inconnues pour la détermination des quantités de $(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)HSO_4$

Finalement, en résolvant ce système d'équations pour chacune des réactions, nous avons donc pu accéder aux masses de $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4HSO_4 qui sont présentes dans les différentes phases liquides. Ces quantités ont été alors ajoutées à notre bilan de masse afin de déterminer si nous retrouvions la somme des masses de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduites, soit 4700 mg (Tableau 5). Malheureusement, cela n'a pas été le cas.

Temps (min)	$m_{D\text{-}Gluc}$ (mg)	$m_{5\text{-}HMF}$ (mg)	m_{AL} (mg)	m_{AF} (mg)	m_{WSO} (mg) (déterminée par AE)	m_{Solide} (mg)	$m_{(NH4)2SO4}$ (mg)	$m_{(NH4)HSO4}$ (mg)	∑ (mg)
0	4000	0	0	0	0	0	700	0	4700
20	1950	510	0	0	703	350	620	58	4191
40	1070	490	30	14	612	1070	409	276	3971
60	960	320	60	23	533	1310	343	334	3883
80	930	260	100	41	104	1470	304	276	3485

Tableau 5 : Bilan de masses des différentes réactions menées

Nous avons alors fait une dernière hypothèse reposant sur la formation d'H_2O durant la formation du solide. En effet, nous avons montré que la structure du solide était très proche de celle des humines décrites dans la littérature. De plus, Lund[45] explique que les humines sont formées par des réactions d'aldolisation et de crotonisation. Or, il est bien connu que ces réactions engendrent la libération de molécules d'H_2O dans le milieu réactionnel. Il serait donc tout à fait envisageable dans notre cas qu'il se forme une quantité non négligeable d'eau au fur et à mesure de la formation du solide. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons déterminé la masse potentiellement formée d'H_2O pour chacune des réactions. Pour parvenir à cela, nous avons procédé selon deux étapes.

La première étape consiste en la détermination, pour chacun des éléments C, H et O, du nombre de moles atomiques obtenu après réaction. Pour cela, nous avons considéré le nombre de moles de chacun des éléments cités ci-dessus, après réaction, que nous avons calculés à partir des analyses élémentaires réalisées. Puis, nous avons soustrait, à chacune de ces valeurs calculées, le nombre de moles atomiques des éléments H et O inhérent à la présence d'HSO_4^- et de $(NH_4)_2SO_4$. Cela nous a permis d'obtenir, finalement, le nombre de moles atomiques, après réaction, des éléments C, H et O inhérents aux composés D-glucose, WSO, 5-HMF, AL et AF.

La deuxième étape consiste donc en le retranchement du nombre de moles atomiques, après réaction, des éléments C, H et O calculés lors de la première étape aux nombres de moles atomiques avant réaction des éléments C, H et O (provenant du D-glucose initialement introduit). Ainsi, nous avons pu déterminer le rapport molaire H/O pour chacune des réactions et montrer qu'il est proche de 2. Nous en avons donc conclu que ce dernier semble bien en phase, aux erreurs expérimentales près, avec notre hypothèse reposant sur la formation d'eau (Tableau 6).

Temps	Atomes	Nombre de moles des éléments calculé par AE (mmoles)		Différence (mmoles)	H/O	m_{H2O} (mg) déterminée à partir des atomes d'Hydrogène résiduels
		Initial (mmoles)	Après retranchement de $(NH_4)_2SO_4$ et de HSO_4^- (mmoles)			
20 min	Carbone	133,3	133,3	0	1,8	475
	Hydrogène	266,7	213,8	52,9		
	Oxygène	133,3	104,5	28,8		
40 min	Carbone	133,3	137,7	4,4	1,9	770
	Hydrogène	266,7	181,2	85,5		
	Oxygène	133,3	87,9	45,5		
60 min	Carbone	133,3	133,9	0,6	1,9	849
	Hydrogène	266,7	172,4	94,3		
	Oxygène	133,3	84,7	48,6		
80 min	Carbone	133,3	125,4	7,9	1,8	965
	Hydrogène	266,7	159,5	107,2		
	Oxygène	133,3	74,8	58,5		

Tableau 6 : Calcul de la masse d'eau formée par analyses élémentaire

De plus, nous avons pu montrer que la différence entre le nombre de moles atomiques après et avant réaction de l'élément C est proche de 0, à l'exception de la réaction menée pendant 80 minutes. Nous en avons donc conclu que nous avions, à l'exception de cette dernière réaction, de bons bilans de masse.

Finalement, en utilisant les résultats des Tableau 5 et Tableau 6, nous avons pu obtenir le graphique présenté sur la Figure 38 donnant l'évolution des masses de D-glucose, de 5-HMF, d'acides lévulinique et formique, de WSO, de solide, de $(NH_4)_2SO_4$, de NH_4HSO_4 et d'eau pour chacune des réactions.

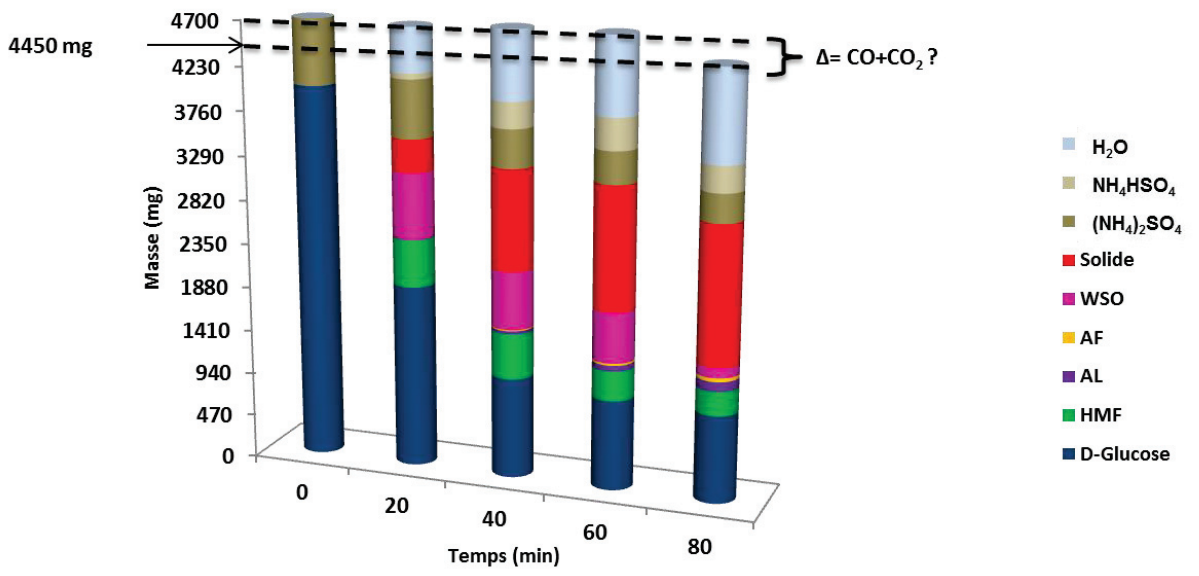


Figure 38 : Bilan de masse

Ce graphique confirme l'obtention de bons bilans massiques pour les réactions à 20, 40 et 60 minutes. En revanche, il montre également l'obtention d'une perte de masse égale à 250 mg pour la réaction menée pendant 80 minutes. Pour expliquer cette perte de masse, nous avons utilisé les résultats obtenus lors de la caractérisation de la phase gazeuse et notamment, le fait que nous formons du CO et du CO_2. Nous avons donc fait l'hypothèse que cette perte de masse observée était inhérente à la formation de ces gaz.

Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé une deuxième étude cinétique, cette fois en autoclave car ce mode opératoire permet le suivi de la formation des gaz. Pour y parvenir, nous avons chauffé une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%) pendant 0, 30, 60, 75, 90, 102, 115, 120 et 145 minutes. Cela nous a permis d'obtenir des masses de solides et de produits hydrosolubles après lavage, des pH de la phase liquide avant et après apparition du solide et enfin des pressions après refroidissement. Tous ces résultats sont compilés dans un tableau présenté en annexe 3. En utilisant la méthode précédemment décrite pour l'étude cinétique menée en tube scellé, ce tableau nous a permis d'obtenir les masses normalisées (ramenées à la masse de D-glucose) du solide et des différents composés hydrosolubles formés. Ainsi, en utilisant ces résultats, nous avons pu tracer le graphique donné ci-dessous présentant l'évolution des fractions massiques des différents composés et du pH de la phase liquide en fonction du temps :

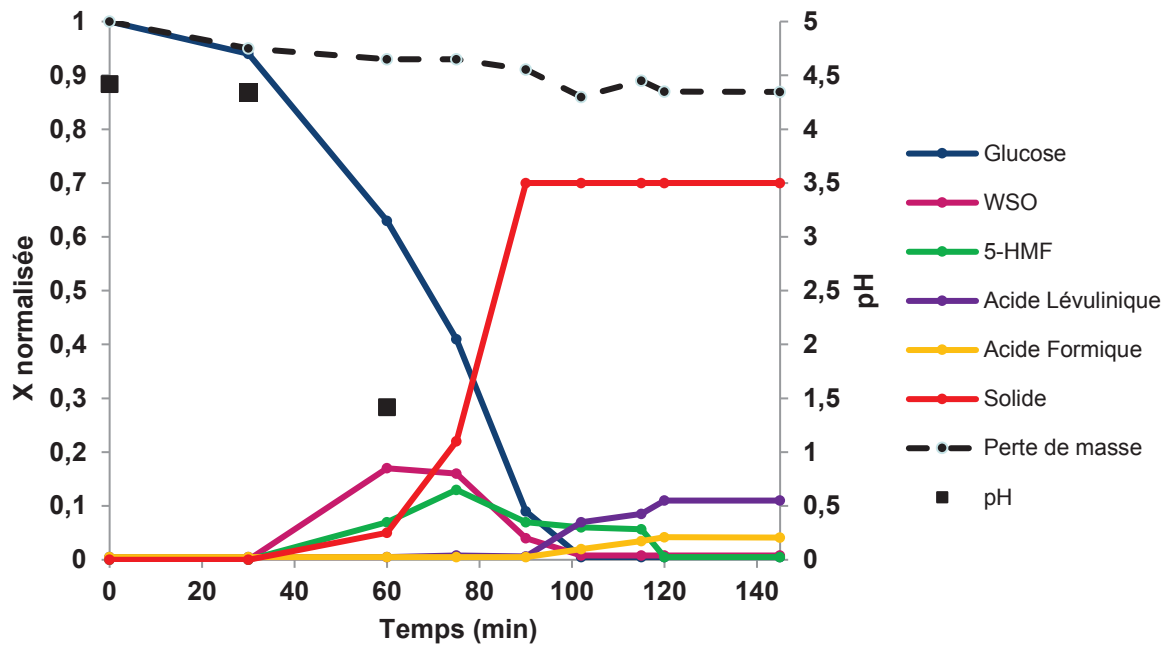


Figure 39 : Masse normalisée, en fonction du temps, des différents produits hydrosolubles formés

Les résultats obtenus en autoclave confirment ceux obtenus en tube scellé et notamment la consommation de D-glucose, la formation puis la consommation du 5-HMF et des WSO, la formation d'acide lévulinique. Ils confirment également la perte de 3 unités de pH. Ensuite, nous nous sommes intéressés aux bilans de masse. C'est pourquoi, nous avons tracé la courbe présentant la perte de masse observée. Puis, nous avons cherché à corréler cette dernière à la masse de gaz observée. Ainsi, nous avons calculé les masses de gaz formés en considérant les pressions résiduelles obtenues après refroidissement ; le fait que nous formons principalement du CO et du CO_2 ; et l'équation des gaz parfaits (V= 120 cm^3 ; R = 8,314 ; T = 298 K). Nous avons alors pu obtenir, pour chacune des réactions, une masse de CO_2 et de CO. Nous avons alors voulu confronter ces deux masses à la perte observée lors de l'établissement de notre bilan de masse de l'étude cinétique réalisée en tube scellé (250 mg pour la réaction menée pendant 80 minutes ; cf Figure 38). Pour cela, nous avons considéré les pertes de masse inhérentes à la formation exclusive de CO et de CO_2 calculées en autoclave à t=90 minutes (270 et 430 mg, respectivement ; cf annexe 3). Puis, nous avons fait l'approximation que les conditions opératoires en autoclave à 90 minutes étaient proches de celles en tube scellé à 80 minutes. Ainsi, nous avons été en mesure de comparer ces valeurs et de montrer que ces dernières étaient, aux erreurs expérimentales près, très proches. Finalement, nous avons pu valider notre hypothèse reposant sur le fait que la perte de masse observée est inhérente à la formation de CO et de CO_2.

III. Conclusions du chapitre III

Nous venons de présenter dans ce chapitre la méthodologie mise en place pour l'étude des mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de la résine SAR. Pour cela, nous avons donc tout d'abord mis au point une réaction modèle reposant sur le chauffage, en tube scellé ou en autoclave, d'une solution aqueuse de saccharose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15%). Cela nous a permis d'observer la formation de 3 phases : solide, liquide et gaz. Nous avons alors fait les hypothèses que le solide obtenu est la résine et que les produits hydrosolubles présents dans la phase liquide sont responsables, en partie, de la formation de cette dernière. Nous avons donc caractérisé les phases solides, liquides et gaz.

Concernant la phase liquide, nous avons utilisé une technique analytique reposant sur la RMN ^{1}H. Malheureusement, la superposition des protons pyranosiques du D-glucose et du D-fructose présents dans le saccharose nous a poussé à substituer ce dernier par le D-glucose. Ainsi, nous avons proposé une nouvelle réaction modèle reposant sur le chauffage d'une solution aqueuse de D-glucose (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%). Nous avons validé cette substitution en comparant les solides issus du saccharose et du D-glucose et en montrant que les structures de ces derniers sont proches. Nous avons donc retenu cette nouvelle réaction modèle pour la suite de l'étude.

La caractérisation de la phase liquide de cette réaction par RMN ^{1}H a permis de mettre en évidence la formation de différents composés comme le 5-HMF, les WSO (composé inconnu) ou encore les acides lévulinique et formique.

Concernant la phase solide, nous l'avons analysé par RMN ^{13}C CP-MAS et infra-Rouge. Cela nous a permis de montrer que la structure de cette dernière était proche de celles des humines et que cette conclusion était en accord avec les études réalisées par les équipes de Lund[45], Weckhuysen[98] et Seshan[56].

Enfin, nous avons caractérisé la phase gaz par GC quantitative et chromatographie ionique des ions NH_4^+ et avons pu mettre en évidence la formation majoritaire de CO_2 (97,5% molaire), la formation de CO (2,5% molaire), et enfin la formation de traces de NH_3.

Par ailleurs et afin de confirmer tous ces résultats, nous avons réalisé un bilan de masse complet sur notre réaction modèle. Pour cela, deux études cinétiques ont été réalisées : la première en tube scellé à 150°C ; la deuxième en autoclave. La réalisation de ces études cinétiques nous a permis d'observer trois choses primordiales : la première est la formation de deux composés, le 5-HMF et les WSO (composé inconnu) ; la deuxième est la diminution du pH de la phase liquide de 3 unités avant et après apparition du solide ; la troisième est l'obtention de bons bilans de masse.

Pour parvenir à cette dernière conclusion, nous avons confirmé la formation de CO et CO_2 et montrer la formation de H_2O, de $(NH_4)HSO_4$ et la présence résiduelle de $(NH_4)_2SO_4$. Nous avons donc choisi, par la suite, de nous intéresser plus particulièrement aux profils des courbes présentant l'évolution massique des WSO et du 5-HMF en fonction du temps. En effet, nous avons observé que ces dernières présentent deux phases distinctes : une première de formation et une deuxième de consommation (partielle en tube scellé et totale en autoclave, cf Figure 34 et Figure 39). Or, ces deux profils sont typiques d'intermédiaires réactionnels. Nous nous sommes donc demandés quel était le devenir de ces deux produits ? Sont-ils impliqués dans la formation du solide ? Et si oui, quels sont leurs rôles dans la formation de ce dernier ?

Puis, nous nous sommes intéressés aux pH de la phase hydrosoluble avant et après apparition du solide, et à la perte de 3 unités entre ces deux temps. Nous nous sommes donc demandés, dans un premier temps, quelle était l'espèce responsable de l'abaissement de ce pH ? Puis, dans un second temps, quel rôle avait cet abaissement de 3 unités dans la formation du solide ?

Finalement, l'ensemble de ces résultats nous a permis de proposer l'ébauche d'un schéma de filiation des produits pour la formation du solide (Figure 40) qu'il s'agira de compléter dans la suite de ce manuscrit (Figure 40).

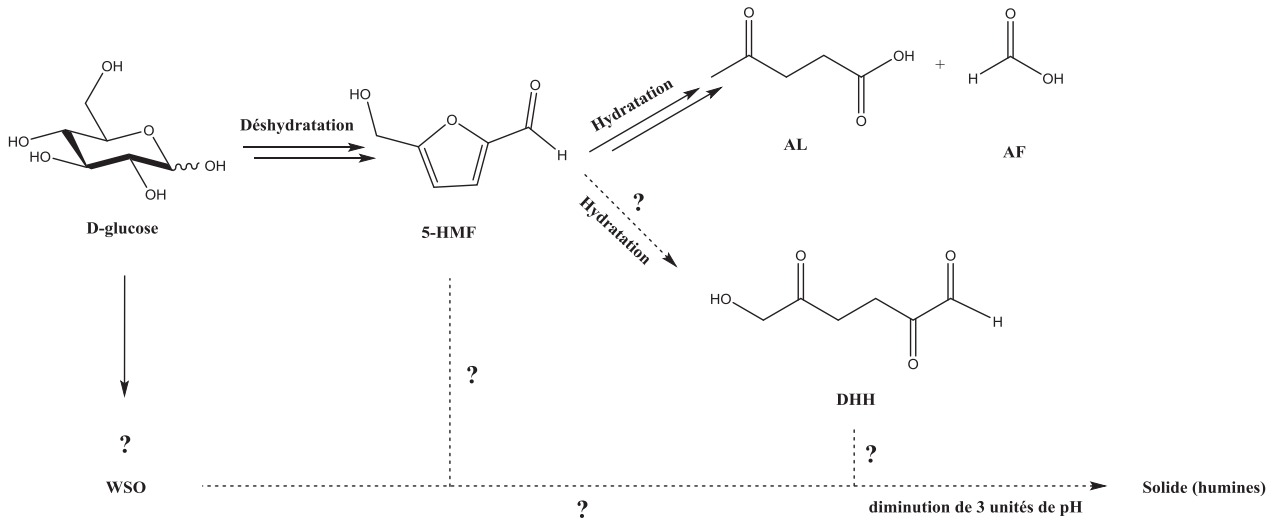


Figure 40 : schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

Pour le compléter, nous nous proposons donc de répondre à l'ensemble des questions proposées ci-dessus. Dans la suite, nous étudierons donc, premièrement, la nature et le rôle des WSO et, deuxièmement, le rôle et l'implication éventuelle du 5-HMF dans la formation du solide. Enfin, nous déterminerons l'espèce responsable de l'abaissement du pH observé.

Chapitre IV :

Compréhension du rôle des WSO et du 5-HMF dans la formation du solide et étude de la chute de pH observée

I. Compréhension du rôle des WSO dans la formation du solide

A. Les WSO : synthèse, isolement et caractérisation

Afin de déterminer le rôle des WSO dans la formation du solide, nous avons dû, avant toute chose, déterminer la nature exacte de ce composé. Pour cela, nous l'avons synthétisé, isolé puis caractérisé par diverses analyses. Ces dernières nous ont, finalement, permis de proposer une structure pour les WSO. Nous nous proposons donc de discuter, dans un premier temps, des conditions de synthèse, d'isolement et des techniques analytiques que nous avons utilisées pour déterminer la structure des WSO.

1) Synthèse et isolement

Afin d'obtenir une fraction de WSO purifiés, nous avons utilisé les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de l'étude cinétique en tube scellé à 150°C. Cette dernière nous a permis de mettre en évidence que la formation de WSO était optimale pour un temps de chauffage de 40 ou 60 minutes (cf annexe 2). En conséquence, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 60 minutes, une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%) (Schéma 58).

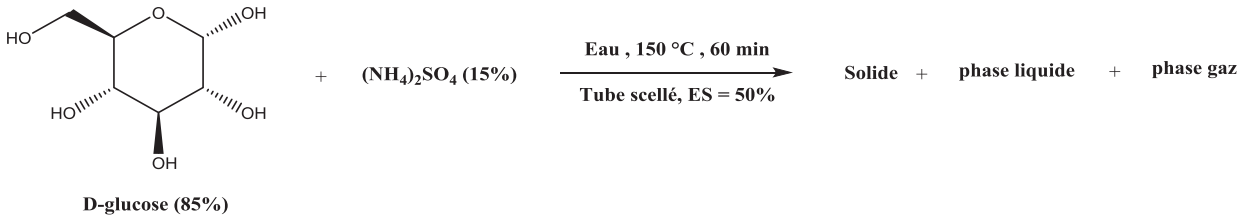


Schéma 58 : Réaction permettant l'obtention optimale des WSO

Puis, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la phase liquide composée de WSO, de D-glucose résiduel, de 5-HMF et de traces d'acide lévulinique. Afin d'isoler les WSO de la phase liquide, nous avons mis au point une méthode permettant l'extraction du 5-HMF de cette dernière. Cette méthode repose sur la mise en œuvre de 4 extractions successives à l'acétate d'éthyle.[100] Cela nous a permis d'obtenir, d'une part, une phase organique contenant le 5-HMF et d'autre part, une nouvelle phase aqueuse composée uniquement de WSO et de D-glucose résiduel (Figure 41). Nous avons ensuite purifié cette phase aqueuse. Pour cela, nous avons mis au point une méthode reposant sur l'utilisation d'une colonne chromatographique phase inverse greffée C18.

La mise en œuvre de cette méthode nous a permis d'obtenir, finalement, une fraction de WSO purifiée avec un rendement de 16% (Figure 41).

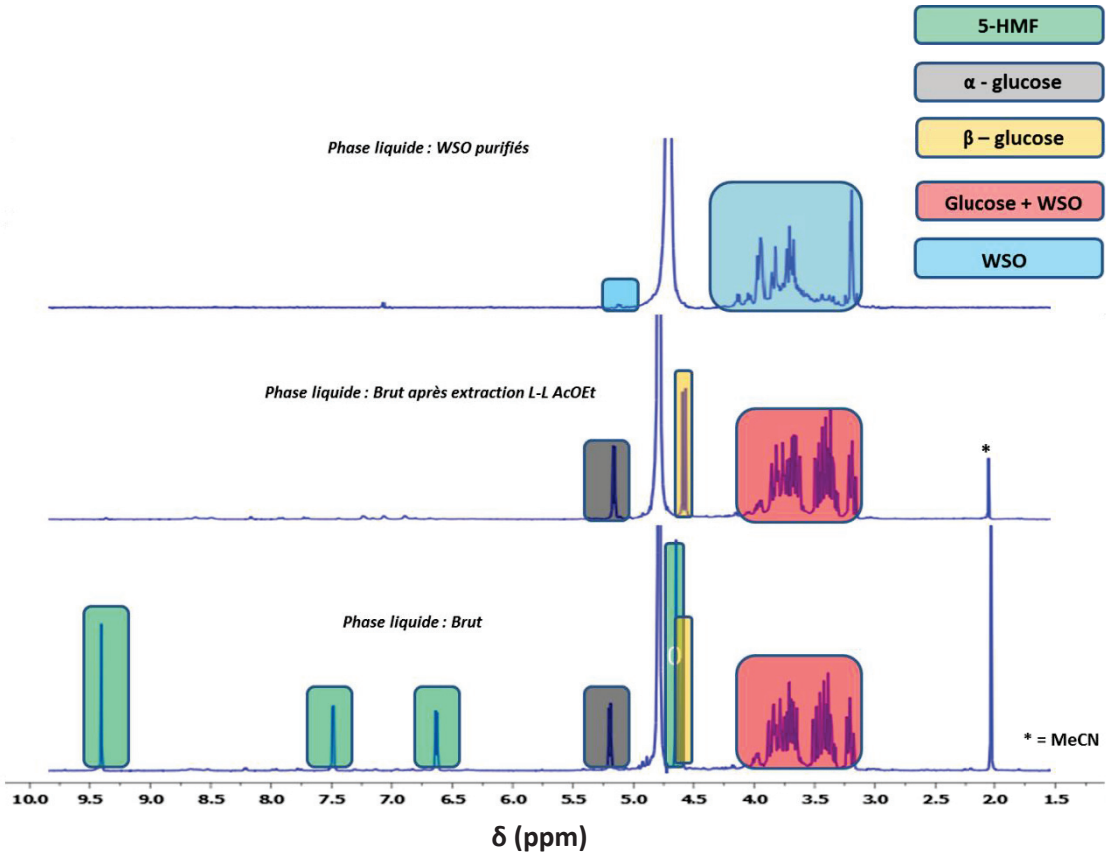


Figure 41 : RMN ^{1}H de la phase hydrosoluble brute, de la phase liquide après extraction L-L et des WSO purifiés (dans D_2O, à t.a., 300 et 500 Mhz)

2) Caractérisation

Afin de déterminer la structure des WSO, nous avons réalisé diverses analyses sur la fraction purifiée. Ainsi, nous avons réalisé une RMN ^{1}H (Figure 41). L'analyse de cette dernière a mis en évidence, à 3,0 < δ < 4,5 ppm, la présence de signaux caractéristiques de CH sp^3 en α de groupements OH. **Cette analyse semble également exclure la présence de motifs furaniques au sein de la structure des WSO**. Afin de confirmer ces résultats, nous avons complété la RMN ^{1}H par une analyse Infra-Rouge, d'abord, puis par une RMN ^{13}C, une RMN 2D COSY et une RMN 2D HSQC (annexes 4, 5, 6 et 7). Les spectres que nous avons obtenus ont non seulement confirmé ces résultats, mais ont aussi permis de mettre en évidence la présence des trois signaux caractéristiques de CH anomères en RMN ^{13}C, à δ = 94,1 ; δ = 97,5 ; δ = 100,4 ppm. Au vu de ces résultats, nous avons donc fait l'hypothèse que **les WSO sont des oligomères ou des polymères de D-glucose**. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé une analyse par Chromatographie Liquide couplée à une masse (LC-MS) (annexe 8),

une chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et une Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization-Time Of Flight mass spectrometry (MALDI-TOF) (matrice Acide - 2,5 - DiHydroxyBenzoique (DHB)) (Figure 42).

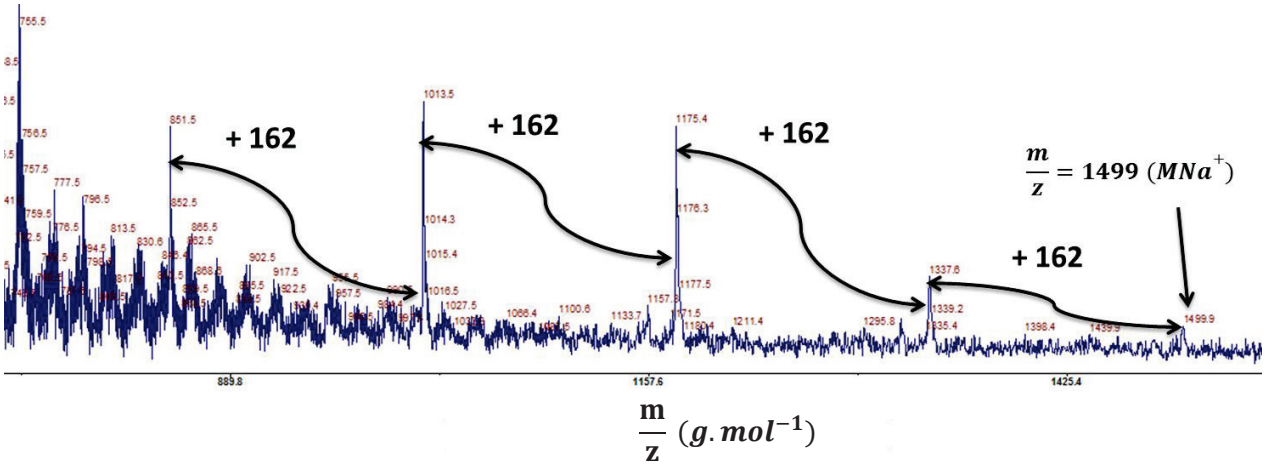


Figure 42 : Analyse MALDI-TOF de la fraction de WSO purifiée

Tout d'abord, l'analyse de ce spectre laisse apparaitre la présence d'un ion moléculaire de masse $\frac{m}{z}$ = 1499 $[M+Na]^+$. Ensuite, il met en évidence plusieurs autres ions moléculaires dont la perte de masse est égale à 162. Cette dernière pourrait tout à fait correspondre à un motif D-glucose déshydraté (180 – 18 $g.mol^{-1}$). Cela semble donc confirmer notre hypothèse que les WSO sont **des oligomères de D-glucose**. Afin de conforter notre hypothèse et de déterminer le nombre maximal de motifs D-glucose présents au sein de cette structure, nous nous sommes intéressés à la valeur de l'ion moléculaire, 1499, donnée par le spectre MALDI-TOF. Ce dernier correspond à une combinaison de motifs D-glucose avec 9 unités maximum.

Nous avons, ensuite, porté notre attention sur les résultats obtenus par Liquid Chromatography-Mass Spectrometry (LC-MS) (cf annexe 8) et par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) qui ont confirmé les conclusions tirées du spectre MALDI-TOF. En effet, le spectre LC-MS confirme les présences d'un ion moléculaire de masse $\frac{m}{z}$ = 1477 $[M+H]^+$ et de motifs D-glucose déshydratés (162 $g.mol^{-1}$). Finalement, l'interprétation de l'ensemble des analyses que nous avons effectuées, nous a permis de conclure que **les WSO sont des oligomères de D-glucose, dont le nombre maximal d'unités de D-glucose n'excède pas 9** (Figure 43). Toutefois, il est important de noter que l'ensemble de ces analyses ne nous ont pas permis de déterminer la distribution exacte des oligoglycosides. Nous avons donc fait l'hypothèse que cette dernière était une distribution de type gaussienne (cf MALDI-TOF).

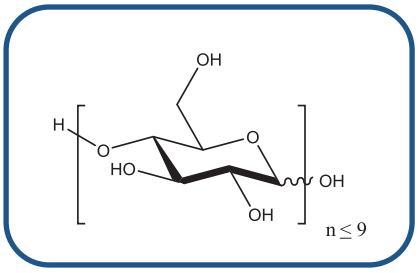


Figure 43 : Structure des WSO dans le cas d'une liaison osidique 1-4

Ensuite, sachant que nous utilisons $(NH_4)_2SO_4$ comme promoteur et que nos conditions opératoires (haute température et présence d'ammonium) peuvent tout à fait correspondre à celles décrites par Louis Maillard[22], il nous est paru primordial de savoir si la fraction de WSO que nous avons étudiée est effectivement dépourvue d'azote. Pour cela, nous avons lyophilisé une fraction de WSO purifiée et, réalisé sur cette dernière une analyse élémentaire des éléments C, H, N et S. Les résultats que nous avons obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	%C	%H	%N	%S	%O (par différence)
WSO purifié	21,59	6,56	7,61	9,27	54,97

Tableau 7 : Analyse élémentaire des WSO purifiés

Ces résultats mettent en évidence, tout d'abord, une formule brute pour les WSO égale à $\mathbf{C_6H_{14,1}O_{7,6}}$ (voir la méthodologie pour ce calcul proposée en annexe 9) qui pourrait correspondre à un motif D-glucose + H_2O. D'autre part, elle met également en évidence la présence **de 7,61 % d'azote et de 9,27 % de soufre**. Nous avons donc fait l'hypothèse que la fraction de WSO purifiée contenait, certes de l'azote, mais que ce dernier était inhérent à la présence de $(NH_4)_2SO_4$ résiduel. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons calculé le rapport molaire $\frac{N}{S}$ et montré que ce dernier est égal à 1,88. Il est donc proche de 2, le rapport trouvé dans $(NH_4)_2SO_4$. Puis, nous avons réalisé une RMN ^{15}N sur une fraction de WSO enrichie en ^{15}N. Pour cela, nous avons préparé une phase liquide contenant des WSO enrichis en ^{15}N en substituant **le $(NH_4)_2SO_4$ par du $(^{15}NH_4)_2SO_4$** enrichi en ^{15}N à 60% dans la réaction modèle permettant l'obtention optimale des WSO (Schéma 58). Après purification des WSO, nous avons réalisé une RMN 2D ^{15}N qui a montré la présence, à δ = 24 ppm d'un signal caractéristique des ions NH_4^+ (Figure 44).

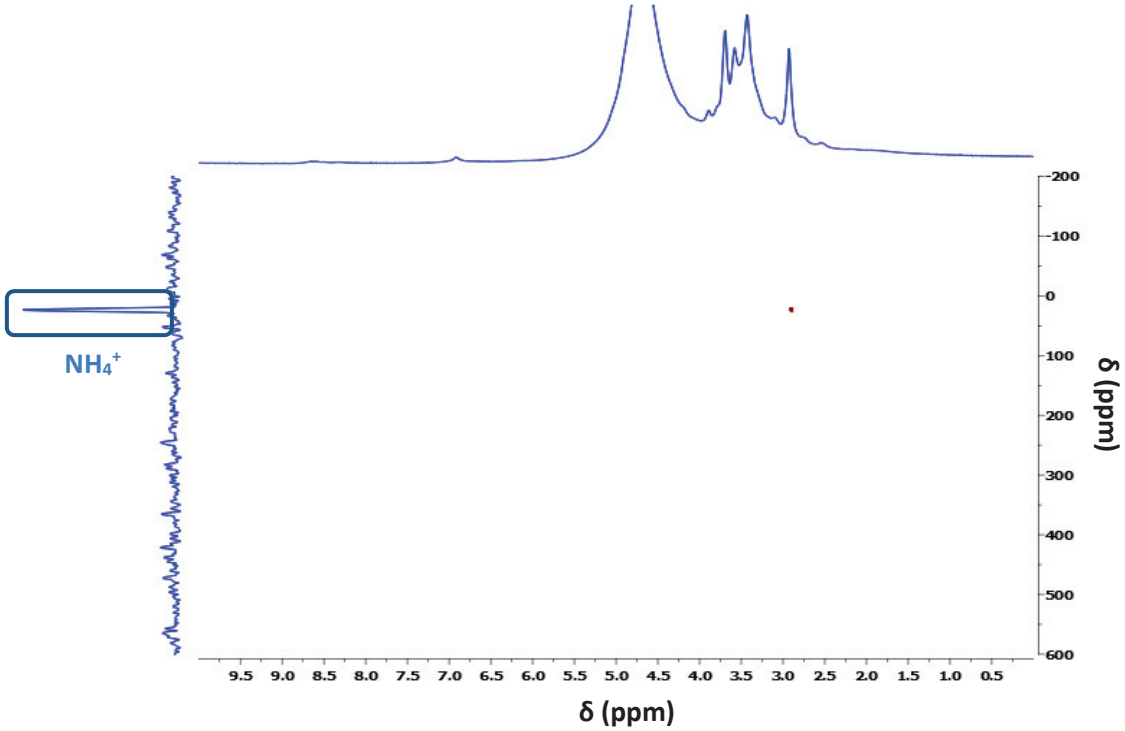


Figure 44 : Spectre RMN 2D ^{15}N de la fraction de WSO purifiée (dans D_2O, à t.a., 400 Mhz)

L'ensemble de ces résultats a donc confirmé la présence de $(NH_4)_2SO_4$ libre et résiduel dans la fraction de WSO purifiés et donc l'absence d'élément azote au sein de la structure des WSO. En conclusion, nous avons mis au point une méthode permettant l'obtention d'une fraction purifiée de WSO dans laquelle nous avons retrouvé du $(NH_4)_2SO_4$ libre. Puis, l'analyse de cette fraction par RMN ^1H, ^{13}C, COSY, HSQC, IR, LC-MS, SEC et MALDI-TOF a permis de déterminer que la structure des WSO est un oligomère de D-glucose dont le nombre d'unité maximale en D-glucose n'excède pas 9. N'ayant pas pu déterminer la nature exacte de cet oligoglycoside, nous avons fait l'hypothèse que la distribution de ce dernier est gaussienne. Une autre étude par MALDI est actuellement en cours pour confirmer cette hypothèse.

B. Réactivité des WSO : réservoir à D-glucose ?

Après, avoir déterminé la structure des WSO, nous avons donc voulu déterminer le rôle de ce composé. Nous avons pour cela isolé 10 g de WSO. Ensuite, nous avons étudié leur devenir, lorsqu'ils sont chauffés en présence de $(NH_4)_2SO_4$ et d'eau. Nous avons donc chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes, une solution aqueuse (ES=50%) de WSO (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%) (Schéma 59).

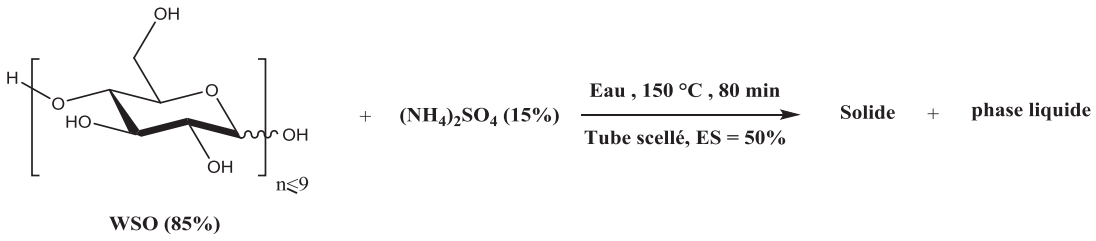


Schéma 59 : Réactivité des WSO

Après ce traitement, une phase solide et une phase liquide ont été obtenues. Après lavage du solide et récupération des éventuels produits adsorbés à sa surface, nous avons analysé la phase liquide obtenue par RMN ^{1}H. Ce spectre a non seulement mis en évidence la présence de WSO n'ayant pas réagi mais aussi, et surtout, des traces de D-glucose et de 5-HMF (Figure 45). Il a montré également la présence de produits en très faibles quantités impossible à identifier. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus, malgré l'adjonction d'acétonitrile, à quantifier cette fraction par RMN ^{1}H. Nous expliquons cela par la présence de WSO en quantité trop importante pour permettre un temps de relaxation correct en RMN ^{1}H.

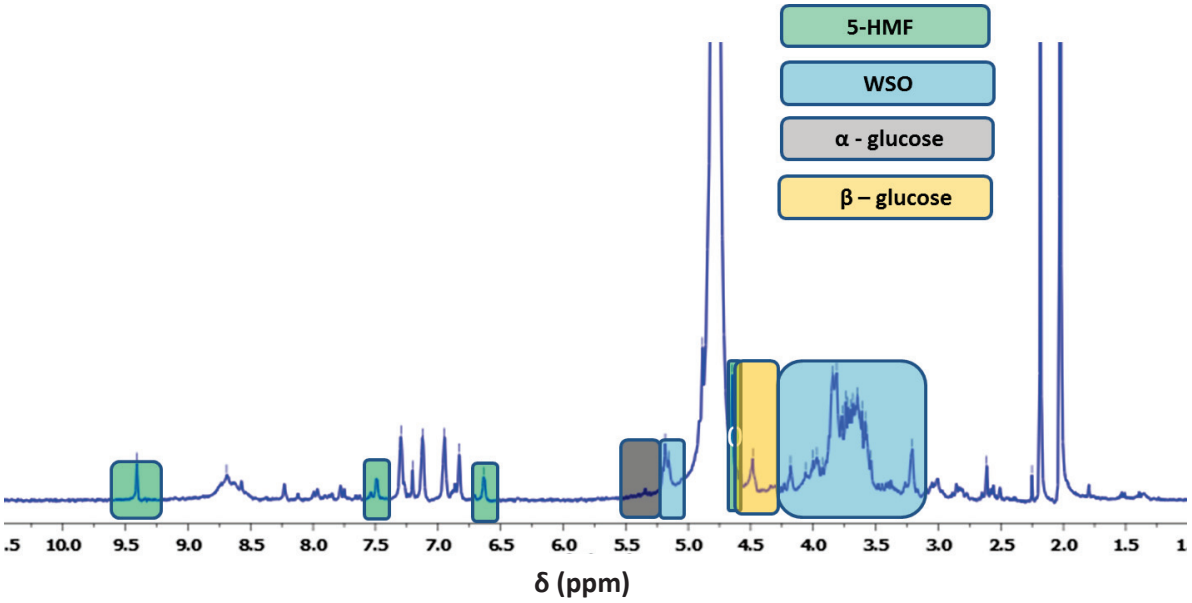


Figure 45 : Spectre RMN ^{1}H de la phase hydrosoluble de la réaction WSO + $(NH_4)_2SO_4$ (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Cependant, la présence de 5-HMF dans la fraction analysée nous a poussé à faire l'hypothèse que les WSO sont capables de s'hydrolyser en D-glucose pour former, par déshydratation, le 5-HMF, puis *in fine*, le solide (Schéma 60). Ils se comportent donc comme un réservoir à glucose. Pour proposer cette hypothèse, nous nous sommes appuyés sur les travaux effectués sur les polyosides tels que la cellulose, la cellobiose, l'inuline ou encore l'amidon.

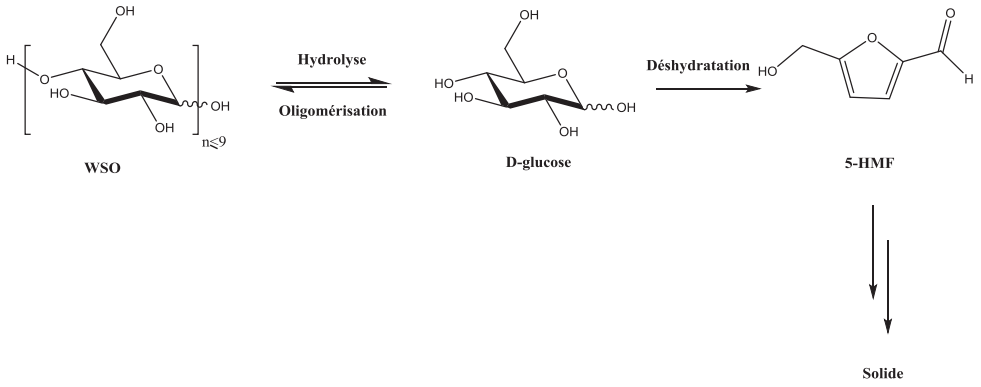


Schéma 60 : Proposition du rôle des WSO

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons analysé la structure du solide issu des WSO par RMN ^{13}C CP-MAS ainsi que par IR. Puis, nous avons comparé les spectres que nous avons obtenus à ceux obtenus pour le solide issu du D-glucose (Figure 46).

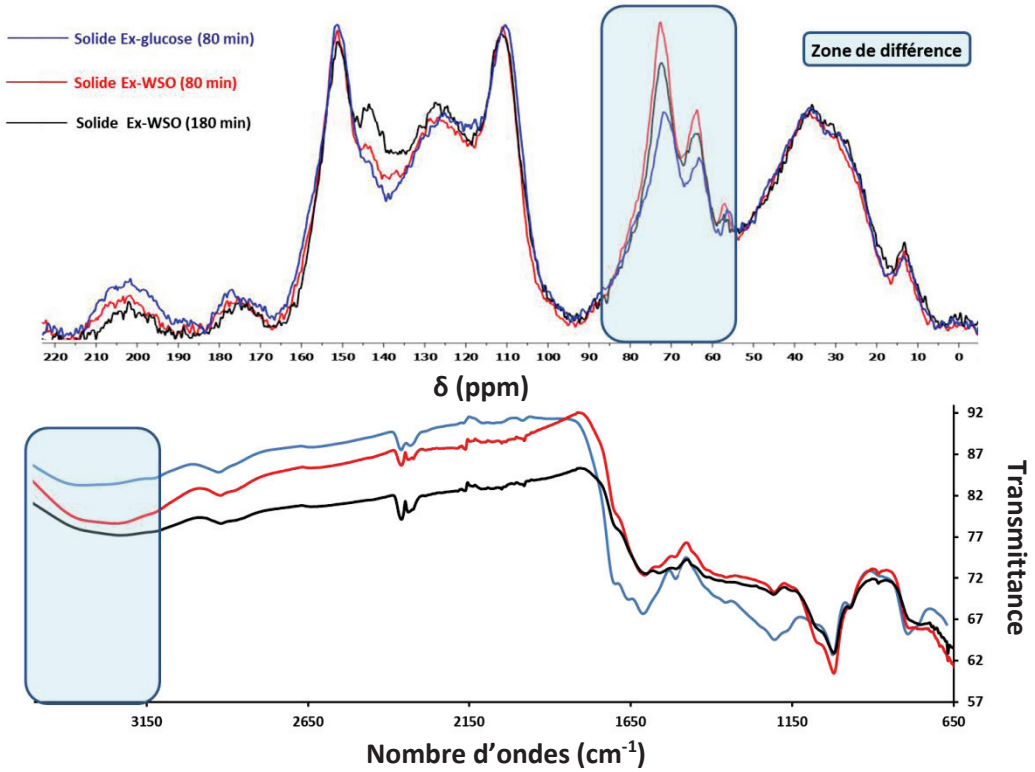


Figure 46 : Comparaison des spectres RMN ^{13}C CP-MAS et IR des solides issus du D-glucose (80 min) et des WSO (80 et 180 min)

Même si la superposition des spectres RMN ^{13}C semble montrer que **la structure du solide issu des WSO est proche de celle du solide issu du D-glucose**, elle laisse tout de même apparaitre une zone de différence à δ = 60-80 ppm, zone caractéristique des CH-OH. Cette différence est confirmée par l'intensité de la bande d'absorption des vibrations des liaisons OH sur le spectre IR à 3300 cm^{-1}. Bien que l'analyse par RMN ^{13}C CP-MAS ne soit pas quantitative, nous en avons conclu que le solide issu des WSO présente plus de groupements hydroxyles et donc que ce dernier, serait donc plus hydraté que celui issu du D-glucose. Afin de déterminer si le temps de chauffage est la cause de cette différence, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 180 minutes, une solution aqueuse (ES=50%) de WSO (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%). Nous avons obtenu un solide que nous avons lavé puis analysé par RMN ^{13}C CP-MAS et Infra-Rouge. Les deux spectres que nous avons obtenus ont été superposés à ceux obtenus lors de l'analyse des solides issus du D-glucose et des WSO avec un temps de chauffage de 80 minutes (Figure 46). L'analyse de cette figure montre, d'une part sur le spectre RMN ^{13}C CP-MAS, que l'intégration relative au signal caractéristique des CH-OH semble diminuer à mesure que le temps passe pour le solide issu des WSO (temps de chauffage de 180 min) et, d'autre part sur le spectre IR, que l'intensité relative à la vibration de la liaison OH semble également diminuer. Cela pourrait donc bien confirmer que le solide issu des WSO se déshydrate au cours du temps.

Nous avons cherché à expliquer ce phénomène. Pour cela, nous avons considéré le fait que les WSO sont un réservoir à D-glucose, c'est-à-dire qu'ils semblent être engagés dans une réaction de désoligomérisation impliquant la formation, par retour, de D-glucose. De plus, l'équipe de Wang[101] a étudié la synthèse de 5-HMF et d'humines à partir de la cellulose. Or, cette équipe a montré que l'hydrolyse de la cellulose est une étape « énergivore » (proche de 180 $kJ.\ mol^{-1}$). Elle constitue donc **l'étape clé cinétiquement déterminante.**

En utilisant cette conclusion et les observations réalisées sur la comparaison des spectres ci-dessus (Figure 46), nous avons alors pu conclure que tout se passe donc comme si les WSO étaient engagés, d'une part, dans une réaction cinétiquement lente de désoligomérisation impliquant la formation de D-glucose et, *in fine*, de solide. D'autre part, ils seraient également engagés dans une réaction, cette fois cinétiquement plus rapide, d'insertion directe dans la structure du solide (Schéma 61).

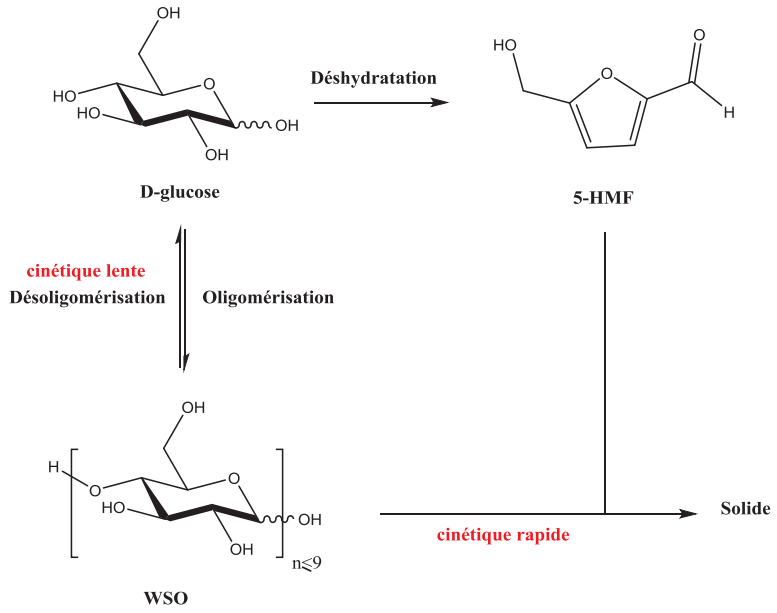


Schéma 61 : Rôle des WSO dans le cas d'une chimisorption

Pour confirmer ces conclusions, nous avons voulu démontrer l'obtention de résultats similaires avec une molécule modèle, la cellobiose. Nous avons donc chauffé, en tube scellé, à 150°C pendant 80 minutes, une solution aqueuse (ES=50%) de cellobiose commerciale (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%).

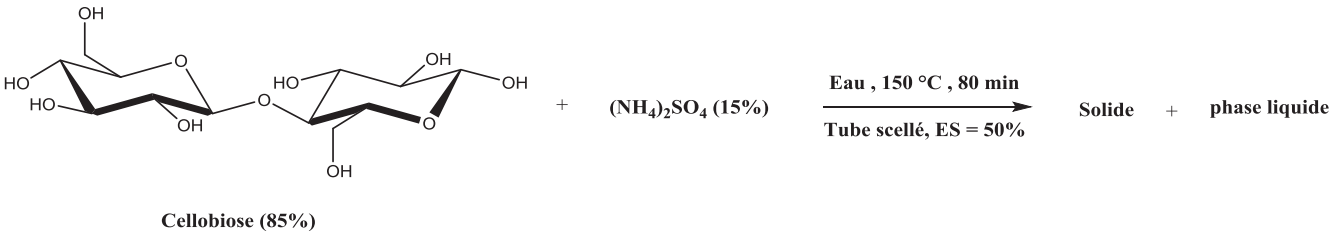


Schéma 62 : Réactivité de la cellobiose

Ainsi, nous avons obtenu de façon analogue à la mise en œuvre de cette réaction avec les WSO, un solide et une phase liquide. Nous avons alors déterminé la composition de cette dernière en réalisant une RMN ^1H qui a mis en évidence non seulement de la cellobiose résiduelle (12%), mais également du 5-HMF (15%), du D-glucose (22%) et de l'acide lévulinique (2%) (Figure 47). Ce résultat confirme donc l'existence d'un équilibre cellobiose – D-glucose.

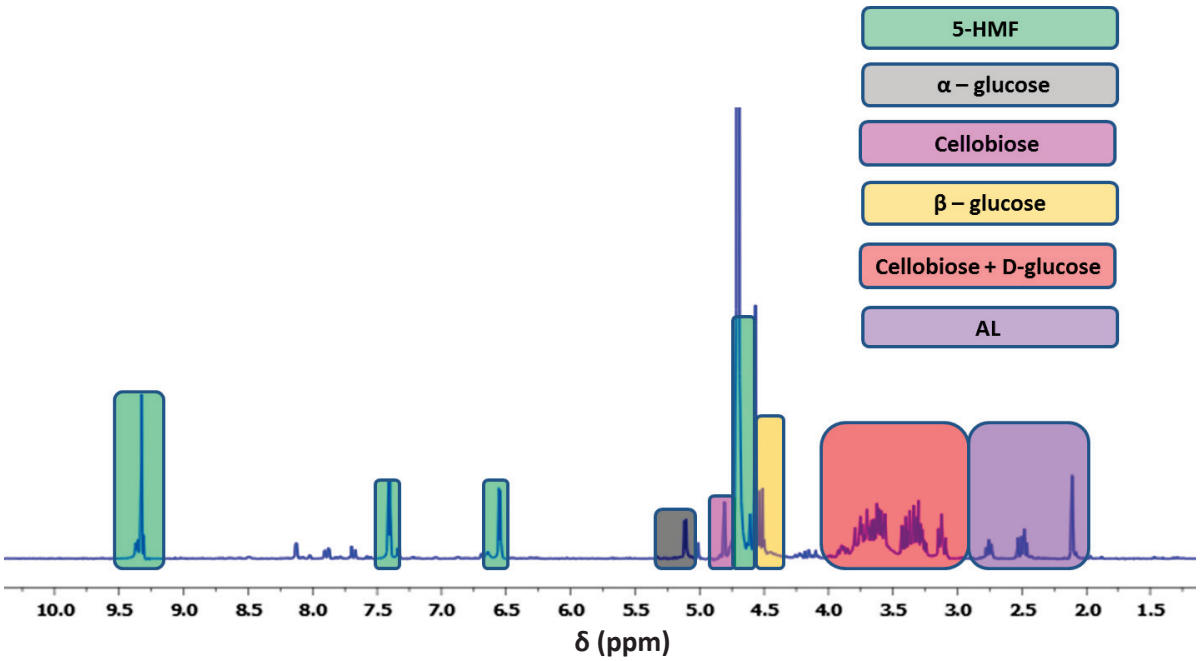


Figure 47 : RMN ^{1}H de la phase hydrosoluble de la réaction cellobiose + $(NH_4)_2SO_4$ (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Nous nous sommes donc ensuite intéressés à la structure du solide. Pour cela, nous l'avons analysé par RMN ^{13}C CP-MAS. Puis, le spectre obtenu a été superposé aux spectres des solides issus du D-glucose et des WSO (temps de chauffage 80 minutes).

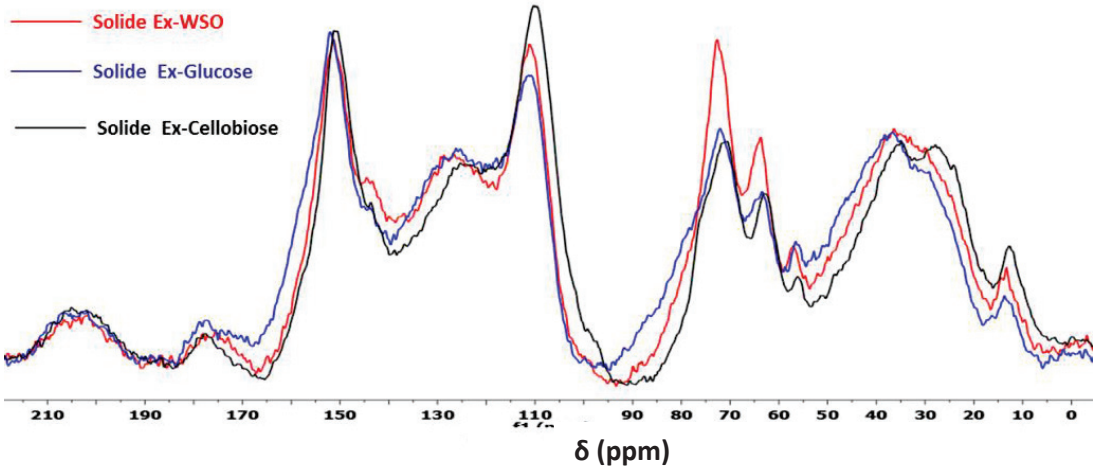


Figure 48 : Comparaison par RMN ^{13}C CP-MAS des solides issus du D-glucose, des WSO et de la cellobiose (spectres réalisés à t.a., 500 Mhz)

L'analyse de ces spectres nous a permis de mettre en évidence que la structure du solide issu de la cellobiose est proche de celles des solides issus des WSO et du D-glucose, mais également, de montrer que le taux de CH-OH incorporé dans le solide issu de de la cellobiose est inférieur à celui incorporé dans le solide issu des WSO. En considérant le fait que la cellobiose est un oligomère de D-glucose plus court que les WSO (2 unités de D-glucose seulement pour la cellobiose), nous avons pu confirmer notre hypothèse et donc, la réactivité des WSO.

C. Proposition du mécanisme d'insertion directe des WSO dans le solide

Nous avons continué notre étude sur le rôle des WSO en cherchant à expliquer par quel mécanisme chimique les WSO pouvaient être en mesure de s'insérer directement dans le solide. Pour parvenir à cet objectif, nous avons considéré les résultats décrits dans la littérature. Pour cela, nous nous sommes particulièrement intéressés au motif D-glucose « terminal » (n-ième) présent sur la structure des WSO. Puis, nous avons imaginé une première étape visant à ouvrir ce dernier pour qu'il soit sous forme acyclique. Ensuite, nous avons envisagé une liaison osidique de type **1-6** entre le n-ième et le n-ième - 1 motif(s) D-glucose de la structure des WSO. Dans ce cas, nous avons pu montrer que le motif D-glucose « terminal » est en mesure de s'isomériser puis de se déshydrater pour conduire, d'abord, à un motif 5-HMF terminal, puis, *in fine*, au solide (Schéma **63**). Il est important de noter que ce mécanisme n'est viable que dans le cas de liaisons osidiques terminales de types 1-6. C'est pourquoi, il nous est paru très important de déterminer la nature de la liaison osidique des WSO. Une étude poussée par RMN a été réalisée afin de déterminer cela. Malheureusement, elle n'a pas permis de parvenir à cet objectif.

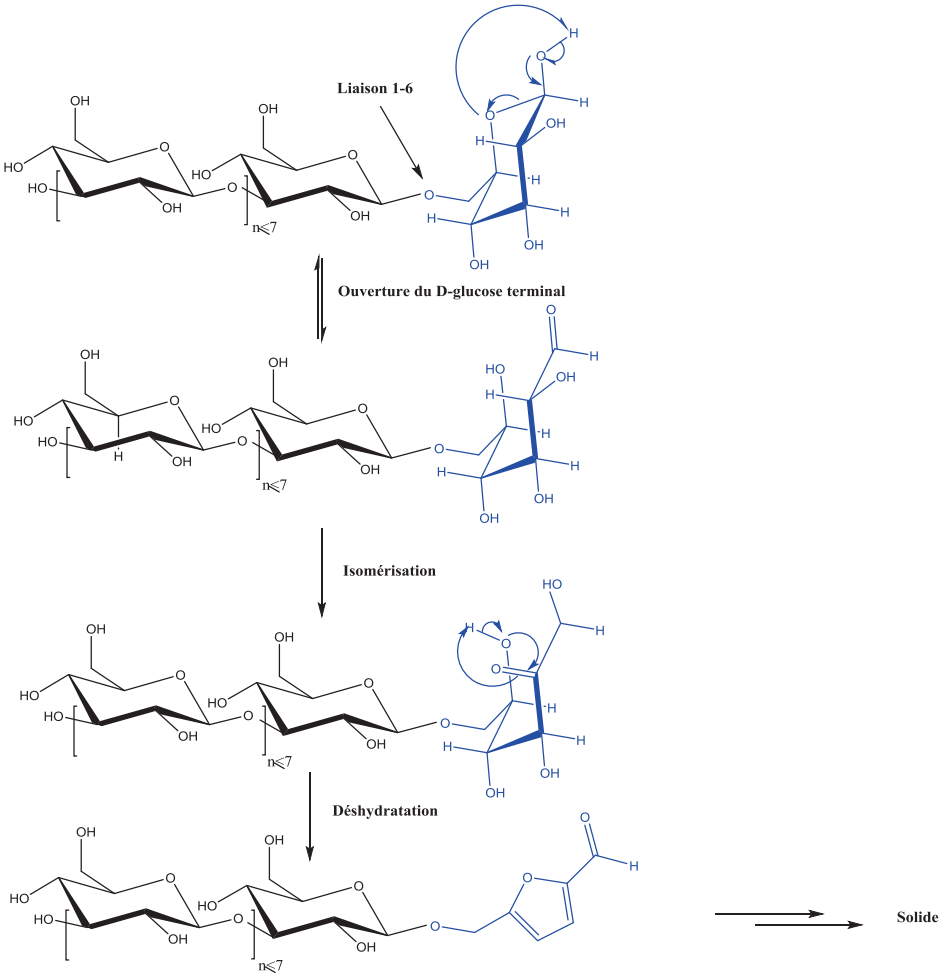


Schéma 63 : **Proposition du mécanisme d'insertion directe des WSO dans la structure du solide**

D. Conclusions

En conclusion, nous avons donc mis au point une méthodologie permettant d'obtenir la structure des WSO et avons pu montrer que ces derniers étaient des oligoglycosides de D-glucose (nombre maximal d'unité de D-glucose égal à 9). Cela nous a permis d'étudier leur réactivité et de montrer qu'ils agissent comme réservoir à D-glucose.

D'autre part, la comparaison des spectres RMN ^{13}C CP-MAS et IR des solides issus du D-glucose, des WSO et de la cellobiose nous a permis de mettre en évidence une zone de différence se situant au niveau des groupements OH. Cela nous a permis d'en déduire que la structure du solide issu des WSO est plus hydratée que celle du solide issu du D-glucose et de la cellobiose et que ce taux d'hydratation diminuait à mesure que le temps de réaction augmentait.

Finalement, à l'aide de l'ensemble de ces résultats et de nos recherches bibliographiques, notamment celles concernant les résultats proposés par l'équipe Wang *et al.*,[101]

nous avons pu mettre en évidence que les WSO sont engagés dans deux voies de synthèses parallèles. La première voie, cinétiquement lente, est une étape de désoligomérisation impliquant la formation de D-glucose et, *in fine*, de solide. La deuxième, cinétiquement plus rapide, impliquant l'insertion directe des WSO dans le solide. Ainsi, nous avons pu mettre à jour le schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide proposé à la fin du chapitre III :

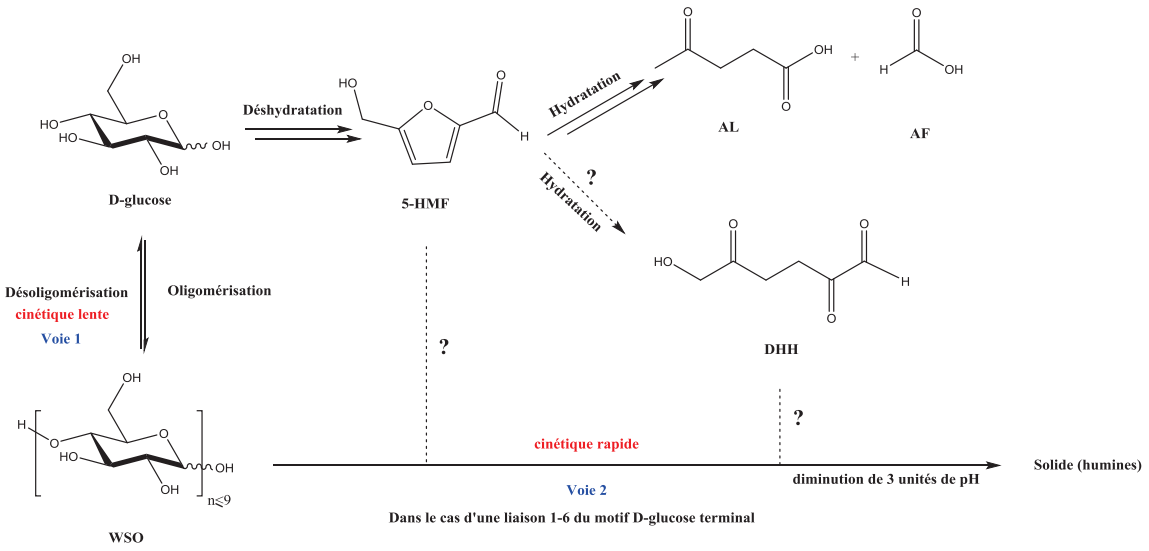


Schéma 64 : schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

II. Le 5-HMF : un rôle clé dans la formation du solide ?

Nous venons de proposer une structure et un rôle pour les WSO. Il nous reste donc à répondre à nos deux autres problématiques : le rôle du 5-HMF et la raison de l'abaissement du pH observé avant et après apparition du solide lors de la réalisation des études cinétiques. Continuons donc notre étude sur les mécanismes réactionnels mis en jeu dans la formation de notre solide par l'étude du rôle du 5-HMF dans la formation de ce dernier.

Rappelons d'une part que les recherches bibliographiques que nous avons menées et que nous avons présentées préalablement ont permis de mettre en évidence le rôle clé du 5-HMF dans la formation des humines et que, d'autre part, les études cinétiques que nous avons réalisées en tube scellé et en autoclave ont révélé un profil typique d'intermédiaire réactionnel pour ce composé (Figure 34 et Figure 39). Cela nous a donc amenés à nous demander quel était le devenir du 5-HMF ? Se décompose-t-il en AL et AF comme l'indique la littérature et/ou fait-il partie intégrante du solide ? Dans ce dernier cas, sous quelle(s) forme(s) s'insère-t-il ? Sous forme de composés furaniques ? DHH ? Les deux ? Autres ?

Pour répondre à ces questions, nous avons choisi, tout d'abord, de synthétiser un solide issu du 5-HMF en autoclave et de le comparer au solide obtenu à partir du D-glucose. Dans un deuxième temps, nous avons mené différentes expériences qui nous ont permis de tirer des conclusions permettant de confirmer le rôle clé du 5-HMF. Nous nous proposons donc de présenter l'ensemble des résultats que nous avons obtenus.

A. Comparaison de la structure des solides issu du D-glucose et issu du 5-HMF

Afin de comparer la structure du solide issu du 5-HMF avec la structure du solide issu du D-glucose, nous avons chauffé, en autoclave pendant 115 minutes, une solution aqueuse (ES=50%) de 5-HMF (85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (15%) (Schéma 65).

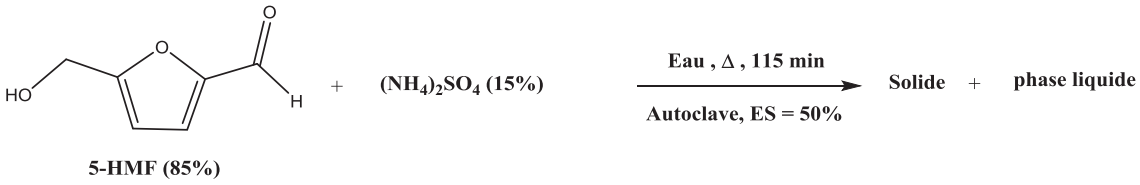


Schéma 65 : Synthèse de solide issu du 5-HMF

Cela nous a permis d'obtenir une phase liquide et une phase solide que nous avons traitée selon le protocole classique de lavage mis au point. Nous avons analysé le solide par RMN ^{13}C CP-MAS et par IR. Les spectres que nous avons obtenus ont été comparés à ceux obtenus pour le solide issu du D-glucose (Figure 49).

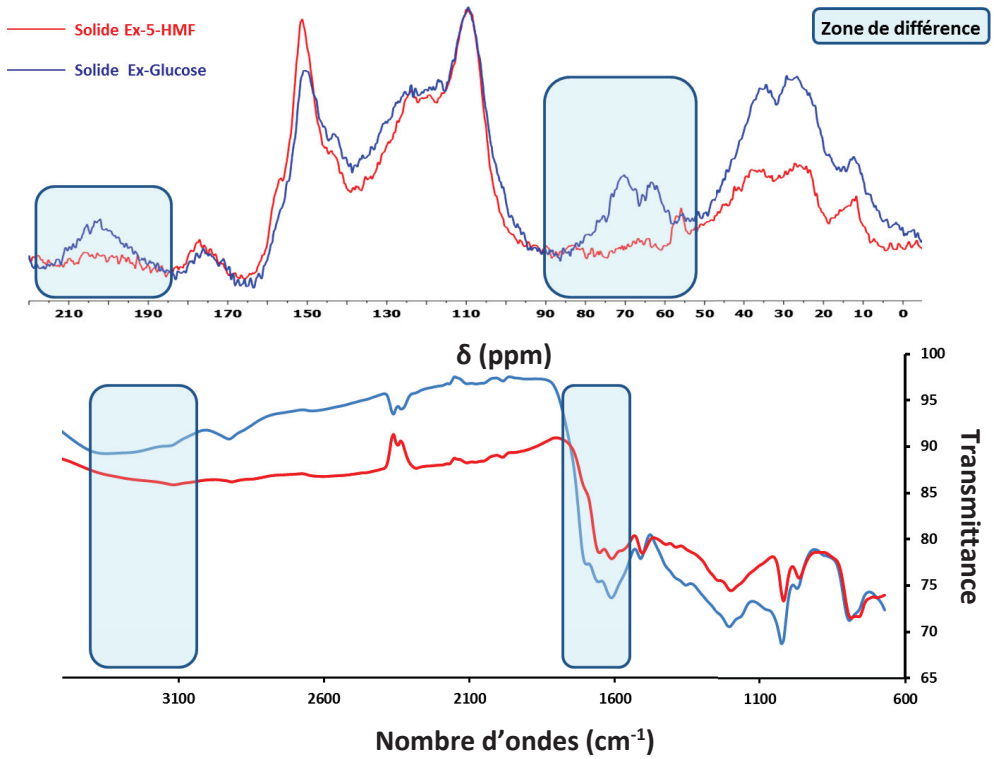


Figure 49 : Comparaison des spectres RMN ^{13}C (spectres réalisés à t.a., 500 Mhz) et IR des solides issus du D-glucose et du 5-HMF

La superposition des spectres RMN ^{13}C CP-MAS montre des zones de fortes similitudes se situant dans la zone des CH sp^2 éthyléniques et/ou furaniques à δ = 110-150 ppm et dans la zone des carbonyles les plus blindés de types acide carboxylique, ester ou encore amide à δ = 160-180 ppm par exemple. En revanche, cette superposition montre également des zones de différence, ces dernières se situant dans la zone des CH situés en α de groupements OH à δ = 60-90 ppm et dans la zone des carbonyles les plus déblindés de type cétone ou aldéhyde à δ = 190-215 ppm. Ces observations sont confirmées par l'analyse de la superposition des spectres IR avec des différences observées dans la zone de longueur d'onde des vibrations des fonctions OH à 3300 cm^{-1} et des carbonyles à 1700 cm^{-1}. Nous en avons donc conclu que les solides issus du 5-HMF et du D-glucose présentent des structures voisines, c'est-à-dire qu'ils possèdent la même nature de fonctions chimiques, avec, toutefois, une différence au niveau de la proportion de ces dernières. Nous en avons également conclu que le solide issu du 5-HMF semblait plus déshydraté que le solide issu du D-glucose. Pour expliquer cela, nous avons fait une analogie avec la proposition de mécanisme réactionnel pour la formation des humines faite par l'équipe de Lund[48] reposant sur la formation du DHH, puis la polycondensation de ce dernier sur toutes les espèces carbonyles présentes au sein du milieu réactionnel. En effet, ce mécanisme implique, toujours selon les auteurs, la formation d'un squelette carboné sur lequel viendrait s'ajouter des composés possédant des fonctions électrophiles (aldéhyde, cétone, etc). Or, lors de la synthèse des solides issus du 5-HMF et du D-glucose, la concentration en 5-HMF dans la phase hydrosoluble est différente. Cette différence de concentration impliquerait donc une modification au niveau de l'insertion des molécules sur le squelette hydrocarboné du solide et donc, *in fine*, une modification du ratio des différentes fonctions observées expérimentalement sur les spectres RMN ^{13}C CP-MAS. Les résultats que nous avons obtenus sont parfaitement en phase avec cela.

Afin de confirmer ce résultat, notamment celui portant sur la déshydratation plus importante pour le solide issu du 5-HMF par rapport à celui issu du D-glucose, nous avons réalisé une analyse élémentaire des éléments C, H, N et S sur le solide issu du 5-HMF. Cela nous a permis de proposer une formule brute que nous avons, par la suite, comparée à celle obtenue pour le solide issu du D-glucose (Tableau 8).

	%C	%H	%N	%S	%O (obtenu par différence)	Formule Brute
Solide Ex-Glucose	60,52	4,52	4,15	0,18	30,63	$C_{6,0}$ $H_{5,3}$ $O_{2,2}$ $N_{0,3}$
Solide Ex-5-HMF	62,33	4,19	5,11	0,16	28,21	$C_{6,0}$ $H_{4,8}$ $O_{2,0}$ $N_{0,4}$

Tableau 8 : Comparaison par analyses élémentaires des solides issus du D-glucose et du 5-HMF

En faisant l'hypothèse que les traces de soufre présentes dans le solide sont inhérentes à la présence de $(NH_4)_2SO_4$ résiduelle dans le solide, cette comparaison nous a permis de proposer une formule brute équivalente à $C_{6,0}H_{5,3}O_{2,2}N_{0,3}$ pour le solide issu du D-glucose et à $C_{6,0}H_{4,8}O_{2,0}N_{0,4}$ pour le solide issu du 5-HMF. Ces deux dernières semblent donc bien confirmer que le solide issu du 5-HMF est plus déshydraté que le solide issu du D-glucose.

Ensuite, nous nous sommes également intéressés à la quantité d'azote présente au sein de ces deux solides et avons, ainsi, mis en évidence que le solide issu du 5-HMF contient plus d'azote que le solide issu du D-glucose. Afin d'expliquer cette observation, une étude portant sur la détermination du mécanisme de l'insertion d'azote dans le solide sera présentée ultérieurement.

En conclusion, nous venons de montrer que, bien que la comparaison des solides issus du 5-HMF et du D-glucose ait montré des différences, la structure du solide issu du 5-HMF est voisine de celle du solide issu du D-glucose. Cela semble donc bien confirmer les résultats proposés par la littérature, et notamment ceux des équipes de Lund[45] et de Weckhuysen[98] portant sur le rôle clé du 5-HMF dans la formation des humines.

B. Observations expérimentales

Comme discuté précédemment, nous avons mené plusieurs expériences qui nous ont permis de tirer des conclusions clés permettant de confirmer le rôle clé du 5-HMF. Ces dernières sont présentées dans ce qui suit. Tout d'abord, nous avons porté notre attention sur le pH de la phase hydrosoluble lors de l'apparition de solide (pH= 1,4). En faisant une analogie avec les travaux réalisés par le groupe de Kuster,[63] d'une part, et de Essayem[61] d'autre part, nous avons pu mettre en évidence que le **pH de la phase hydrosoluble d'apparition du solide (≈1,5-2) était compris dans la zone optimale de pH de formation du 5-HMF annoncée par ces équipes (1<pH<3).**

Cette observation va bien dans le sens d'un rôle important du 5-HMF dans la formation du solide.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux études cinétiques que nous avons menées et que nous avons préalablement présentées (Figure 34 et Figure 39). Cela nous a permis de noter deux choses importantes. La première est que l'apparition du solide s'accompagne **systématiquement** de 5-HMF dans la phase liquide ; la deuxième est que les acides lévulinique et formique sont formés **dans des proportions équimolaires (cf annexes 2 et 3)**. Ces observations confirment, d'une part, le rôle important du 5-HMF dans la formation du solide et, d'autre part, que ce composé semble être le siège d'une réaction de décomposition menant aux acides lévulinique et formique. Le 5-HMF est donc impliqué dans deux réactions **mécanistiquement proches et compétitives**. La première est une réaction de polymérisation conduisant au solide tandis que la deuxième est une réaction de décomposition par double hydratation conduisant aux acides lévulinique et formique (Schéma 66).

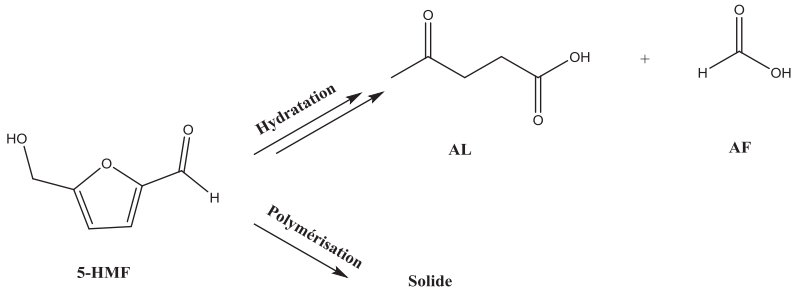


Schéma 66 : Réactivité du 5-HMF en milieu aqueux acide

C. Conclusions

Nous avons donc étudié le rôle du 5-HMF dans les mécanismes mis en jeu dans la formation du solide. Toutefois, Il est à noter que lors de la réalisation de nos expériences, et notamment lors de la mesure des RMN ^{1}H sur les phases liquides, nous n'avons jamais observé la formation du DHH, composé apparemment clé dans la formation du solide, décrit par les équipes de Lund[45] et de Horvat[47]. Pour expliquer cela, nous avons considéré les mécanismes décrit par le Pr. Horvat[47] sur la formation de l'acide lévulinique, de l'acide formique et du DHH à partir du 5-HMF. En effet, ils impliquent tous deux, u**ne première étape d'hydratation du 5-HMF, suivie d'une étape d'ouverture du cycle furanique**. Or, nous avons montré expérimentalement que les acides lévulinique et formique se forment en proportions équimolaires. Nos conditions opératoires permettent donc ces étapes. Toutefois, le DHH est un composé décrit comme extrêmement réactif et est, par conséquent, difficilement isolable. Nous avons alors, finalement, envisagé le fait que ce dernier est consommé quasi instantanément après sa formation, le rendant ainsi non détectable lors de la réalisation de RMN ^{1}H sur nos phases hydrosolubles. Nous avons donc pu mettre à jour le schéma donnant les deux

réactions dans lesquelles est impliqué le 5-HMF en introduisant le DHH (Schéma 67).

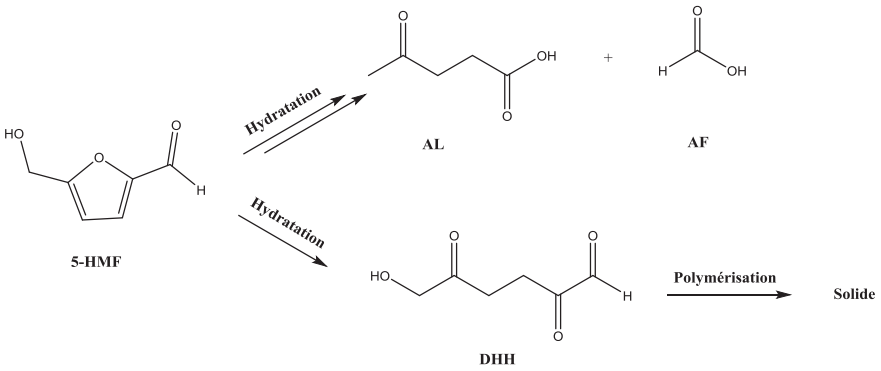


Schéma 67 : Réactions impliquant le 5-HMF en introduisant le DHH

Nous avons donc utilisé ce dernier pour mettre à jour le schéma de filiation des produits hydrosolubles impliqués dans la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$ (Schéma 68).

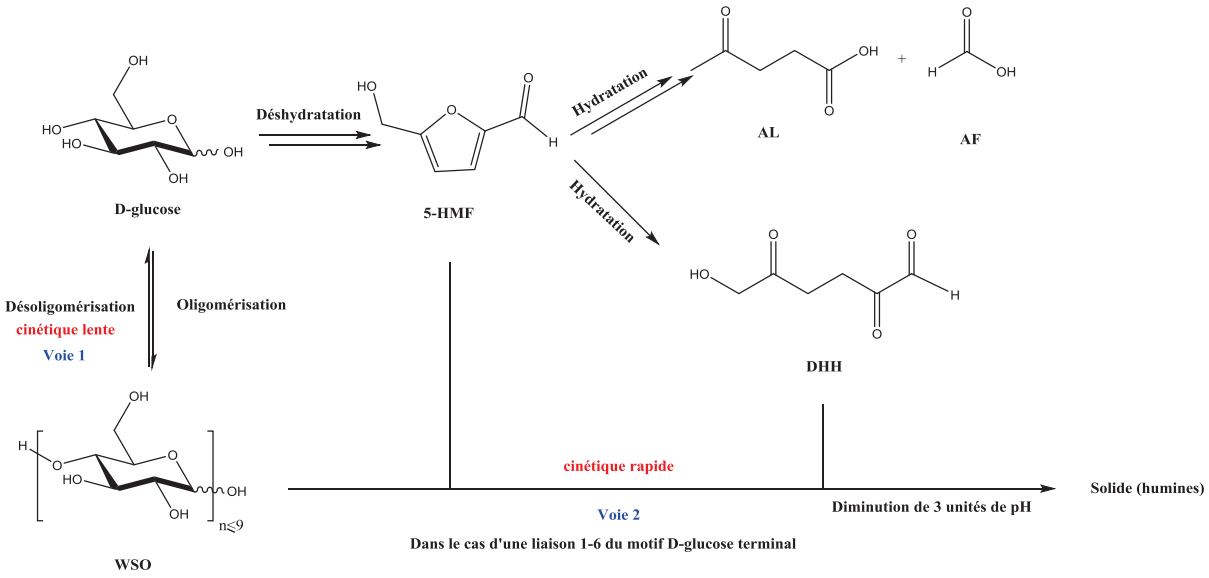


Schéma 68 : schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

III. Etude de la perte de 3 unités de pH

Nous venons d'étudier le rôle des WSO et du 5-HMF dans la formation du solide. Nous allons maintenant nous intéresser à l'abaissement du pH observé lors de la réalisation des études cinétiques. En effet, nous avions mesuré le pH de la phase liquide avant et après apparition du solide et nous avions pu mettre en évidence un abaissement de 3 unités de pH (Figure 34 et Figure 39). Nous avons donc cherché à déterminer quelle est l'espèce responsable de cet abaissement du pH et

quelle est la conséquence de cet abaissement dans la formation du solide. Cette dernière question sera traitée, comme rappelé précédemment, dans un cinquième chapitre intitulé « compréhension du rôle de l'activateur ». Nous déterminerons donc, dans la suite, l'espèce responsable de l'abaissement du pH.

Pour parvenir à cet objectif, nous avons considéré les résultats obtenus lors de l'établissement des bilans de masse réalisés sur les réactions de l'étude cinétique en tube scellé (cf Chapitre III). En effet, en considérant d'une part, le fait que nous utilisons $(NH_4)_2SO_4$ et d'autre part le fait que nous sommes en milieu acide, nous avons pu montrer la formation d'ions HSO_4^-. Or, sachant que le pKa du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} est de 1,9, l'abaissement du pH engendré par la formation de cette espèce pourrait être suffisant pour expliquer le pH de 1,4 observé après apparition du solide. Nous avons donc fait l'hypothèse que la formation d'ions HSO_4^- est responsable de l'abaissement du pH observé. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons cherché à déterminer le processus de formation des ions HSO_4^-. Or, cette formation étant consécutive à la recombinaison d'un ion SO_4^{2-} avec un ion H^+, il nous est paru crucial d'expliquer le mécanisme impliqué dans la formation d'ions H^+ dans le milieu réactionnel.

A. Mécanisme impliqué dans la formation d'ions H^+ dans le milieu

Nous avons considéré, d'une part, notre résultat reposant sur l'insertion d'azote dans le solide et notamment sur le fait que les analyses élémentaires réalisées sur les solides issus du D-glucose et du 5-HMF montraient la présence d'une quantité non négligeable d'élément azote et, d'autre part, celui reposant sur le fait qu'il existe un équilibre acido-basique entre NH_4^+ et NH_3. En imaginant l'insertion d'ammoniac dans le solide, nous avons pu envisager la libération d'ions H^+. En effet, en considérant le mécanisme de formation des humines proposé par l'équipe de Lund,[48] basé sur les formations du 5-HMF et du DHH, nous avons pu envisager le fait que ces derniers puissent réagir avec une molécule de NH_3 pour conduire, selon un mécanisme de Paal-Knoor[102], au pyrrole-2-carboxaldéhyde-5-hydroxyméthyle correspondant (Schéma 69).

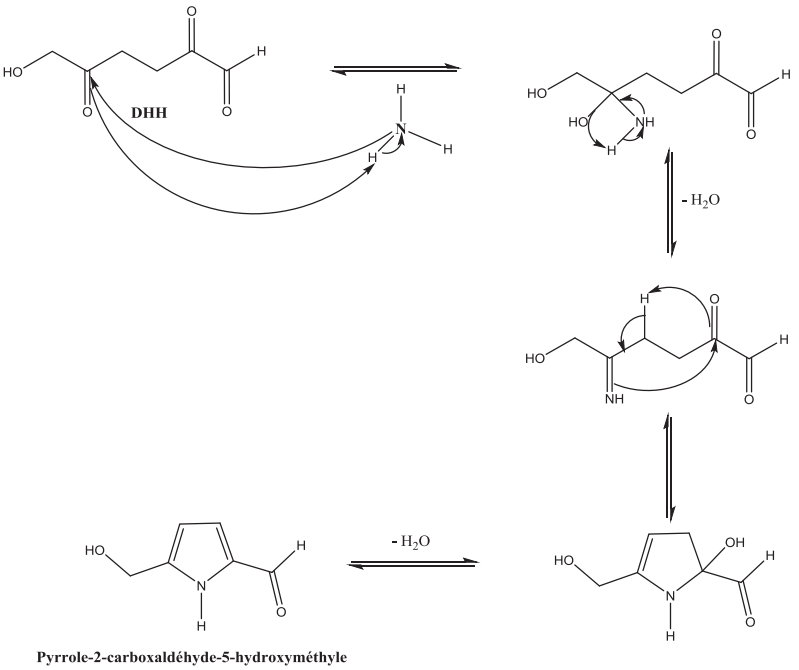


Schéma 69 : Formation de pyrroles lors de l'addition de NH_3 sur le DHH selon un mécanisme de Paal-Knoor

Pour confirmer cela, nous avons synthétisé un solide issu de glucose en tube scellé à 150°C en substituant le **$(NH_4)_2SO_4$ par du $(^{15}NH_4)_2SO_4$** enrichi en ^{15}N à 60% sur lequel nous avons réalisé une RMN ^{15}N CP MAS. Le spectre que nous avons obtenu est présenté ci-dessous :

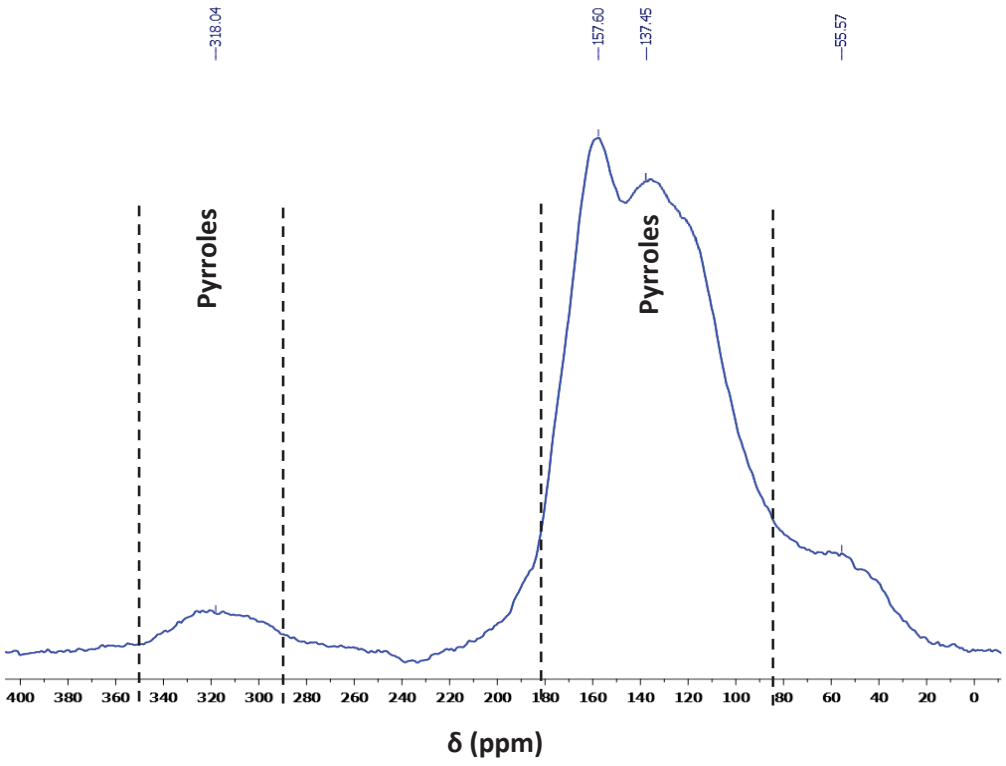


Figure 50 : RMN ^{15}N CP-MAS du solide issu du glucose et de $(^{15}NH_4)_2SO_4$ (à t.a., 500 Mhz)

Ce spectre révèle la présence d'hétérocycles azotés à δ = 133 et 155 ppm d'une part, et à δ = 320 ppm d'autre part. Ces déplacements chimiques peuvent tout à fait correspondre à des hétérocycles de types pyrroles. **Ainsi, nous avons pu confirmer notre proposition d'insertion d'azote dans le solide par la formation de ces hétérocycles aromatiques azotés.**

Nous avons voulu également confirmer cela pour le solide issu du 5-HMF. Comme précédemment, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes, une solution de 5-HMF et de $(^{15}NH_4)_2SO_4$ puis, obtenu une phase solide et une phase liquide. La phase solide a été lavée et analysée par RMN ^{15}N CP-MAS. Le spectre obtenu a été comparé au spectre du solide issu du D-glucose (Figure 51).

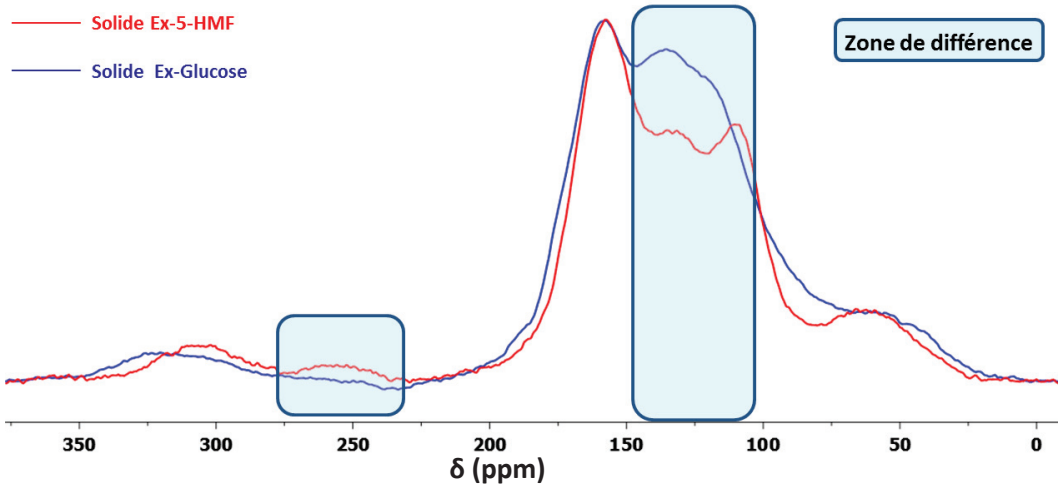


Figure 51 : Comparaison des RMN ^{15}N CP-MAS des solides issus du D-glucose et du 5-HMF (spectres réalisés à t.a., 500 Mhz)

Cette analyse met de nouveau en évidence la présence de pyrroles au sein du solide issu du 5-HMF. En effet, nous notons bien la présence sur le spectre du solide issu du 5-HMF les deux signaux caractéristiques de ces hétérocycles aromatiques δ = 133 et 155 ppm et δ = 320 ppm.

De plus, elle semble également confirmer les résultats obtenus lors de la comparaison des analyses élémentaires des solides issus du D-glucose et du 5-HMF réalisée précédemment. En effet, nous avions justement montré, lors de cette dernière, la présence plus importante d'élément azote au sein de la formule du solide issu du 5-HMF. Or, en comparant les spectres RMN ^{15}N obtenus et présentés ci-dessus, nous notons l'apparition de deux signaux pour le spectre issu du 5-HMF dans la région des pyrroles, le premier à δ = 115-125 ppm et le deuxième à δ = 250 ppm. Or, cette observation est tout à fait en phase avec notre hypothèse de formation de ces hétérocycles aromatiques. En effet, si nous considérons le fait que les pyrroles sont formés à partir de 5-HMF ou de DHH, il semble logique que la synthèse de solide réalisée à partir de 5-HMF implique une présence

d'azote plus importante au sein de la structure du solide. Finalement nous avons donc confirmé le fait que les structures des solides issus du D-glucose et du 5-HMF sont voisines.

Nous avons donc pu d'une part utiliser ce dernier résultat, et d'autre part, la structure de solide proposée par Weckuysen[98] et Lund,[48] pour affiner la structure du solide proposée dans le chapitre III (Figure 52).

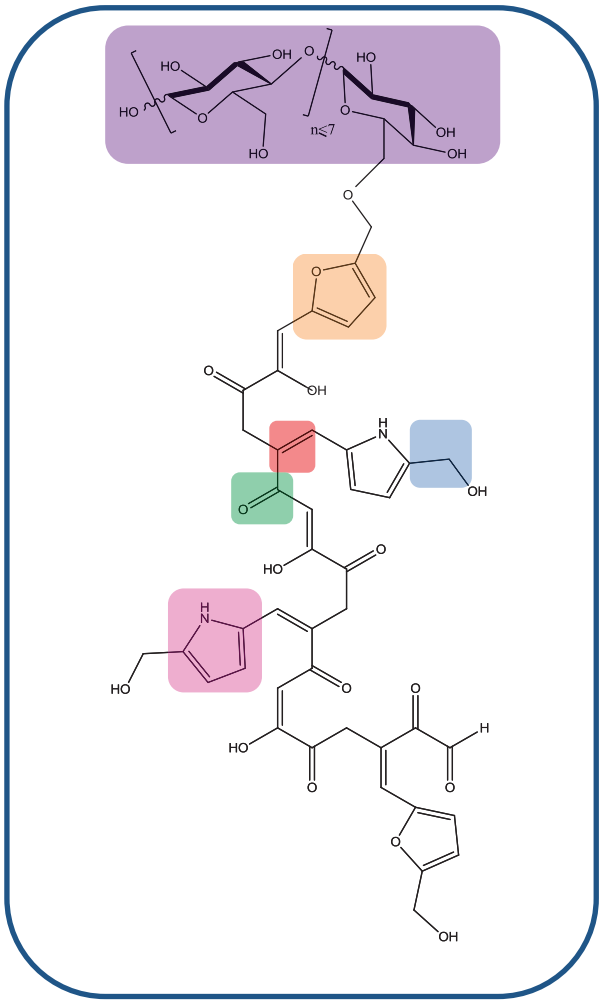


Figure 52 : Proposition de structure du solide en accord avec nos analyses et la littérature

Cette structure est en accord avec l'ensemble de nos analyses et est proche de celle des humines. Elle laisse également apparaitre la formation de cycles aromatiques azotés. **Il est donc à noter que cette dernière pourrait tout à fait être apparentée, comme l'équipe de Mamajovonov[54] le propose, aux mélanoïdines.**

Finalement, en utilisant ces résultats et en ne perdant de vue notre objectif de proposition de mécanisme pour la libération d'ions H^+ dans le milieu réactionnel, nous avons été en mesure de

proposer le schéma ci-dessous conduisant à la formation d'ions HSO_4^- par recombinaison d'un ion H^+ avec un ion SO_4^{2-} (Schéma 70).

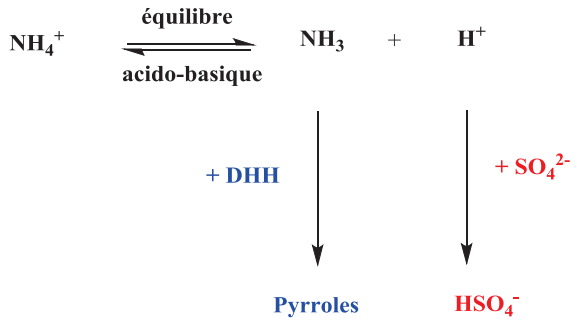


Schéma 70 : Formation de HSO_4^-

B. Quantification de l'insertion d'azote dans le solide

Nous venons d'expliquer par quel processus les ions HSO_4^- étaient en mesure de se former. Il nous reste donc à confirmer que cette formation serait responsable de l'abaissement du pH observé lors de la réalisation de nos études cinétiques. Pour atteindre ce but, nous avons quantifié l'insertion d'azote dans le solide. Ainsi, nous avons utilisé les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de notre étude cinétique en tube scellé, plus particulièrement, ceux portant sur les analyses élémentaires de l'élément N des solides obtenus (cf résultats étude cinétique, annexe 2). Ces derniers nous ont permis d'accéder à la masse d'azote insérée dans le solide et donc, finalement, à la quantité de matière. Puis, en considérant ces quantités de matières d'élément azote inséré, nous avons pu calculer les quantités molaires d'ions HSO_4^- théoriquement libérées dans chacune des phases liquides. En effet, en considérant que l'insertion d'une mole d'azote donne lieu à la libération d'une mole d'ion H^+ (Schéma 70), nous avons pu accéder à la quantité molaire d'ions H^+ libérées dans la phase liquide. Puis, en considérant leurs recombinaisons avec des ions SO_4^{2-}, nous avons pu obtenir les quantités molaires d'ions HSO_4^- formées et libérées dans la phase liquide (Schéma 70).

Ensuite, nous avons utilisé les pH des différentes phases liquides obtenues lors de la mise en œuvre de l'étude cinétique en tube scellé, que nous avons corrélés aux taux d'insertion d'azote. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

Temps (min)	% massique azote incorporé dans solide	pH de la phase liquide	n_{HSO4-} théoriquement libéré dans la phase liquide (mole)	n_{HSO4-} manuellement ajouté dans la phase liquide pour atteindre le pH indiqué (mole)
0	0	4,4	0	0
20	9	1,7	$9,4 * 10^{-4}$	$4,6*10^{-4}$
40	29	1,3	$3,1 * 10^{-3}$	*n.d.**
60	36	1,2	$3,7 * 10^{-3}$	*n.d.**
80	40	1,1	$4,2 * 10^{-3}$	$1,5*10^{-3}$

* : n.d. = non déterminée

Tableau 9 : % N incorporé dans solide, quantité de HSO_4^- théoriquement libérée dans la phase liquide et pH de la phase liquide

L'analyse du tableau 9 montre qu'à t=20 minutes, le taux d'insertion d'azote observé est de 9% et le pH de la phase hydrosoluble est de 1,7. Nous avons alors cherché la quantité d'ions HSO_4^- libérée dans le milieu et correspondant à ces 9% d'insertion d'azote. Nous avons ainsi montré que ce taux impliquait la libération de **$9,4*10^{-4}$** moles d'ions HSO_4^- (Tableau 9). Parallèlement à cela, nous avons cherché à déterminer quelle quantité d'ions HSO_4^- serait nécessaire pour abaisser le pH de la phase hydrosoluble de 4,4 (pH initial de la solution) à 1,7 (pH à 20 minutes). Nous avons ainsi démontré que l'addition de **$4,6*10^{-4}$** moles d'ions HSO_4^- suffit à abaisser le pH de la phase hydrosoluble de **4,4 à 1,7**. En comparant ces deux valeurs, nous avons ainsi montré que, même si ces dernières ne sont pas parfaitement identiques, elles sont tout de même du même ordre de grandeur.

Toutefois, nous avons voulu confirmer ce résultat important en réalisant un raisonnement analogue avec une réaction de 80 minutes. Ainsi, nous avons montré que le taux de 40% d'insertion d'azote correspondrait à la libération de **$4,2*10^{-3}$** moles d'ions HSO_4^-. Puis, de façon analogue à celle présentée pour le point à 20 minutes, nous avons démontré que l'addition de **$1,5*10^{-3}$** moles d'ions HSO_4^- suffit à abaisser le pH de la phase hydrosoluble de **4,4 à 1,1**.

Ainsi, nous en avons conclu que la formation d'ions HSO_4^- est responsable de l'abaissement du pH de la phase hydrosoluble observée.

C. Conclusions

En conclusion, nous avons étudié quelle espèce est responsable de l'abaissement du pH de la phase hydrosoluble de 3 unités avant et après apparition du solide.

Cela nous a permis de montrer que l'insertion d'azote dans le solide, et plus particulièrement la formation de pyrroles, était corrélée à l'abaissement du pH observé. En effet, nous avons montré que cette formation impliquait la formation d'ions HSO_4^- par recombinaison d'un ion H^+ avec un ion SO_4^{2-}. Finalement, cela nous a permis non seulement de **montrer que $(NH_4)_2SO_4$ n'est pas, dans la réaction étudiée, un simple catalyseur mais un activateur,** et également de mettre à jour la structure du solide proposée dans le chapitre III. Ainsi, nous avons pu proposer que celle-ci contenait des hétérocycles aromatiques azotés de type pyrrole et était proche de celle des humines. Celle-ci pouvait donc tout à fait être apparentée, comme l'équipe de Mamajovonov[54] le stipule, à des mélanoïdines. Nous avons alors pu mettre à jour le schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$.

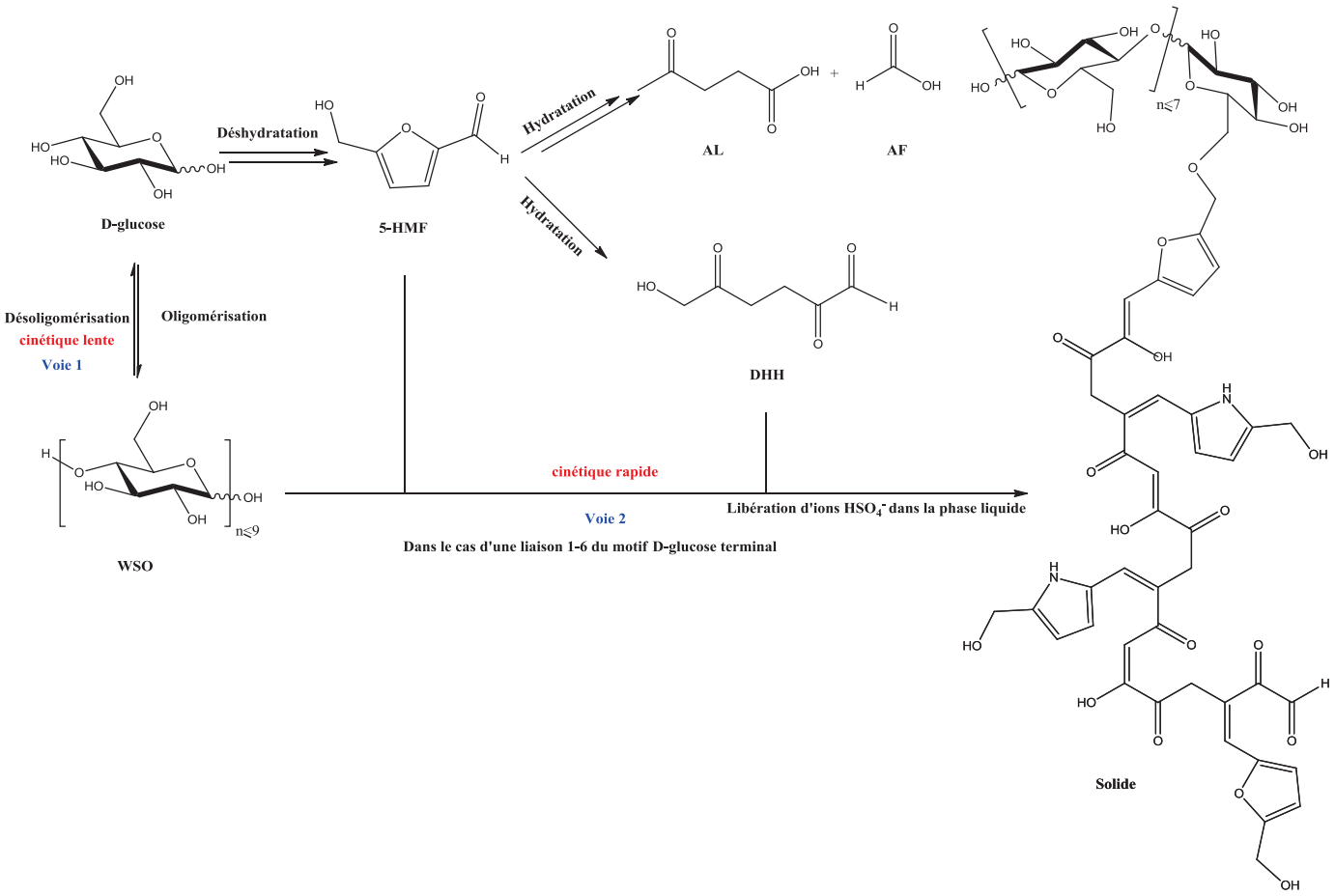


Schéma 71 : Schéma de filiation des produits hydrosoluble pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

IV. Conclusions du chapitre IV

Le but de ce chapitre était double. Tout d'abord, il s'agissait de comprendre le rôle de deux composés dans la formation du solide : le premier, de nature inconnue, les WSO ; le deuxième, le 5-HMF. Ensuite, nous devions déterminer l'espèce responsable de la diminution du pH observée lors de la réalisation des études cinétiques en autoclave et en tube scellé.

Concernant la compréhension du rôle des WSO, nous avons dans un premier temps, mis au point une méthodologie permettant d'isoler et de caractériser ces derniers. L'interprétation des analyses réalisées nous a permis de démontrer que les WSO sont des oligoglycosides dont le monomère constitutif est le D-Glucose, et dont le nombre maximal d'unités est de 9. Nous avons ensuite étudié leur réactivité et conclu que les WSO agissent comme réservoir à D-glucose.

Par ailleurs, la comparaison des spectres RMN ^{13}C CP-MAS, d'une part, et IR, d'autre part, des solides issus du D-glucose et des WSO, a permis de mettre en évidence une zone de différence au niveau des CH sp^3 se situant en α de groupements OH. Une analyse des spectres RMN ^{13}C CP-MAS et une étude mécanistique, nous a permis de conclure que les WSO pouvaient également s'insérer directement dans le solide dans le cas même où la nature de la liaison osidique terminale des WSO était de type 1-6.

La réalisation d'une réaction modèle, en tube scellé, à partir de cellobiose, nous a par ailleurs permis de confirmer ce résultat. En effet, nous avons obtenu des résultats analogues à ceux obtenus avec les WSO.

Finalement, à l'aide de l'ensemble de ces résultats et de nos recherches bibliographiques, nous avons pu mettre en évidence que les WSO sont engagés dans deux voies de synthèse parallèles. La première voie, cinétiquement lente, est une étape de désoligomérisation impliquant la formation de D-glucose et, *in fine*, de solide. La deuxième, cinétiquement plus rapide, est une étape qui implique l'insertion directe des WSO dans le solide.

Nous avons, dans un second temps, pu étudier le rôle du 5-HMF dans la formation du solide. Pour cela, nous avons d'abord synthétisé un solide issu du 5-HMF que nous avons analysé. Les résultats que nous avons obtenus ont été confrontés à ceux obtenus avec le solide issu du D-glucose. Cette confrontation nous a permis d'en déduire que les deux solides présentent des structures voisines. Nous avons également pu conclure que la structure du solide issu du 5-HMF est moins hydratée que celle du solide issu du D-glucose.

Ces conclusions confirment que le 5-HMF est un composé clé dans la formation du solide. Pour conforter cette hypothèse, nous avons réalisé plusieurs expériences nous permettant de montrer que **le 5-HMF est effectivement impliqué dans la formation du solide en s'intégrant au réseau,** mais également de confirmer que **le 5-HMF se décompose en acides lévulinique et formique.**

Enfin, nous avons rappelé que nous n'avons jamais observé la formation du DHH, composé apparemment clé dans la formation du solide, décrit par les équipes de Lund[45] et Horvath, [47] et obtenu par hydratation du 5-HMF puis ouverture du cycle furanique.

Nous avons donc poursuivi notre étude par la détermination de l'espèce responsable de la diminution du pH de la phase hydrosoluble observée avant et après apparition du solide observée lors de la réalisation de nos études cinétiques. Pour cela, nous avons fait l'hypothèse que les ions HSO_4^-, formés par la recombinaison d'un ion H^+ avec un ion SO_4^{2-}, étaient responsables de cet abaissement de pH. Nous avons par ailleurs confirmé cette hypothèse en réalisation une étude de quantification de l'insertion de l'azote en tube scellé.

D'autre part, la formation d'ions HSO_4^- par recombinaison d'un ion H^+ avec un ion SO_4^{2-} nous a poussé à proposer un mécanisme pour la libération d'ions H^+ dans le milieu réactionnel. Ainsi, nous avons pu déterminer que cette libération était la conséquence de la formation puis de l'insertion d'hétérocycles aromatiques azotés de type pyrroles dans le solide. L'obtention de ce dernier résultat nous a permis de conclure que, **le $(NH_4)_2SO_4$ n'agissait donc pas en tant que simple catalyseur mais plutôt en tant qu'activateur.** Il nous a également permis de mettre à jour la proposition de structure de solide faite dans le chapitre III et de montrer que cette dernière était, comme l'équipe de Mamajovonov[54] le stipule, **proche de la structure des mélanoïdines**. En compilant l'ensemble de ces résultats, nous avons été en mesure de mettre à jour le schéma de filiation des produits pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$ (Schéma 71) et donc, d'en conclure finalement que nous avions une bonne connaissance des mécanismes mis en jeu dans la formation du solide.

Chapitre V : Compréhension du rôle de l'activateur

L'étude portant sur la détermination des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la formation d'un solide obtenu par chauffage d'une solution aqueuse de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ présentée dans les chapitres précédents nous a permis de proposer un schéma de filiation pour les composés hydrosolubles impliqués dans la formation du solide (Schéma 71). Ce schéma nous a notamment permis de mettre en évidence que le 5-HMF est un composé clé dans la formation du solide et qu'il est également à l'origine de la formation des acides lévulinique et formique. Il semble donc impliqué dans deux réactions compétitives possédant une réactivité très proche comme le montre le schéma réactionnel présenté ci-dessous :

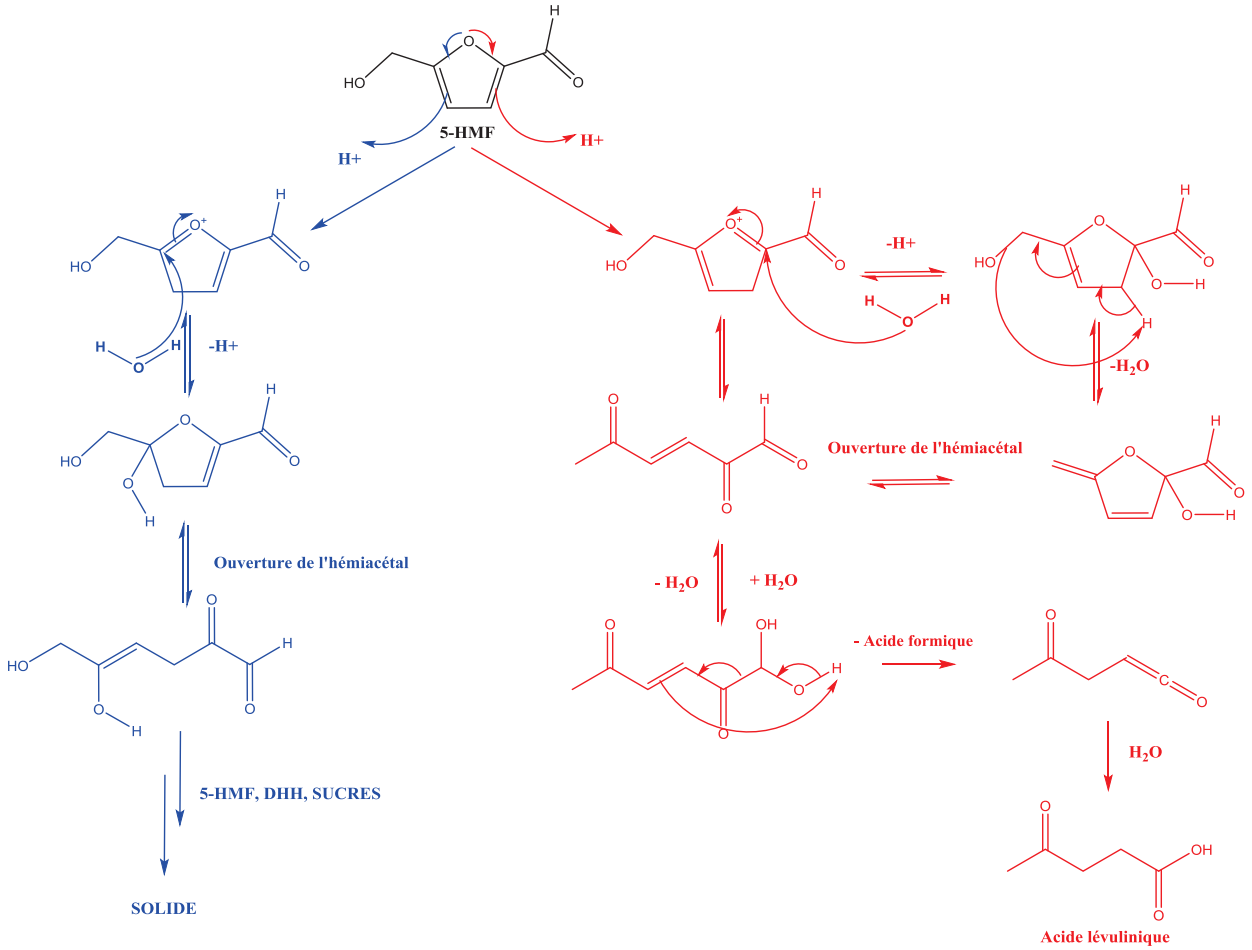


Schéma 72: Réactivité du 5-HMF en milieu aqueux acide sans présence d'azote

Or, notre première hypothèse reposait sur le fait que les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenu sur ligne industrielle sont proportionnelles à la masse de solide formée obtenue au laboratoire. Il nous a donc paru important, pour la suite, de déterminer les leviers permettant de ralentir la formation des acides lévulinique et formique au profit de la formation de solide.

Pour cela, nous avons choisi de travailler sur l'optimisation de l'activateur. Pour parvenir à cet objectif, nous avons décidé de comprendre les phénomènes impliqués dans le mode d'action de

l'activateur $(NH_4)_2SO_4$, pour nous permettre, ensuite, de proposer un nouvel activateur pour, notamment, augmenter la masse de solide obtenue. Afin de déterminer les phénomènes mis en jeu, nous avons utilisé les résultats présentés dans les chapitres précédents. En effet, nous avons montré, lors de la réalisation de nos études cinétiques en tube scellé et en autoclave que la diminution du pH de la phase hydrosoluble de 3 unités était concomitante avec la formation du solide et que cette diminution du pH était consécutive à l'insertion d'azote dans le solide. Nous nous sommes donc demandés si la diminution du pH et l'insertion d'azote avaient, tous deux, un rôle dans la formation du solide et si oui, le(s)quel(s). Ensuite, nous avions montré que le $(NH_4)_2SO_4$ utilisé n'est pas, comme nous aurions pu le penser un catalyseur mais un activateur. Nous avons donc étudié l'influence de la quantité initialement introduite d'activateur sur la formation du solide. Ainsi, ce chapitre sera présenté comme suit. Une première partie portera sur l'étude du rôle du pH dans la formation du solide. Une deuxième portera sur l'étude du rôle de l'amine dans la formation du solide et, enfin, une dernière portera sur la détermination de l'influence de la quantité d'activateur sur la formation du solide.

I. Rôle du pH

Afin de déterminer le rôle du pH dans la formation du solide, nous avons identifié un activateur azoté moins acide que $(NH_4)_2SO_4$, l'acétate d'ammonium. Puis, nous avons mis au point une méthodologie basée sur la réalisation d'une étude cinétique en tube scellé en chauffant, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose et de NH_4OAc à 19% molaire (correspondant à la fraction molaire de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite lors de la réalisation de nos études cinétiques en tube scellé et en autoclave (cf chapitre III). En effet, cette dernière nous permettra d'accéder aux fractions massiques normalisées de D-glucose, de 5-HMF, de WSO, d'acide lévulinique et de solide ainsi qu'aux vitesses et aux taux de conversion du D-glucose observés.

L'analyse de l'ensemble de ces résultats et leurs confrontations avec les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de l'étude cinétique menée en tube scellé avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n= 19%) (Figure 34) nous permettra de déduire le rôle du pH dans la formation du solide. Toutefois, il nous a paru important de déterminer, avant cela, si l'influence de l'activateur sur la structure du solide obtenu est négligeable.

C'est pourquoi, dans un premier temps, nous nous proposons de discuter de la méthodologie que nous avons mise en œuvre pour déterminer si les structures des solides issus de l'utilisation de $(NH_4)_2SO_4$ et de NH_4OAc sont proches. Puis, dans un second temps, nous confronterons les résultats obtenus lors de la mise en œuvre des études cinétiques avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc.

A. Influence de l'activateur sur la structure du solide obtenu

Nous avons réalisé puis comparé un solide issu de NH_4OAc avec un solide issu de $(NH_4)_2SO_4$. Pour cela, nous avons donc chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes, une solution de D-glucose et de NH_4OAc (x_n=19%) selon le schéma réactionnel suivant :

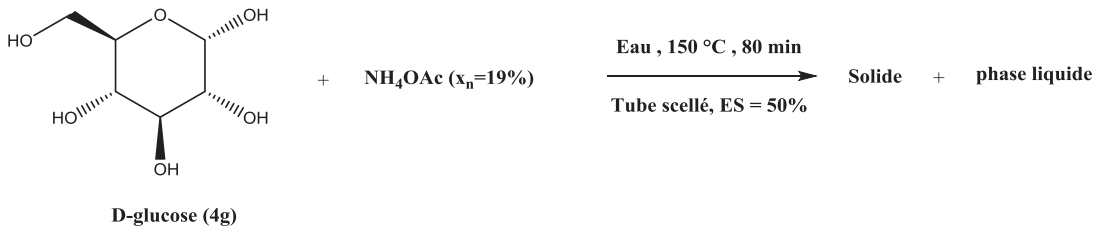


Schéma 73 : Réaction modèle mise en œuvre en tube scellé avec NH_4OAc

Cela nous a permis d'obtenir, après mise en œuvre de notre protocole de lavage, deux phases : la première liquide ; la deuxième solide. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la phase solide. En effet, nous l'avons analysé par RMN ^{13}C du solide et par analyses élémentaires. Nous avons donc pu, par la suite, confronter ces analyses à celles réalisées sur le solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ en superposant, tout d'abord, les spectres RMN ^{13}C-CP-MAS de ces deux solides (Figure 53).

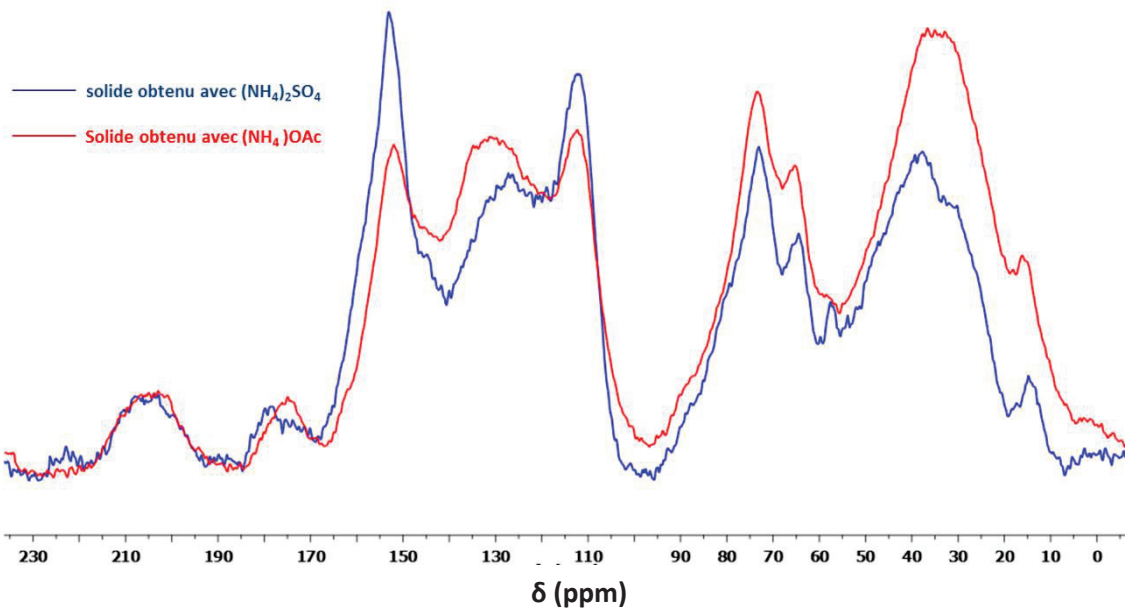


Figure 53 : Comparaison des spectres RMN ^{13}C CP-MAS des différents solides obtenus (spectres réalisés à t.a., 500 Mhz)

Cette comparaison nous permet de montrer que les spectres RMN ^{13}C CP-MAS sont très proches et donc que les structures des solides obtenus avec $(NH_4)OAc$ et avec $(NH_4)_2SO_4$ le sont également.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons réalisé une analyse élémentaire sur le solide obtenu avec $(NH_4)OAc$ que nous avons ensuite confrontée à celle du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous :

	%C	%H	%N	%S	%O (obtenu par différence)	Formule Brute
Solide $(NH_4)_2SO_4$ x_n=19%	59,02	4,70	4,08	0,00	32,20	$C_{6,0}H_{5,7}O_{2,5}N_{0,4}$
Solide NH_4OAc x_n=19%	55,59	4,99	4,35	0,00	35,07	$C_{6,0}H_{6,5}O_{2,8}N_{0,4}$

Tableau 10 : Résultats des AE des différents solides

L'analyse de la comparaison de ces deux analyses élémentaires montre, contre toute attente, des différences. Celles-ci se traduisent au niveau des éléments C, H et O. Tout d'abord, nous nous sommes intéressés aux différences observées pour l'élément C et avons pu en déduire que ces différences sont en accord avec notre proposition de mécanisme de formation du solide. En effet, elles semblent traduire les différences de ramification insérée sur le squelette hydrocarboné des deux solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)OAc$. Ensuite, nous avons porté notre attention sur les les éléments H et O et avons pu montrer que les pourcentages massiques de ces derniers sont plus importants pour le solide obtenu avec NH_4OAc que pour le solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. En considérant le fait que ces pourcentages massiques traduisent le taux d'hydratation des solides, nous avons pu en conclure que le solide obtenu avec NH_4OAc semble plus hydraté que celui obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. En considérant ces résultats, nous avons pu, finalement, montrer que même si les structures des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc ne sont pas rigoureusement identiques, elles sont tout de même voisines et permettent donc la comparaison des études cinétiques obtenues avec les deux activateurs.

B. Confrontation des études cinétiques $(NH_4)_2SO_4$ *vs* $(NH_4)OAc$

1. Existence d'une zone de pH optimale : 1 < pH < 3

Nous avons poursuivi notre étude par la réalisation d'une étude cinétique avec $(NH_4)OAc$ (x_n=19%). Cette dernière nous a permis d'obtenir des phases solides et des

phases liquides qui ont été traitées comme précédemment. Nous avons ensuite pu accéder à la composition massique de ces dernières en réalisant une RMN ^{1}H quantitative selon la méthode décrite dans la partie expérimentale. Puis, nous avons pu accéder aux masses normalisées des différents composés hydrosolubles et de solide en divisant les masses obtenues (soit par pesée directe, soit par RMN ^{1}H) par la masse de D-glucose initialement introduite (4000 mg).

Cela nous a permis d'obtenir, d'une part, le tableau de résultats présenté (en annexe 10) et, d'autre part, le graphique présentant l'évolution du pH de la phase hydrosoluble ainsi que l'évolution des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase hydrosoluble en fonction du temps. Nous avons alors pu confronter ce graphique à celui obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ et présenté dans le chapitre III (Figure 54).

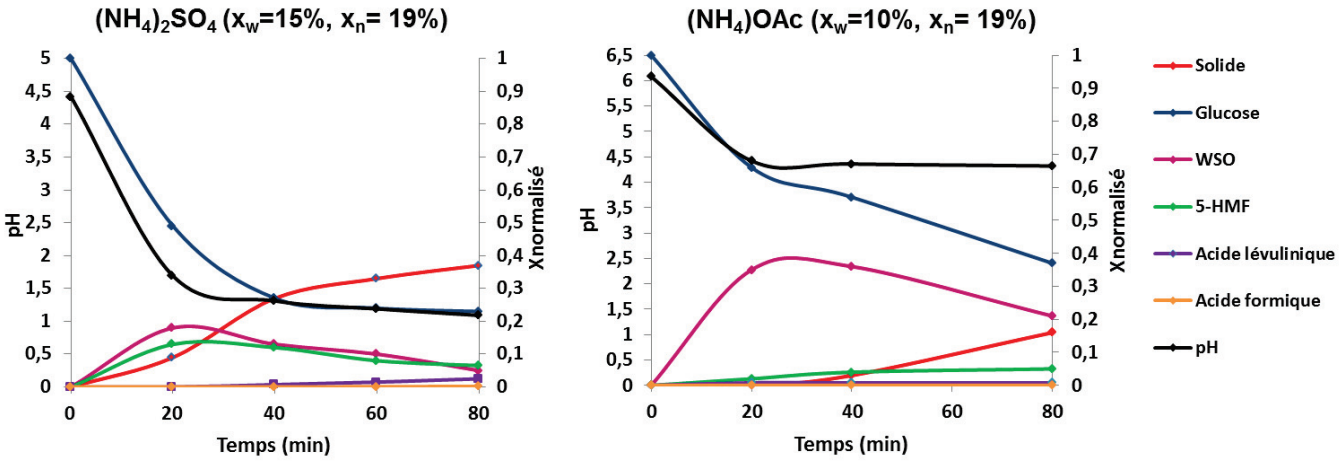


Figure 54 : Comparaison des évolutions du pH et des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase hydrosoluble en fonction du temps pour $(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)OAc$

Les résultats obtenus par cette comparaison sont très intéressants. Tout d'abord, l'étude de la courbe présentant les variations du pH de la phase liquide avant et après apparition du solide pour $(NH_4)OAc$ montre, comme pour $(NH_4)_2SO_4$, une diminution. Toutefois, cette baisse est moins importante pour cet activateur puisque le pH de la phase liquide après apparition du solide est proche de 4,5. Il est donc bien supérieur à celui du pH de la phase liquide après apparition du solide que nous avions obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Pour expliquer cela, nous avons utilisé le résultat basé sur la formation d'ions HSO_4^-, obtenu par recombinaison d'un ion H^+ et d'un ion SO_4^{2}, lors de la formation du solide avec l'activateur $(NH_4)_2SO_4$. Par analogie, nous avons envisagé **la formation d'acide acétique lorsque la réaction est menée avec NH_4OAc**. En effet, cet acide serait obtenu, cette fois, par recombinaison entre un ion acétate et un ion H^+.

Or, le pKa du couple CH_3COOH/CH_3COO^- étant de 4,43, il pourrait donc tout à fait expliquer le pH observé de 4,5 et semble donc confirmer notre hypothèse.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés aux analyses RMN ^1H réalisées sur les phases liquides obtenues avec cet activateur, et plus particulièrement aux protons relatifs à l'acide acétique. L'analyse des signaux met bien en évidence la présence du CH_3 caractéristique du groupement acétyle de l'acide acétique. En revanche, aucun signal relatif à la présence du groupement hydroxyle de cet acide n'est retrouvé. Cette absence est logiquement expliquée par l'échange H-D engendré par l'utilisation de D_2O. Ces résultats ne permettent donc pas d'affirmer si le CH_3 du groupement acétyle est caractéristique de la présence d'acide acétique ou d'ions acétates. Toutefois, en utilisant la valeur du pH de la phase liquide obtenu, nous avons pu, finalement, rejeter la présence majoritaire d'ions acétates et donc confirmer celle d'acide acétique.

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la formation de solide et avons noté une différence notable par rapport à l'étude cinétique menée avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 19%). En effet, la fraction massique normalisée de solide observée à t = 80 minutes est de moins de 20% avec l'activateur NH_4OAc, tandis que, cette dernière était de près de 40% avec $(NH_4)_2SO_4$ (19%). Elle est donc deux fois plus petite que celle observée avec $(NH_4)_2SO_4$. Pour expliquer cette différence, nous avons utilisé, d'une part, les résultats présentés dans le chapitre IV montrant le rôle clé du 5-HMF dans la formation du solide et, d'autre part, les résultats proposés par l'équipe de N. Essayem[61] expliquant qu'il existe une zone de pH préférentiel se situant à 1<pH<3 pour la formation du 5-HMF. De plus, comme discuté précédemment, le pH de la phase hydrosoluble observé à t = 80 minutes pour NH_4OAc est de 4,5 et ne se trouve donc pas dans cette zone de pH. Il en résulte donc une diminution du rendement massique en 5-HMF impliquant, par conséquent, la diminution du rendement massique en solide obtenu. En considérant toutes ces informations, nous avons pu en conclure que le **pH, et plus particulièrement l'existence de cette zone de pH comprise entre 1 et 3, est un des facteurs clés dans l'optimisation de la formation du solide.**

Nous avons voulu confirmer ce résultat important. Pour cela, nous avons identifié un activateur azoté acide : le $NH_4H_2PO_4$. Cela nous a permis de préparer une solution aqueuse (ES = 50%) de D-glucose et de $NH_4H_2PO_4$ à 19% molaire. Le $pH_{initial}$ de cette dernière est de 4,4. Ensuite, nous l'avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes. Cela nous a permis d'obtenir une phase liquide et une phase solide. Après 80 minutes, le pH de la phase liquide est égal à 2,2. Il est donc proche du pKa du couple H_3PO_4 / $H_2PO_4^-$ qui est égal à 2,12. **Ce résultat est donc parfaitement en phase avec l'éventuelle formation de H_3PO_4, composé acide issu de la recombinaison d'un ion H^+ avec un ion $H_2PO_4^-$ lors de l'insertion d'ammoniac dans le solide**. Concernant la phase solide, nous avons

confronté le rendement massique de solide obtenu avec cet activateur à ceux obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc à 80 minutes. Les résultats de cette comparaison sont présentés dans le graphique ci-dessous :

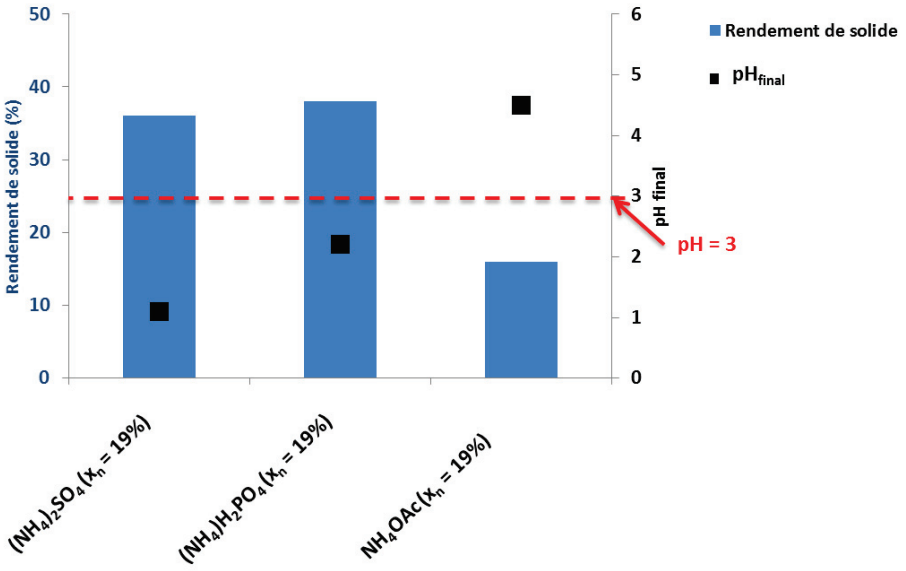


Figure 55 : Comparaison des rendements massiques de solide obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)H_2PO_4$ et $(NH_4)OAc$

Ce graphe montre que le rendement massique de solide obtenu avec $NH_4H_2PO_4$ est non seulement très supérieur à celui obtenu avec NH_4OAc mais également très proche de celui obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. **Nous avons donc pu en conclure que le $NH_4H_2PO_4$ pourrait constituer une très bonne alternative au $(NH_4)_2SO_4$.**

De plus, par analogie entre cette observation et le pH_{final} de la phase liquide obtenu pour la réaction menée avec $NH_4H_2PO_4$, **nous avons pu confirmer qu'un pH compris entre 1 et 3 permet la formation optimale de solide.**

Par ailleurs, nous avons continué notre analyse de la comparaison des études cinétiques réalisées avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc en nous intéressant aux rendements massiques en acide lévulinique obtenus et avons montré que cette formation est, comme pour les études cinétiques menées avec $(NH_4)_2SO_4$, faible. Nous en avons donc conclu que le pH n'influence pas, dans nos conditions d'études (en présence d'azote), la formation de l'acide lévulinique.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la fraction massique normalisée de WSO et avons noté une autre différence. En effet, les fractions massiques normalisées de WSO obtenues avec NH_4OAc sont

beaucoup plus importantes avec ce dernier qu'elles ne le sont avec $(NH_4)_2SO_4$.

Afin d'expliquer cette différence observée, nous nous sommes appuyés sur les travaux de Schallenberger[103] qui montrent l'influence du pH sur la stabilité de la liaison osidique dans les polysaccharides. Comme les WSO sont des oligomères de D-glucose, nous avons pu imaginer que le pH de la phase hydrosoluble moins acide observé (4,5<pH<6) pour l'étude cinétique menée avec NH_4OAc engendre une stabilité des WSO plus importante et donc une accumulation de ces derniers.

2. Influence du pH initial

L'obtention de ce dernier résultat nous a poussés à nous demander s'il n'existait pas, également, une différence de cinétique de réaction entre le D-glucose et le saccharose lors de la mise en œuvre de notre réaction modèle. Par ailleurs, nous avons établi que le 5-HMF est un composé clé dans la formation du solide et que ce dernier est formé par déshydratation du D-glucose ou du D-fructose. De plus, nous savons également que ces deux hexoses peuvent être obtenus, à partir du saccharose, par hydrolyse acide de la liaison osidique de ce diholoside. Nous avons donc besoin, dans le cas d'une réaction modèle menée avec du saccharose, d'initier rapidement ce phénomène pour commencer à former du 5-HMF et donc, du solide (Schéma 74). Or, il est avéré que le pH a une influence évidente sur cette rupture. Il semblerait donc tout à fait logique que le pH ait également une influence sur la cinétique de formation du 5-HMF et donc, *in fine*, de solide.

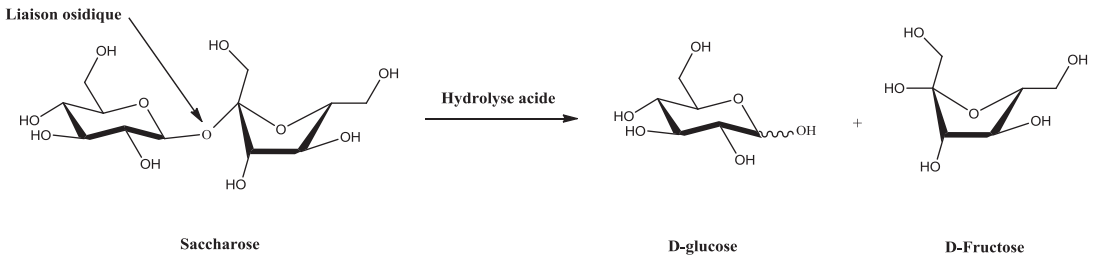


Schéma 74 : Hydrolyse du saccharose en D-glucose et D-fructose

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons chauffé, en tube scellé à 150°C et pendant 10 minutes, plusieurs solutions aqueuses (ES = 50%) de saccharose et d'H_3PO_4, en augmentant graduellement la quantité de ce dernier de 0 à 0.5 M et en notant les $pH_{initiaux}$ de chacune de ces solutions. Cela nous a permis d'obtenir, pour chacune des réactions, une phase liquide sur laquelle nous avons réalisé une analyse RMN ^1H quantitative selon la méthode présentée dans la partie expérimentale. Les résultats que

nous avons obtenus sont présentés ci-dessous :

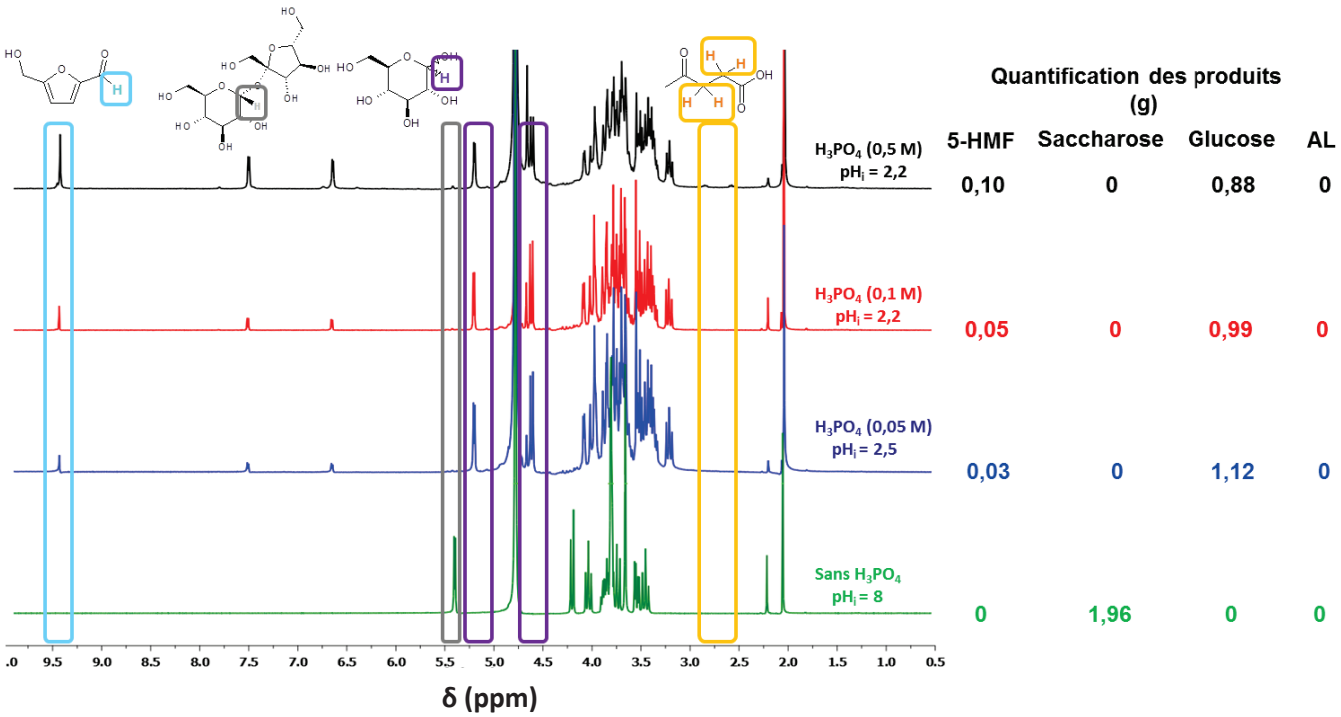


Figure 56 : Etude par RMN ^{1}H de la rupture de la liaison osidique du saccharose en présence de H_3PO_4 (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Le suivi du proton de l'aldéhyde du 5-HMF (en bleu clair) et des méthylènes de l'acide lévulinique (en jaune) nous a permis d'en déduire que plus la concentration de H_3PO_4 est importante, plus les vitesses de formation du 5-HMF et de l'acide lévulinique sont importantes. Ces résultats sont bien en accord avec les travaux de Girisuta[46] qui montrent l'influence de la concentration en acide sur la vitesse de formation de l'acide lévulinique.

Enfin, nous avons porté notre attention sur le signal du proton anomère du saccharose (en gris) et, sur les signaux de l'α et du β-D-glucose (en violet). Leur évolution nous a permis de montrer que l'acidité engendrée par la présence d' H_3PO_4 implique clairement la rupture de la liaison osidique du saccharose. Ainsi, nous avons pu confirmer l'influence du pH sur la rupture de la liaison osidique. Toutefois, nous n'avons pas pu observer la zone précise de pH où la rupture de la liaison osidique du saccharose a effectivement lieu. En effet, H_3PO_4 est un acide fort et ne permet pas un contrôle fin du $pH_{initial}$ de la solution. Ainsi, pour lever ce verrou, nous avons utilisé l'HexaMéthylèneDiAmine (HMDA). En effet, cette amine di-fonctionnelle est proche de la TEPA qui est utilisée pour la synthèse de l'additif DA utilisé, comme rappelé en introduction générale, pour la préparation de la résine GB2. De plus, sa structure plus simple facilite l'interprétation des RMN ^{1}H réalisées. Nous avons donc

réalisé des manipulations dans des conditions analogues à celles précédemment décrites avec H_3PO_4 seul en substituant, cette fois, H_3PO_4 par HMDA seul, HMDA + H_3PO_4 (1éq / HMDA) et HMDA + H_3PO_4 (2éq/HMDA).

Cela nous a permis d'obtenir, comme précédemment, des phases liquides sur lesquelles nous avons, une fois encore, enregistré des RMN ^1H quantitatives. Après analyse de ces dernières, nous avons pu obtenir la figure ci-dessous :

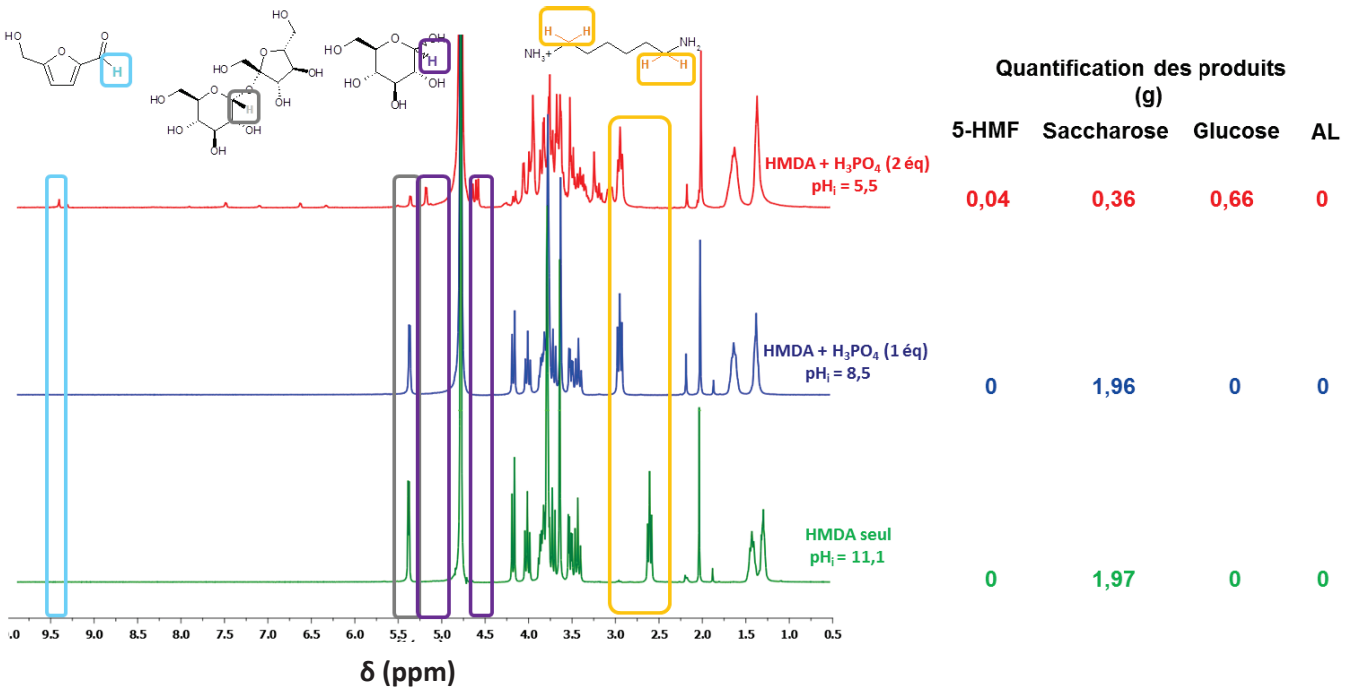


Figure 57 : Etude par RMN ^1H de la rupture de la liaison osidique du saccharose en présence de HMDA et de H_3PO_4 (dans D_2O, à t.a., 300 Mhz)

Comme précédemment, nous avons noté que plus la concentration de H_3PO_4 est importante, plus la vitesse de formation du 5-HMF est importante. Nous avons donc confirmé la conclusion relative à l'influence de la concentration en acide sur la vitesse de formation du 5-HMF que nous avons annoncée précédemment.

Enfin, l'intérêt porté aux signaux des protons anomères du saccharose (en gris) et à ceux de l'α et du β-D-glucose (en violet) nous a permis de confirmer que le pH est impliqué dans le mécanisme de rupture de liaison osidique du saccharose et qu'il existe une valeur seuil de pH à partir de laquelle la rupture de la liaison osidique du saccharose semble effective. Cette valeur semble se situer aux alentours de 5,5. En utilisant ce dernier résultat et notre connaissance des mécanismes mis en jeu dans la formation du solide, il semblerait que la formation de ce dernier ne soit également effective qu'à partir de cette valeur seuil de pH. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons chauffé en tube

scellé, à 150°C et pendant 80 minutes trois solutions aqueuses (ES =50%) de saccharose : la première contenant du HMDA et du H_3PO_4 (0,5éq / HMDA) ; la deuxième contenant du HMDA et du H_3PO_4 (1éq / HMDA) et la dernière contenant du HMDA et du H_3PO_4 (2éq / HMDA). Puis, nous avons comparé les rendements massiques de solide obtenus pour chacune de ces réactions à ceux obtenus

avec nos références SAR (saccharose + $(NH_4)_2SO_4$) et GB2 (saccharose + $(NH_4)_2SO_4$ + additif DA) (Figure 58).

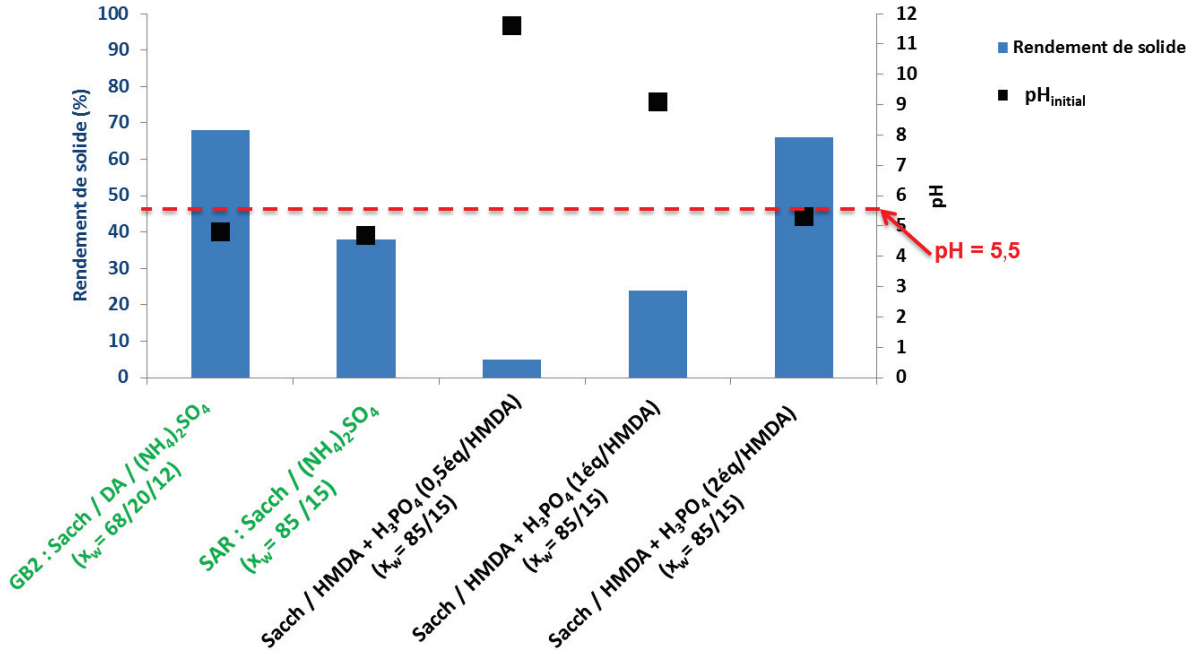


Figure 58 : Rendements massiques de solides obtenus en présence de saccharose, d' HMDA et d' H_3PO_4

L'analyse de cette figure confirme clairement l'influence du $pH_{initial}$ dans la formation du solide. En effet, le rendement massique de solide obtenu pour la solution à base d'HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA) est très nettement supérieur aux rendements massiques de solide obtenus avec les solutions à base d'HMDA + H_3PO_4 (0,5éq / HMDA) et d'HMDA + H_3PO_4 (1éq / HMDA). D'autre part, il montre également que le rendement massique en solide obtenu avec la solution à base d'HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA) est non seulement nettement supérieur à celui obtenu avec la référence SAR mais atteint également celui obtenu avec notre référence GB2. En utilisant notre première hypothèse reposant sur le fait que la masse de solide obtenue serait proportionnelle aux propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenu sur ligne, nous en avons conclu que l'activateur HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA) pourrait tout à fait constituer une deuxième alternative au $(NH_4)_2SO_4$.

C. Conclusions

L'objectif de cette partie était de déterminer le rôle du pH dans la formation du solide. Nous avons donc mis en place une méthodologie avec un activateur moins acide que notre activateur de référence $(NH_4)_2SO_4$: NH_4OAc. Cette dernière repose sur la réalisation d'une étude cinétique D-glucose + $(NH_4)OAc$ (x_n = 19%) puis la confrontation des résultats obtenus lors de la mise en œuvre de cette dernière avec ceux obtenus lors de la mise en œuvre de notre étude cinétique avec $(NH_4)_2SO_4$. Pour parvenir à cela, nous nous sommes, tout d'abord, assurés que les structures des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc sont voisines. Puis, nous avons confronté les études cinétiques citées ci-dessus. Cela nous a permis de tirer deux conclusions très importantes : la première est qu'il existe une zone préférentielle de pH comprise entre 1 et 3 permettant d'optimiser la formation du 5-HMF puis, *in fine*, du solide ; la deuxième est que le pH est un facteur influençant la stabilité des WSO. Cela nous a permis de faire l'hypothèse que le pH est un facteur influençant la cinétique de réaction lorsque cette dernière est menée à partir de saccharose. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons étudié la rupture de la liaison osidique du saccharose dans des conditions de pH différentes avec, d'abord, H_3PO_4 (un acide fort) seul puis avec un mélange d'HMDA et d'H_3PO_4. Cela nous a permis d'une part de confirmer que la concentration en acide influence la vitesse de formation du 5-HMF et des acides lévulinique et formique et, d'autre part, que le $pH_{initial}$ de la solution est un facteur influençant la rupture de la liaison osidique du saccharose et donc, la formation du solide. Concernant cette dernière conclusion, nous avons, en effet, pu montrer l'existence d'une valeur seuil de pH égale à 5,5 à partir de laquelle la rupture de la liaison osidique du saccharose est effective.

Finalement, toute cette étude nous a permis de proposer deux alternatives au $(NH_4)_2SO_4$: la première est $NH_4H_2PO_4$; la deuxième est le mélange HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA).

En considérant tout cela, nous avons donc été en mesure de mettre à jour le schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en introduisant la notion de valeur seuil de $pH_{initial}$ sur la rupture de la liaison osidique du saccharose lorsque la réaction modèle est menée à partir de ce dernier :

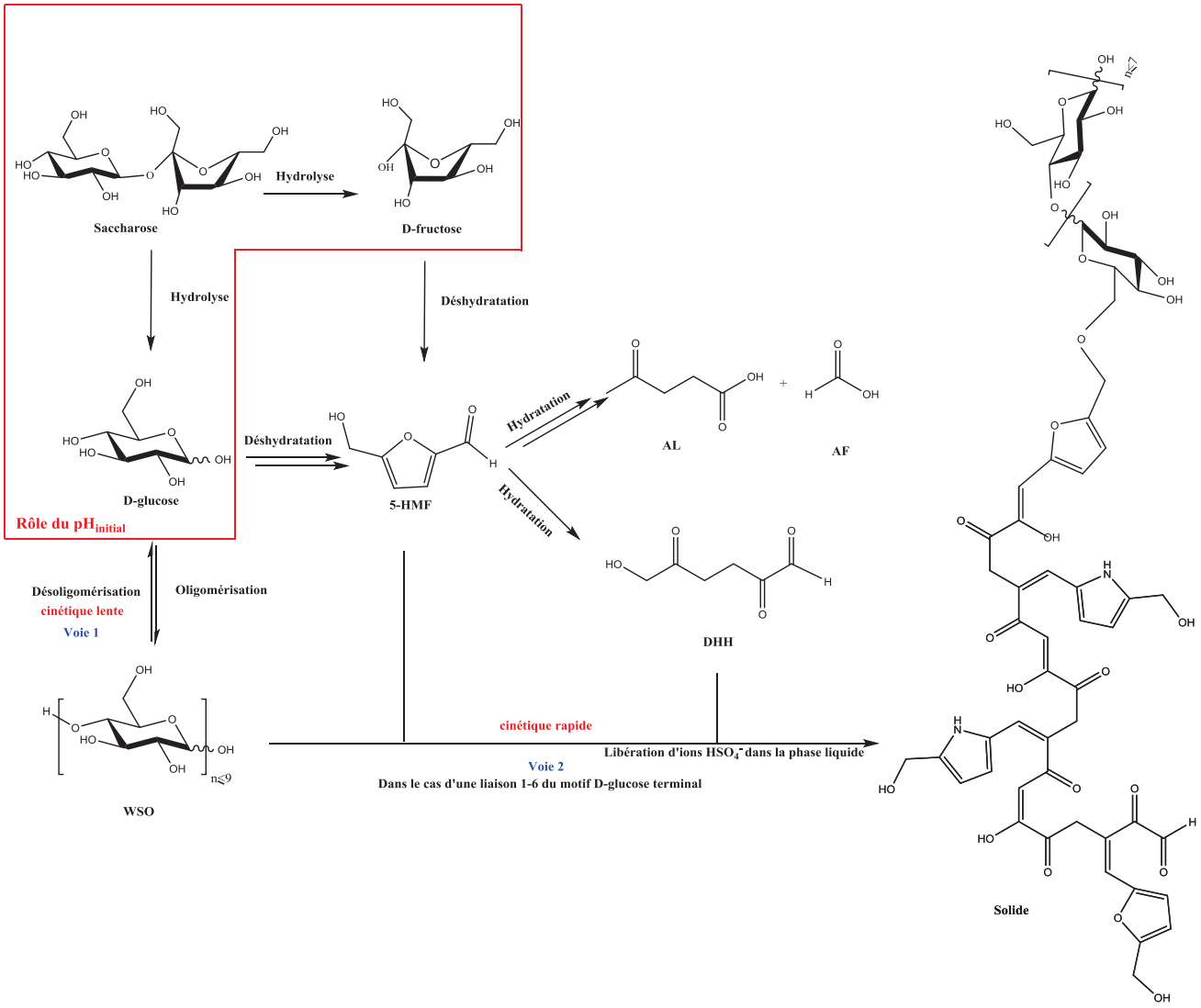


Schéma 75 : Schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

II. Rôle de l'amine

Nous avons préalablement montré que l'insertion d'azote dans le solide est responsable de la diminution de pH observé lors de la mise en œuvre des études cinétiques. De plus, nous venons également de confirmer l'influence importante du pH dans l'optimisation de la formation du solide et dans la stabilité des oligosides impliqués dans la formation du solide (saccharose et WSO). Il nous reste donc à expliquer un phénomène important observé. Ce dernier repose, comme expliqué précédemment, sur la faible proportion d'acides lévulinique et formique observée lors de la mise en œuvre de nos études cinétiques en tube scellé avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc. Pour expliquer cela, nous avons fait l'hypothèse que l'amine, plus précisément les ions ammonium NH_4^+, sont responsables de cette faible formation.

Pour confirmer cette dernière, nous nous sommes appuyés sur les résultats proposés par l'équipe de Girisuta[46] reposant sur la détermination des facteurs réactionnels qui permettent d'optimiser la formation des acides lévulinique et formique. Cela nous a permis d'identifier un activateur très efficace vis-à-vis de la formation d'acide lévulinique et proche de $(NH_4)_2SO_4$: le H_2SO_4. Puis nous avons mis en place une méthodologie analogue à celle présentée lors de l'étude du rôle du pH. Ainsi, nous avons réalisé une étude cinétique en tube scellé en chauffant, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose et de H_2SO_4 à 19% molaire. En effet, cette dernière nous permettra, comme précédemment, d'accéder aux fractions massiques normalisées de D-glucose, de 5-HMF, de WSO, d'acide lévulinique et de solide ainsi qu'aux vitesses et aux taux de conversion du D-glucose observés.

L'analyse de l'ensemble de ces résultats et leurs confrontations avec les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de notre étude cinétique menée en tube scellé avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n= 19%) (Figure 34) nous permettront, dans cette partie, d'en déduire le rôle de l'amine dans la formation du solide. Toutefois, avant cela, nous avons vérifié l'influence négligeable de l'activateur utilisé sur la structure du solide obtenu.

C'est pourquoi, dans un premier temps, nous nous proposons de discuter des résultats que nous avons obtenus lors de la comparaison des structures des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4 pour, dans un second temps, présenter la confrontation des résultats obtenus lors de la mise en œuvre des études cinétiques avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4.

A. Etude de l'influence de l'activateur sur la structure du solide obtenu

Afin de déterminer si les solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4 sont proches, nous avons préparé un solide avec H_2SO_4 que nous avons comparé avec le solide référence obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Pour cela, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes, une solution de D-glucose et de H_2SO_4 (x_n=19%) selon le schéma réactionnel présenté ci-dessous :

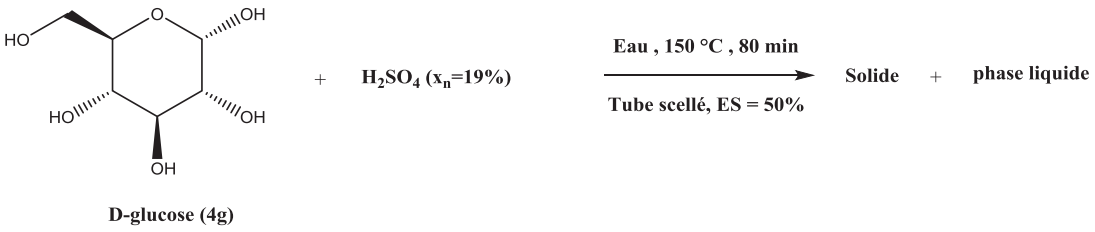


Schéma 76 : Réaction modèle mise en œuvre en tube scellé avec H_2SO_4

Cela nous a permis d'obtenir deux phases liquide et solide. Puis, de façon analogue à ce que nous avions fait pour le solide issu de NH_4OAc nous avons analysé qualitativement la phase solide par RMN ^{13}C CP-MAS et par analyses élémentaires et comparé le spectre RMN ^{13}C CP-MAS obtenu à celui du solide issu de $(NH_4)_2SO_4$ (Figure 59).

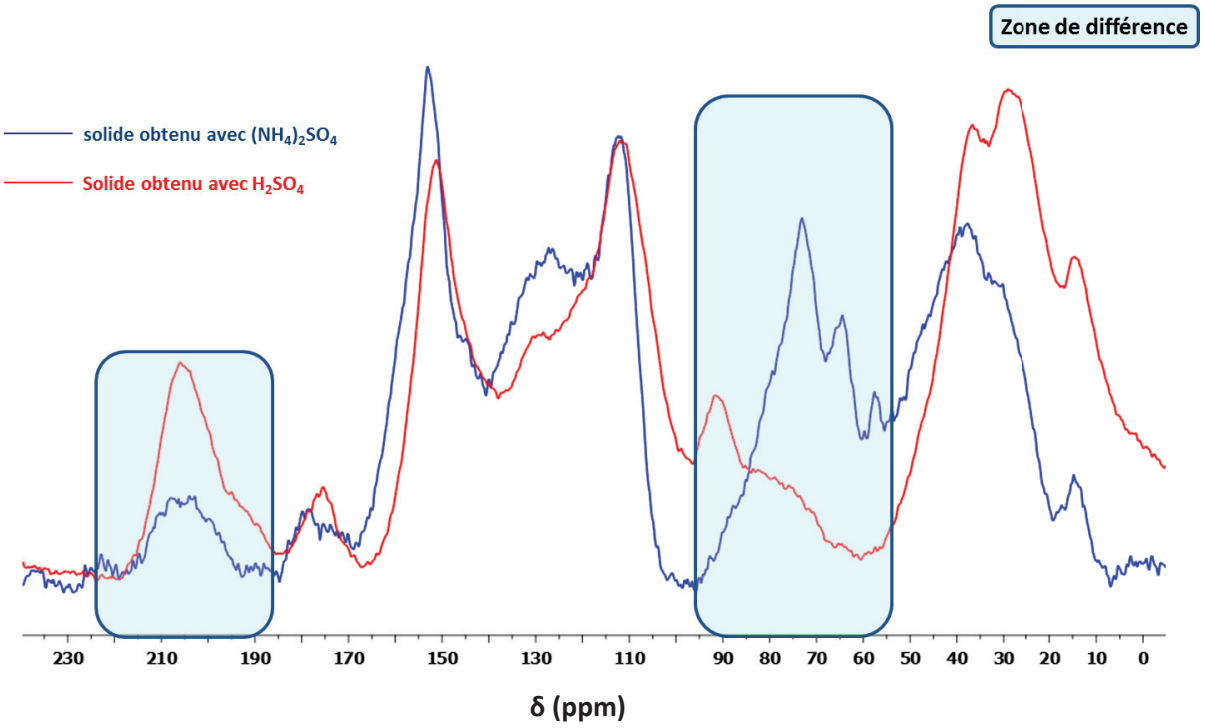


Figure 59 : Superposition des spectres RMN ^{13}C CP-MAS des différents solides obtenus (spectres réalisés à t.a., 500 Mhz)

Cette comparaison laisse apparaitre des zones de similitudes et de différences. Nous observons des zones de similitudes au niveau des CH aliphatiques à δ = 0-50 ppm, des CH éthyléniques et/ou furaniques à δ = 130 et 160 ppm et des carbonyles à δ = 170 - 180 ppm. En revanche, nous observons des zones de différences au niveau des carbonyles les plus déblindés à δ = 205 - 210 ppm et des CH en α de groupements OH à δ = 60 - 90 ppm. Concernant ces derniers, l'intégration de leur signal sur le spectre du solide obtenu avec H_2SO_4 est moins intense que celle du signal des CH-OH présents sur le spectre du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Bien que la RMN ^{13}C CP-MAS ne soit pas strictement quantitative, nous pouvons néanmoins en conclure que le solide obtenu avec H_2SO_4 possède, au sein de sa structure, une quantité de groupements OH inférieure et donc un taux d'hydratation également inférieur. Cela est, de plus, tout à fait en accord avec la propriété déshydratante de H_2SO_4. Pour confirmer ce résultat,, nous avons réalisé une analyse élémentaire sur le solide obtenu avec H_2SO_4 que nous avons, ensuite, comparée avec celle du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ (Tableau 11).

	%C	%H	%N	%S	%O (obtenu par différence)	Formule Brute
Solide $(NH_4)_2SO_4$ x_n=19%	59,02	4,70	4,08	0,00	32,20	$C_{6,0}H_{5,7}O_{2,5}N_{0,4}$
Solide H_2SO_4 x_n=19%	61,54	4,65	0,00	0,03*	32,78	$C_{6,0}H_{5,4}O_{2,4}$

* : La présence de soufre est due à la présence résiduelle de H_2SO_4

Tableau 11 : Résultats des AE des différents solides

L'analyse du tableau 11 montre, contre toute attente, que les quantités d'hydrogène et d'oxygène présentes au sein de la formule élémentaire du solide obtenu avec H_2SO_4 sont très proches de celles présentes au sein de la formule élémentaire du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Cela n'est donc pas en accord avec ce que nous avons observé sur la comparaison des spectres RMN ^{13}C CP-MAS (Figure 59).

En revanche, les résultats des analyses élémentaires de l'élément azote montrent une différence notable. En effet, l'analyse élémentaire du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ révèle la présence de 4,08 % massique d'élément azote tandis que celle du solide obtenu avec H_2SO_4 n'en révèle, évidemment pas. Or, nous avons montré que la structure du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ peut être apparentée à des mélanoïdines tandis que celle du solide obtenue avec H_2SO_4 peut être apparentée à des humines et que les structures de ces deux familles de solide sont très proches. Nous avons donc pu en conclure que, même si les structures des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4 ne sont pas rigoureusement identiques, elles sont tout de même voisines et permettent la confrontation des études cinétiques de ces deux activateurs.

B. Confrontation des études cinétiques $(NH_4)_2SO_4$ *vs* H_2SO_4

Nous avons donc continué notre étude sur le rôle de l'azote dans la formation du solide par la réalisation d'une étude cinétique avec H_2SO_4 à 19% molaire. Pour la mise en œuvre de cette dernière, nous avons procédé comme précédemment pour la réalisation des études cinétiques avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc. Ainsi, nous avons chauffé une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose (4g) et de H_2SO_4 à 19% molaire à 150°C, en tube scellé et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes. Cela nous a permis d'obtenir des phases liquides et solides. Puis, après mise en place de notre protocole de traitement, enregistrement des RMN ^1H quantitatives sur les phases liquides et traitements des

résultats obtenus, nous avons pu obtenir, d'une part, le tableau de résultats présentés (en annexe 11) et, d'autre part, un graphique présentant l'évolution du pH de la phase hydrosoluble ainsi que l'évolution des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase hydrosoluble en fonction du temps. Nous avons alors confronté ce graphique à celui obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ et présenté dans le chapitre III (Figure 60).

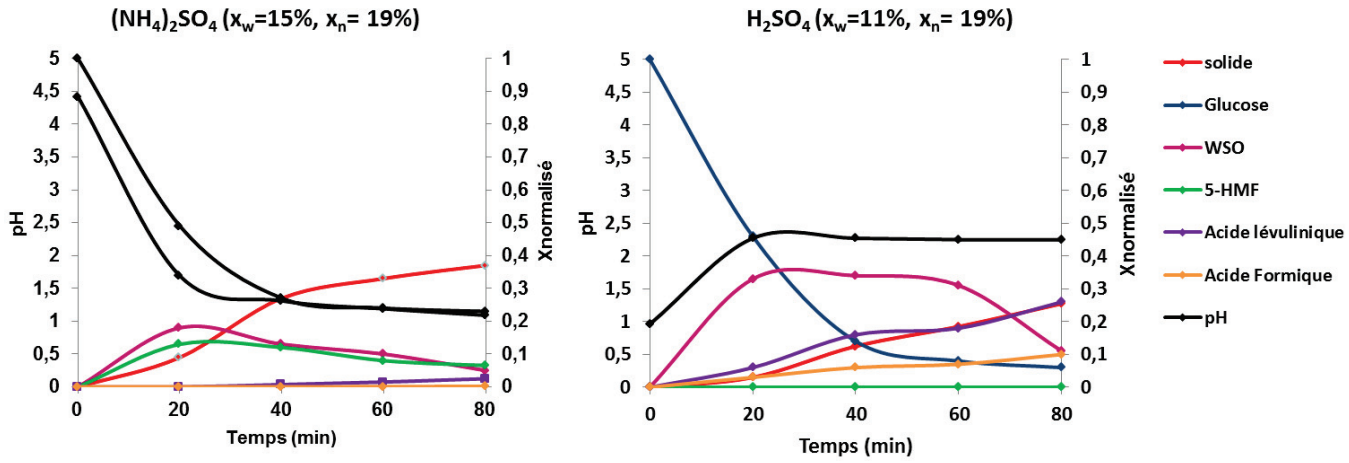


Figure 60 : Evolution du pH et des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase hydrosoluble en fonction du temps pour H_2SO_4 à 19% molaire

Les résultats de cette comparaison sont très enrichissants. En effet, la courbe présentant l'évolution du pH des phases liquides obtenues avec H_2SO_4 **indique l'absence de la diminution du pH avant et après apparition du solide** préalablement observée avec $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc. Au contraire, nous avons noté une augmentation de 1,2 unité du pH de la phase liquide entre 0 et 80 minutes passant de pH = 1 à t=0 minute à pH = 2,2 à t= 80 minutes. Cette observation est en accord avec l'hypothèse reposant sur le fait que l'insertion d'azote dans le solide serait responsable de l'abaissement du pH de la phase liquide. En effet, en l'absence d'élément d'azote, cette insertion devient impossible impliquant ainsi l'absence de libération de H^+ et donc, *in fine*, celle de la diminution du pH de la phase liquide.

Ensuite, nous avons noté que la fraction massique normalisée du solide était, à t=80 minutes, proche de 30%. C'est donc presque autant qu'avec $(NH_4)_2SO_4$. Cela confirme l'existence d'une zone de pH préférentielle se situant entre 1 et 3 qui permet d'optimiser la formation de solide. En effet, H_2SO_4 est un acide très fort et possède donc l'acidité requise pour déshydrater rapidement le D-glucose.

Enfin, nous nous sommes intéressés à la formation d'acide lévulinique. La fraction massique normalisée de ce composé à t=80 minutes en présence d' H_2SO_4 atteint près de 30%, soit environ 10

fois celle observée avec les activateurs azotés du types $(NH_4)_2SO_4$ et NH_4OAc. Cette observation confirme l'hypothèse que les ions ammoniums seraient responsables de la faible formation de l'acide lévulinique. D'autre part, il est à noter que cette forte augmentation de la formation d'acide lévulinique pourrait également expliquer l'élévation du pH de la phase hydrosoluble observée. En effet, l'acide lévulinique est un acide faible dont le pKa est égal à 4,64. Sa plus forte concentration pourrait, donc, tout à fait expliquer l'élévation du pH observée pour la phase liquide de 1,2 unité entre 0 et 80 minutes.

C. Confirmation du rôle des ions NH_4^+ avec $Al_2(SO_4)_3$

Nous avons voulu confirmer tous ces résultats avec un autre activateur « métallique », acide de Lewis et dépourvu d'azote : $Al_2(SO_4)_3$. Comme précédemment, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes une solution aqueuse (ES = 50%) de D-glucose et de $Al_2(SO_4)_3$ à 19% molaire (Schéma 77).

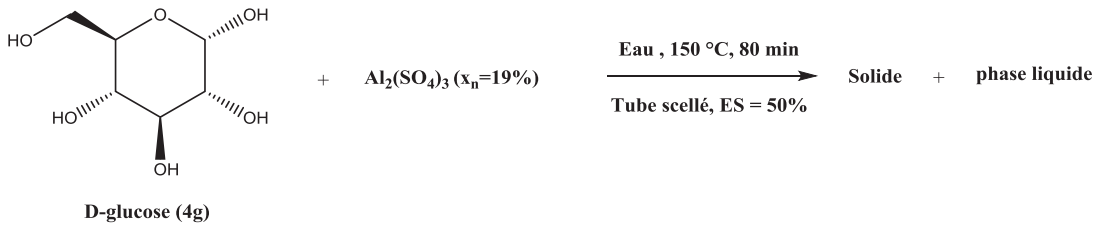


Schéma 77 : Réaction modèle mise en œuvre en tube scellé avec $Al_2(SO_4)_3$

Cela nous a permis d'obtenir une phase liquide avec un pH_{final} de 2,9 et une phase solide. Nous avons tout de suite confronté ce pH à celui relevé avant réaction (pH = 2,7) et noté que ce dernier n'a pas diminué. Ce résultat correspond à ce que nous attendions. Nous avons continué notre étude en comparant les structures des solides obtenus avec cet activateur et avec celles des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4. Nous avons donc réalisé, sur le solide obtenu avec $Al_2(SO_4)_3$, une RMN ^{13}C CP-MAS et une analyse élémentaire. Cela nous a permis de confronter ces analyses avec d'une part les RMN ^{13}C CP-MAS et, d'autre part, les analyses élémentaires des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4. La superposition des RMN ^{13}C CP-MAS est présentée ci-dessous :

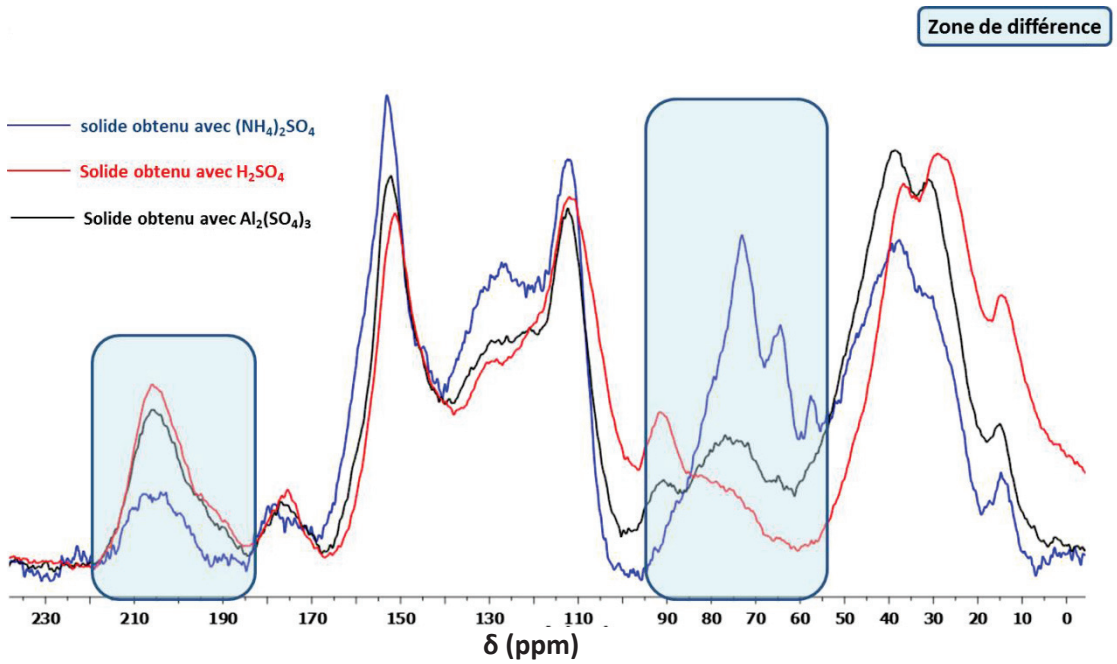


Figure 61 : Comparaison des RMN ^{13}C CP-MAS des solides issus de différents activateurs (spectres réalisés à t.a., 500 Mhz)

L'analyse de ces résultats montre que le spectre RMN ^{13}C CP-MAS du solide obtenu avec $Al_2(SO_4)_3$ est très proche de celui du solide obtenu avec H_2SO_4. Il révèle également, des zones de différences se situant au niveau des signaux caractéristiques des carbonyles les plus déblindés à δ = 205 - 210 ppm et des CH se situant en α de groupements OH à δ = 60 - 90 ppm. Ainsi, en utilisant ces observations et nos résultats concernant la comparaison des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$ et H_2SO_4, nous avons pu en conclure, d'une part, que la structure du solide obtenu avec $Al_2(SO_4)_3$ est très proche de celle du solide obtenu avec H_2SO_4 et d'autre part, que cette dernière semble moins hydratée que celle du solide obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Nous avons voulu, malgré tout, confirmer cela en confrontant les analyses élémentaires de ces 3 solides. Elles sont présentées ci-dessous :

	%C	%H	%N	%S	%O (obtenu par différence)	Formule Brute
Solide $(NH_4)_2SO_4$ x_n=19%	59,02	4,70	4,08	0,00	32,20	$C_{6,0}H_{5,7}O_{2,5}N_{0,4}$
Solide H_2SO_4 x_n=19%	61,54	4,65	0,00	0,03*	32,78	$C_{6,0}H_{5,4}O_{2,4}$
Solide $Al_2(SO_4)_3$ x_n=19%	62,97	4,44	0,00	0,00	32,59	$C_{6,0}H_{5,1}O_{2,3}$

* : La présence de soufre est due à la présence résiduelle de H_2SO_4

Tableau 12 : Résultats des analyses élémentaires des différents solides

Ces analyses élémentaires confirment les observations précédentes. En effet, elles montrent que les formules élémentaires des solides obtenus avec ces activateurs sont très proches. En revanche, elles ne confirment pas les observations faites lors de la superposition des spectres RMN ^{13}C CP-MAS des solides obtenus avec $Al_2(SO_4)_3$ et $(NH_4)_2SO_4$. En effet, comme lors de la comparaison des analyses élémentaires des solides obtenus avec H_2SO_4 et $(NH_4)_2SO_4$, les différences observées sur ces analyses élémentaires ne se situent pas au niveau du taux d'éléments H et O mais au niveau du taux des éléments C et N. Ainsi, nous avons pu confirmer que les structures des solides obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 et $Al_2(SO_4)_3$ sont voisines. Nous avons donc pu continuer notre étude en réalisant une RMN ^1H quantitative sur la phase liquide obtenue. Cela nous a permis d'accéder au rendement massique d'acide lévulinique obtenu. Ainsi, nous avons comparé les rendements massiques de solide et d'acide lévulinique obtenus avec $(NH_4)_2SO_4$, H_2SO_4 et $Al_2(SO_4)_3$. Les résultats de cette étude sont synthétisés dans le graphique ci-dessous :

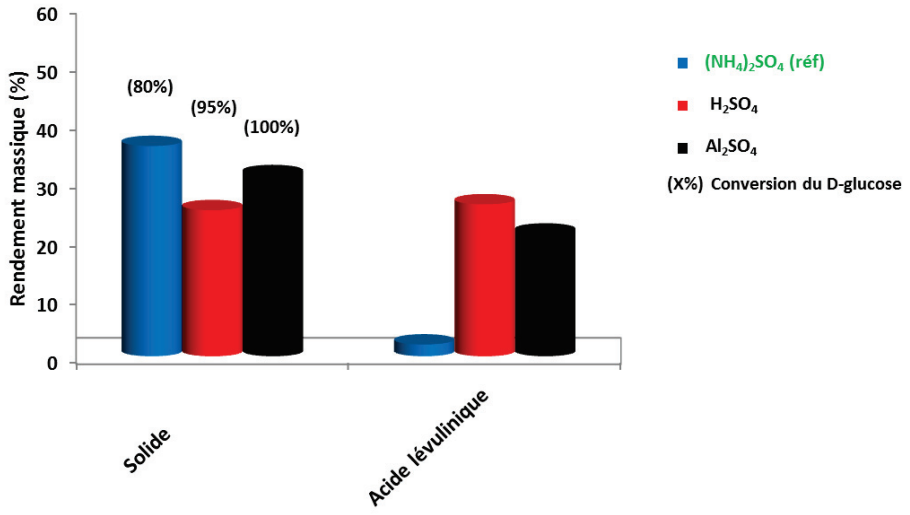


Figure 62 : Comparaison des rendements massiques de solide et d'acide lévulinique obtenus avec différents activateurs

Cette comparaison montre que le rendement massique de solide obtenu avec $Al_2(SO_4)_3$ est proche de ceux obtenus avec H_2SO_4 et $(NH_4)_2SO_4$. Cela montre donc l'efficacité de cet activateur vis-à-vis de la formation de solide. En négligeant le pouvoir chélatant de l'aluminium, cela est parfaitement en accord avec notre résultat reposant sur l'existence d'une zone de pH optimale comprise entre 1 et 3 pour la formation du solide. D'autre part, la comparaison des rendements massiques en acide lévulinique nous a permis de montrer que celui obtenu avec $Al_2(SO_4)_3$ est, comme ce que nous avions pu observer avec H_2SO_4, très supérieur au rendement massique d'acide lévulinique obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$. Cela confirme donc notre hypothèse reposant sur le fait **que les ions NH_4^+ favorisent la formation de solide**.

D. Confirmation du rôle des ions NH_4^+ avec une autre source d'amine

Nous venons de montrer que les ions NH_4^+ limitent la formation des acides lévulinique et formique observée avec les activateurs $(NH_4)_2SO_4$ et $NH_4(OAc)$. Or, nous avons également montré, précédemment, que l'activateur HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA) est très efficace vis-à-vis de la formation du solide. Ainsi, en utilisant ce résultat et celui basé sur le fait que la formation du solide est en compétition avec la formation des acides lévulinique et formique (cf chapitre IV, Rôle du 5-HMF), nous avons pu en conclure que les ions ammonium présents dans le phosphate d'HMDA semblent, une fois encore, favoriser la formation de solide. Or, HMDA est une amine primaire organique. Il semblerait donc que le rôle des ions ammoniums soit également effectif pour ce type d'amines. Pour confirmer cela, nous avons identifié des amines organiques primaires, secondaires et tertiaires solubles dans l'eau (voir tableau ci-dessous) :

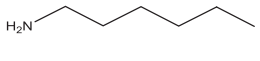
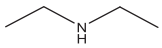
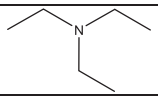
Types d'amines	Nom IUPAC	Formule développée
Primaire	Hexylamine	
Secondaire	Diéthylamine	
Tertiaire	Triéthylamine	

Tableau 13 : tableau des différentes amines utilisées

Puis, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes une solution aqueuse (ES = 50 %) de D-glucose, de ces amines organiques à 19% molaire et d' H_3PO_4 (1éq / amine). Cela nous a permis d'obtenir, selon l'amine utilisée, soit une unique phase liquide, soit une phase liquide et une phase solide.

Concernant les phases liquides, nous avons noté leurs $pH_{initiaux}$ et pH_{finaux}, puis, nous avons enregistré des RMN ^1H quantitatives qui nous ont permis d'accéder d'une part aux rendements massiques en acide lévulinique obtenus et, d'autre part, aux taux de conversion de D-glucose observés. Par ailleurs, nous nous sommes intéressés aux rendements massiques de solide obtenus. L'obtention de tous ces résultats nous a permis de les confronter à ceux obtenus avec nos deux références : $(NH_4)_2SO_4$ et HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA). Cette confrontation est présentée dans le graphique ci-dessous :

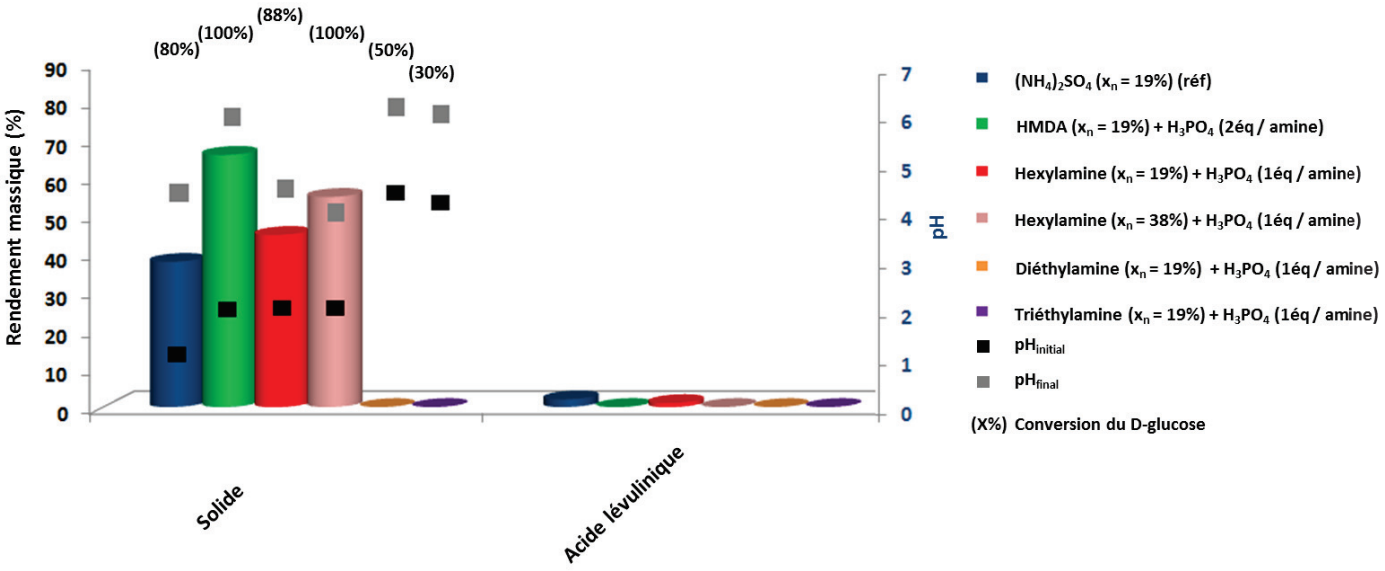


Figure 63 : Comparaisons des résultats obtenus avec différents phosphates d'amines organiques

L'analyse de ce graphique montre tout d'abord que le rendement de solide obtenu avec l'activateur HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA) est très nettement supérieur aux rendements de solide obtenus avec les autres activateurs. Cette observation confirme le fait que ce mélange pourrait tout à fait être une alternative au $(NH_4)_2SO_4$.

De plus, elle montre que le rendement massique obtenu avec 19% molaire d'hexylamine et d'H_3PO_4 (1éq / amine) est inférieur à celui obtenu avec 38% molaire d'hexylamine et d'H_3PO_4 (1éq / amine). Il semble donc, à la vue de cette observation, que la quantité d'activateur initialement introduite influe sur le rendement en solide obtenu. Il conviendra donc, dans la suite de notre étude, de confirmer cette conclusion avec notre activateur référence, $(NH_4)_2SO_4$.

Ensuite, elle montre également que les rendements de solides obtenus pour l'amine secondaire (diéthylamine) et tertiaire (triéthylamine) sont nuls. En comparant ces rendements à ceux obtenus avec d'une part les amines primaires (HMDA et hexylamine) et, d'autre part, avec $(NH_4)_2SO_4$. Nous en avons conclu que la formation de solide n'est effective que pour les ammoniums de types NH_4^+ ou $R\text{-}NH_3^+$. Il est à noter que ce résultat est parfaitement en accord avec notre proposition de formation de pyrroles. En effet, dans le cas d'ammoniums de types $R_1R_2\text{-}NH_2^+$ et $R_1R_2R_3\text{-}NH^+$, l'amine ne possède pas les deux protons labiles absolument nécessaires à la formation de ces pyrroles et est donc incapable d'initier la formation de ces hétérocycles aromatiques responsable de la diminution du pH de la phase liquide, et donc, de la formation du solide.

D'autre part, les résultats obtenus montrent que les rendements en acide lévulinique sont très faibles pour l'ensemble de ces activateurs. Cela confirme bien que les ions ammoniums sont responsables de cette faible formation, et ce, peu importe la nature primaire, secondaire ou tertiaire de l'amine.

Toutefois, il est à noter que ces résultats ne semblent pas totalement en phase avec le mécanisme d'action des ions ammoniums que nous envisagions. En effet, nous pensions que ce mécanisme d'action se situait au niveau du 5-HMF et/ou du DHH. En effet, nous avons montré que le 5-HMF est impliqué à la fois dans les formations du solide et des acides lévulinique et formique et que leurs mécanismes de formations respectifs sont très proches. Pour rappel, ces mécanismes impliquent une première étape commune conduisant à la formation d'un oxonium sur le 5-HMF ; ce dernier étant formé consécutivement à l'attaque d'un éther d'énol du 5-HMF sur un ion H^+ présent dans le milieu réactionnel (Schéma 78).

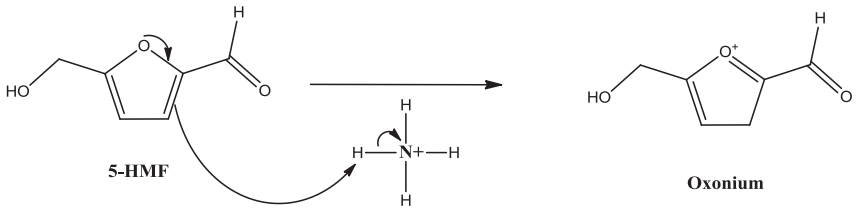


Schéma 78 : Formation de l'oxonium du 5-HMF en présence d'ions NH_4^+

Il implique, ensuite, une deuxième étape, cette fois, différente. En effet, dans le cas de la formation du solide, cette deuxième étape implique l'attaque de NH_3 sur l'oxonium préalablement formé conduisant au pyrrole-2-carboxaldéhyde-5-hydroxyméthyl, tandis que, dans le cas de la formation des acides lévulinique et formique cette deuxième étape implique l'attaque de H_2O sur l'oxonium formé. L'ammoniac et l'eau sont donc, dans ce cas, en compétition. Or, l'ammoniac est plus nucléophile que l'eau. Cette différence de nucléophilie implique donc une réactivité de l'ammoniac beaucoup plus importante que celle de l'eau et donc, une formation de pyrroles beaucoup plus rapide que celle d'acide lévulinique (Schéma 79). Cette compétition nucléophile NH_3 *vs* H_2O pourrait donc expliquer la faible formation d'acide lévulinique observé lors de l'utilisation d'un activateur possédant une source d'ions ammonium.

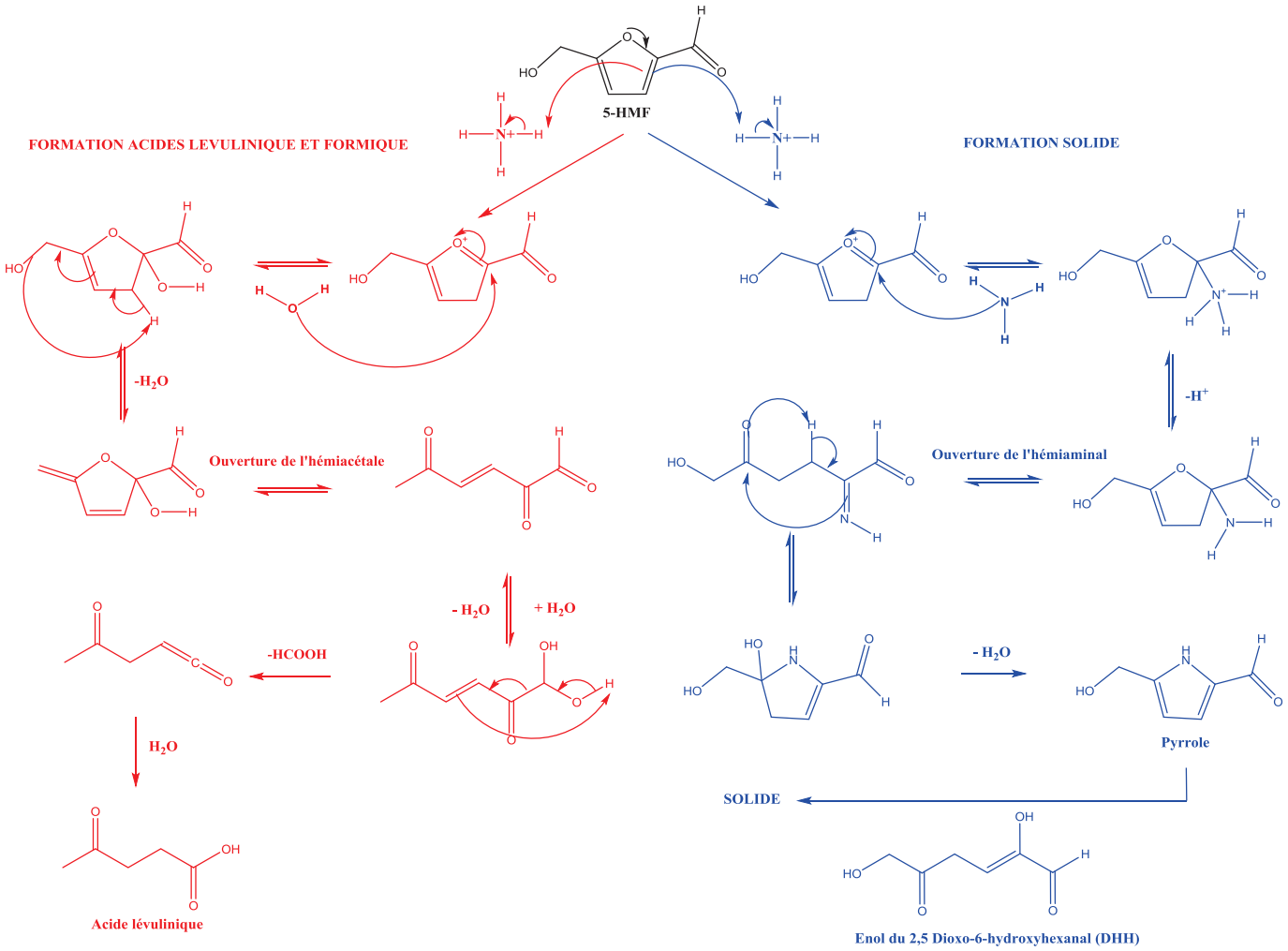


Schéma 79 : Compétition nucléophile NH_3 *vs* H_2O impliquée dans les formations du solide et de l'acide lévulinique

Pourtant, si tel était le cas, nous aurions donc dû observer la présence importante d'acide lévulinique dans le cas d'ammoniums de types $R_1R_2NH_2^+$ et $R_1R_2R_3NH^+$; ce qui n'est absolument pas le cas. Toutefois, il est important de ne pas complétement l'infirmer. En effet, en s'intéressant aux taux de conversions de D-glucose observés pour ces mêmes ammoniums ($R_1R_2NH_2^+$ et $R_1R_2R_3NH^+$), nous avons pu noter que les taux de conversion sont relativement faibles par rapport à ceux observés pour les autres ammoniums de types NH_4^+ ou $R\text{-}NH_3^+$. Comme nous avons montré dans le chapitre III que la formation d'acide lévulinique ne semble être effective que pour des taux de conversions du D-glucose très avancés, ces faibles taux observés pourraient donc expliquer l'absence de formation d'acide lévulinique pour les ammoniums de types $R_1R_2NH_2^+$ et $R_1R_2R_3NH^+$ et par conséquent, valider notre proposition de mécanisme d'action des ions ammonium.

Enfin, les résultats présentés sur ce graphique montrent, comme attendu, que les pH_{finaux} obtenus pour chacune des phases liquides sont proches de la valeur du pKa du couple de l'espèce acide formée (H_3PO_4 ou HSO_4^- selon le cas), à l'exception des réactions menées avec les ammoniums de

types $R_1R_2NH_2^+$ et $R_1R_2R_3NH^+$. Ces observations sont parfaitement en phase avec nos conclusions précédentes.

E. Conclusions

Le but de cette partie était la détermination du rôle de l'amine dans la formation du solide. Pour cela, nous avons montré que H_2SO_4 favorisait la formation d'acide lévulinique. Cela nous a permis de mettre au point une méthodologie reposant sur la confrontation des résultats obtenus lors de la mise en œuvre des études cinétiques avec cet activateur et notre activateur de référence, $(NH_4)_2SO_4$. Toutefois, avant de réaliser cette confrontation, nous nous sommes assurés que les structures des solides obtenus avec ces deux activateurs étaient voisines. Ensuite, nous avons, donc, réalisé une étude cinétique en chauffant, en tube scellé à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes, une solution aqueuse (ES = 50%) de D-glucose et de cet activateur à 19% molaire. L'analyse puis la confrontation des résultats obtenus avec ceux de l'étude cinétique $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 19%) nous ont permis de montrer que les ions NH_4^+ favorisent la formation de solide, que l'insertion d'azote dans le solide est responsable de la diminution du pH de la phase liquide et qu' il existe une zone de pH optimale comprise entre 1 et 3 qui permet l'optimisation de la formation du solide. Nous avons confirmé ces conclusions avec un activateur $Al_2(SO_4)_3$. Ensuite, nous avons étudié l'influence de la nature de l'amine sur ces résultats. Ainsi, nous avons testé plusieurs amines organiques primaires, secondaires et tertiaires. Puis, nous avons chauffé en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes une solution aqueuse (ES = 50 %) de D-glucose, de ces amines organiques à 19% molaire et d' H_3PO_4 (1 ou 2 éq / amine, selon le cas). Les résultats que nous avons obtenus nous ont non seulement permis de confirmer nos conclusions précédentes mais également de montrer que la formation de solide ne semble effective que pour des ammoniums de types NH_4^+ ou $R\text{-}NH_3^+$. Il est à noter que ce résultat est parfaitement en accord avec notre proposition de formation de pyrroles. Nous avons donc finalement pu mettre à jour le dernier schéma de filiation des composés hydrosolubles pour la formation du solide proposé en introduisant le rôle des ions ammoniums :

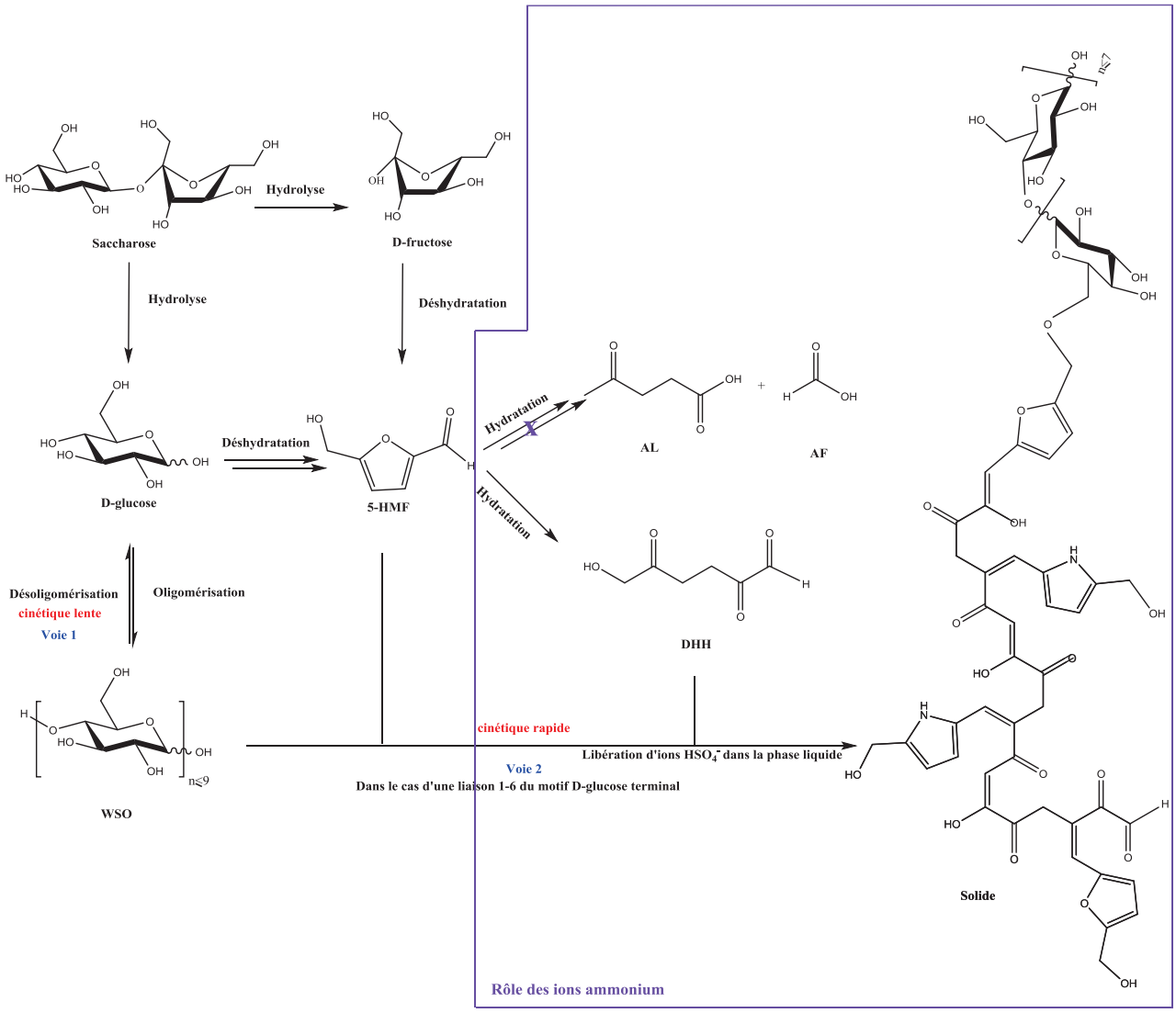


Schéma 80 : Schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

III. Influence de la quantité d'activateur

Nous avons étudié précédemment le rôle du pH. Cela nous a permis de montrer, lors de l'étude de la stabilité du saccharose en présence d' H_3PO_4 seul ou d' HMDA et d'H_3PO_4 (0, 1 ou 2éq / HMDA), l'influence de la concentration en acide sur la vitesse de formation du 5-HMF (Figure 56 et Figure 57). Or, nous avons également établi que le 5-HMF est un composé clé dans la formation du solide. Il semblerait donc logique que la concentration en acide ait également une influence sur la formation du solide. De plus, nous venons de montrer que le rendement massique en solide obtenu avec le mélange d'activateurs à base de 19% molaire d'hexylamine et d'H_3PO_4 (1éq / hexylamine) était inférieur à celui obtenu avec 38% molaire d'hexylamine et d'H_3PO_4 (1éq / hexylamine) (Figure 63). Ce résultat semble confirmer le fait que la concentration en acide influence positivement la formation

du solide. Nous avons donc voulu montrer cela avec $(NH_4)_2SO_4$. Pour parvenir à cet objectif, nous avons mis au point une méthodologie analogue à celles utilisées lors de l'étude des rôles du pH et de l'amine. Cette dernière repose donc sur la réalisation de deux autres études cinétiques, en tube scellé, avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 9,5% et 38%) et sur la confrontation des résultats avec les résultats précédents. Nous nous proposons donc de discuter de cette méthodologie ainsi que des résultats que nous avons obtenus dans ce qui suit.

A. Confrontation des études cinétiques réalisées avec 9,5 ; 19 et 38 mol% de $(NH_4)_2SO_4$

Afin de déterminer l'influence de la quantité initialement introduite de $(NH_4)_2SO_4$, nous avons chauffé, en tube scellé, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_n= 9,5%) et une solution aqueuse (ES=50%) de D-glucose (4g) et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_n= 38%) (Schéma 81).

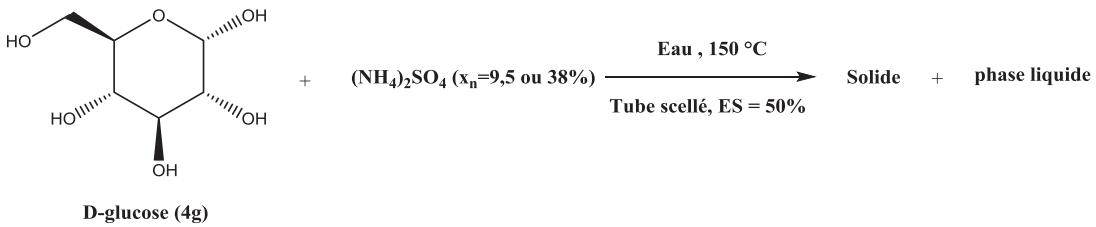


Schéma 81 : Conditions réactionnelles de l'étude cinétique menée avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n=9,5 ou 38%)

Cela nous a permis d'obtenir, d'une part, les tableaux de résultats présentés en annexe 12 et 13 et, d'autre part, les graphiques présentant l'évolution du pH de la phase liquide ainsi que l'évolution des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase liquide en fonction du temps que nous avons pu confronter à celui obtenu avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 19%) (Figure 64).

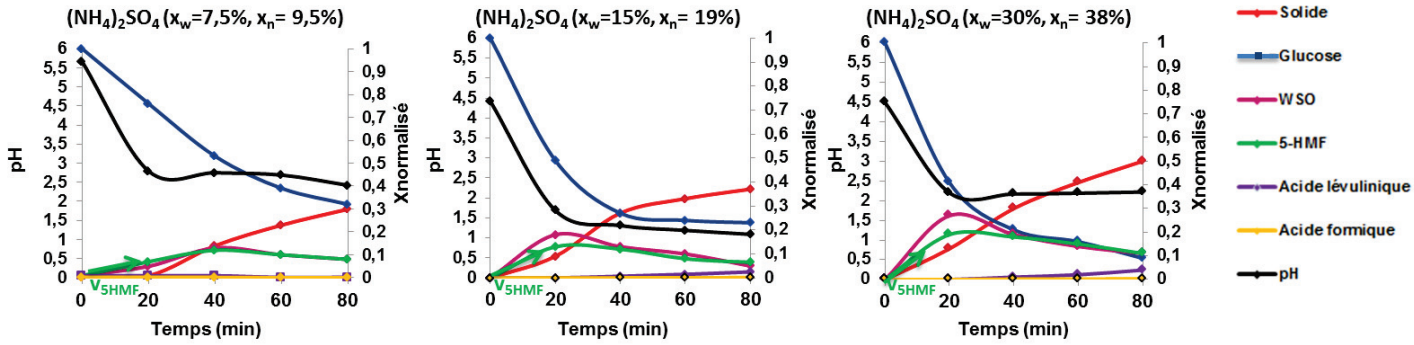


Figure 64 : Evolution du pH et des fractions massiques normalisées du solide et des différents produits de la phase hydrosoluble en fonction du temps pour $(NH_4)_2SO_4$ à 9,5, 19 et 38% molaire

Cette confrontation montre un abaissement du pH de la phase hydrosoluble avant et après apparition du solide ; ce qui est tout à fait en phase, d'une part, avec les résultats obtenus de notre étude cinétique menée avec 19% molaire de $(NH_4)_2SO_4$ et, d'autre part, avec notre hypothèse portant sur la libération d'ions HSO_4^- lors de l'insertion d'azote dans le solide discutée dans le chapitre IV.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux vitesses de formation et aux rendements massiques en 5-HMF. Ainsi, nous avons remarqué que les tangentes initiales à la courbe de formation du 5-HMF augmentent à mesure que la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ augmente et que le rendement massique en solide obtenu à t=80 minutes est proche de 30% pour $(NH_4)_2SO_4$ (x_n =9,5%) alors qu'il est supérieur à 40 et 50%, respectivement, pour $(NH_4)_2SO_4$ (x_n =19%) et $(NH_4)_2SO_4$ (x_n =38%). Ces observations confirment nos hypothèses. En effet, cela nous a permis de vérifier le fait que la concentration en acide influe effectivement sur la vitesse de formation du 5-HMF et, que la quantité d'activateur initialement introduite influe sur le rendement du solide obtenu. Concernant la première conclusion, nous avons utilisé le fait que le 5-HMF est formé, dans notre cas, par déshydratation d'un hexose (D-glucose ou D-fructose) pour également en déduire que cette concentration en acide influe sur la vitesse de déshydratation de ces sucres.

Ensuite, nous avons noté que le taux de conversion et la vitesse de décomposition du D-glucose observés sont plus important pour $(NH_4)_2SO_4$ (19 et 38%) que pour $(NH_4)_2SO_4$ (9,5%) et donc, confirmé notre dernier résultat reposant sur le fait que la concentration en $(NH_4)_2SO_4$ influe sur la vitesse de déshydratation du sucre.

Enfin, nous avons montré que la quantité d'acide lévulinique formée est très faible pour $(NH_4)_2SO_4$ (9,5 ; 19 et 38%). Cela nous a permis de confirmer, une fois encore, que les ions ammoniums favorisent la formation de solide.

Finalement, la confrontation de ces trois études cinétiques nous a permis de démontrer que la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite influe non seulement sur la vitesse de formation du 5-HMF, sur celle de la formation du solide et sur celle de la décomposition du D-glucose mais également sur le taux de conversion de ce dernier.

En utilisant l'ensemble de ces résultats et en ne perdant pas de vue le fait que nous insérons de l'azote dans le solide à mesure de sa formation, nous nous sommes demandés, par la suite, si la quantité initialement introduite en $(NH_4)_2SO_4$ avait également une influence sur le taux d'insertion d'azote. Pour répondre à cette question, nous avons réalisé des analyses élémentaires sur les solides obtenus à t=80 minutes avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 9,5 et 38%). Cela nous a permis d'accéder pour ces deux solides d'une part à la quantité d'azote introduite dans le solide et, d'autre part, au pourcentage d'azote consommé.

Nous avons, par ailleurs, confronté ces résultats à ceux obtenus avec le solide issu de $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 19%) (Tableau 14).

	Quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite		
	x_n=9,5%	x_n=19%	x_n=38%
Quantité d'azote initialement introduite (g)	0,074	0,148	0,297
%N dans le solide à t=80 min	3,07	4,08	4,65
Quantité d'azote insérée dans le solide à t =80 min (g)	0,037	0,060	0,114
Consommation d'azote initialement introduit (%)	50	40	38
Formule brute du solide à t =80 min	$C_{6,0}H_{6,1}O_{3,0}N_{0,3}$	$C_{6,0}H_{5,7}O_{2,5}N_{0,4}$	$C_{6,0}H_{6,2}O_{2,8}N_{0,5}$

Tableau 14 : Influence de la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite sur la quantité d'azote inséré dans le solide

Les résultats compilés dans ce tableau montrent que plus la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ augmente, plus la quantité d'azote insérée dans le solide augmente. Cela montre donc que la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite influe sur le taux d'insertion d'azote. Cette conclusion est, de plus, confirmée par la comparaison des formules brutes des solides obtenus avec 9,5 ; 19 et 38 % molaire de $(NH_4)_2SO_4$ qui montre que plus la quantité initialement introduite de $(NH_4)_2SO_4$ est importante, plus le nombre d'atome azote présent dans le solide est important. Par ailleurs, plus la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ augmente, plus la consommation d'azote initialement introduit augmente. Cela nous a permis d'en déduire que la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite influe également sur la consommation d'azote initialement introduit. Enfin, concernant ce dernier point, notons la présence résiduelle d'élément azote encore disponible à t=80 minutes, et ce même pour la plus faible fraction molaire en $(NH_4)_2SO_4$ étudiée (9,5%) : l'azote n'est donc pas limitant dans l'ensemble de ces tests. Or, comme nous l'avons vu précédemment, $(NH_4)_2SO_4$ est un activateur. Il est donc une force motrice de la réaction. Ce dernier point est donc très important car il montre que le solide est encore en mesure, à t = 80 minutes, de se former puisqu'il possède tous les ingrédients nécessaires à sa formation. Cela est en accord avec ce que nous observons sur la courbe de formation du solide de l'étude cinétique menée avec 9,5% molaire d'activateur puisque nous n'observons pas, sur cette dernière de « plateau d'équilibre ».

B. Conclusions

En conclusion, l'objectif de cette partie était d'étudier l'influence de la quantité initiale d'activateur introduite et notamment de confirmer notre hypothèse reposant sur le fait que cette quantité influe sur la vitesse de formation du 5-HMF et sur celle du rendement massique en solide obtenu. Pour parvenir à cet objectif, nous avons réalisé deux études cinétiques, en tube scellé, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes avec une solution aqueuse (ES = 50%) à base de D-glucose et de 9,5 et 38% molaire de $(NH_4)_2SO_4$, respectivement. Les résultats que nous avons obtenus ont été confrontés à ceux obtenus lors de la mise en œuvre, en tube scellé, de notre étude cinétique avec 19% molaire de $(NH_4)_2SO_4$. Cette confrontation nous a permis de tirer plusieurs conclusions importantes. En effet, nous avons pu déterminer que la quantité en $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite influe sur la vitesse de formation du 5-HMF, sur le rendement massique en solide obtenu, sur le taux et la vitesse de décomposition du D-glucose mais également sur le taux d'insertion d'azote dans le solide. Finalement, nous avons donc été en mesure de confirmer notre hypothèse que nous avons utilisée pour mettre à jour le schéma de filiation des composés hydrosolubles impliqués dans la formation du solide avec $(NH_4)_2SO_4$ en introduisant, notamment, le rôle de la concentration en acide dans la vitesse de déshydratation des hexoses responsables de la formation du 5-HMF.

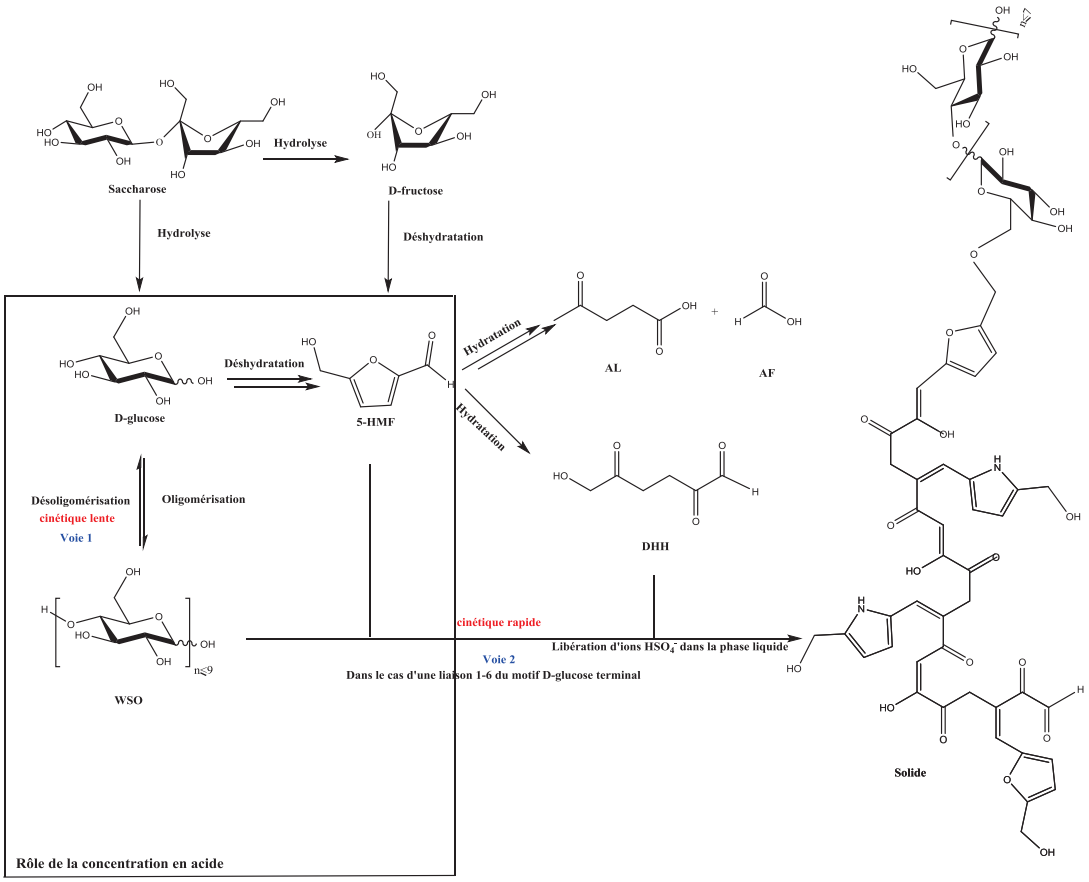


Schéma 82 : Schéma de filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

IV. Confirmation sur ligne industrielle des résultats obtenus au laboratoire

A. Confirmation de la corrélation RTS = f (masse de solide)

Il semble donc que nous ayons compris, au laboratoire, les mécanismes mis en jeu dans la formation du solide, et donc ceux également impliqués dans la formation de la résine SAR. Nous avons, donc voulu confirmer cela sur ligne industrielle, et notamment confirmer, le rôle du pH, celui de l'amine ainsi que notre hypothèse reposant sur le fait que les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre sont proportionnelles à la masse de solide obtenu au laboratoire. Pour confirmer cette dernière, nous avons réalisé « une rampe de sulfate d'ammonium ». Pour cela, nous avons chauffé, au laboratoire, en tube scellé, à 150°C et pendant 80 minutes plusieurs solutions aqueuses (ES = 50%) de saccharose, de $(NH_4)_2SO_4$ et d'additif DA. Pour déterminer les quantités de chacun des constituants, nous avons, tout d'abord, fixé la quantité d'additif DA à 20% massique. Puis, nous avons fait varier les quantités de saccharose de x_w = 80% à x_w = 56% et celles de $(NH_4)_2SO_4$ de x_w = 0% à x_w = 24% de telle sorte à ce que la somme des fractions massiques des 3 constituants (saccharose, $(NH_4)_2SO_4$ et additif DA) soit égale à 100%. Cela nous a permis d'obtenir, pour chacune des solutions aqueuses chauffées, une phase liquide et une phase solide. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à cette dernière. En effet, après mise en œuvre de notre protocole de lavage, nous avons été en mesure d'obtenir des rendements massiques de solide qui ont pu être confrontés aux propriétés mécaniques (RTS) des panneaux de laine de verre obtenus avec des liants préparés avec ces mêmes formulations (en présence des additifs cités dans le chapitre I). Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

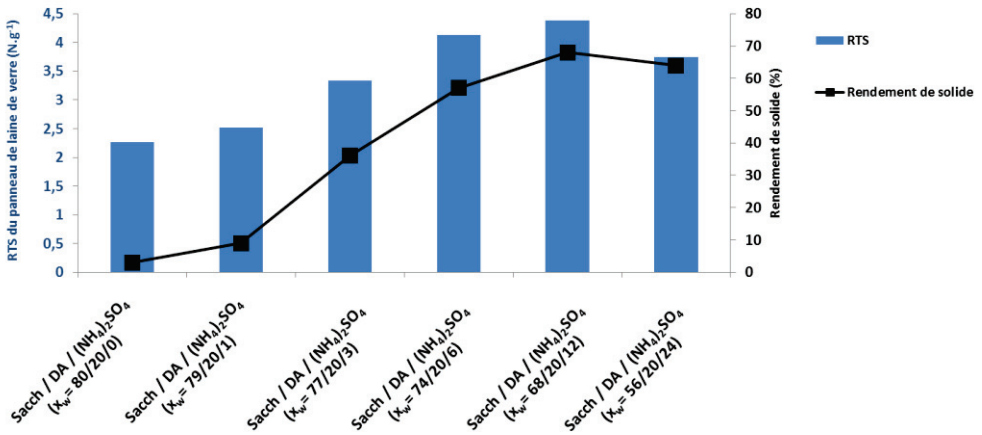


Figure 65 : Corrélation RTS = f(masse de solide)

L'analyse de ce graphique montre que les RTS du panneau de laine de verre augmentent à mesure que le rendement en solide obtenu augmente. Cela confirme l'existence d'une corrélation entre les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenu sur ligne industrielle et le rendement de masse de solide obtenu au laboratoire et valide, donc, notre hypothèse.

B. Confirmation du rôle du pH et de l'amine

Ensuite, nous nous sommes intéressés à la confirmation des rôles du pH et de l'amine. Concernant le rôle du pH, nous avons identifié, à partir des travaux réalisés au laboratoire, des formulations intéressantes. La première est relative à la confirmation de la zone de pH préférentielle dans l'optimisation de la formation du solide et consiste en la substitution du $(NH_4)_2SO_4$ par, d'une part, le $NH_4H_2PO_4$ et, d'autre part, le NH_4OAc. Comme nous l'avons vu, le NH_4OAc n'est pas un promoteur assez acide pour induire la chute de pH nécessaire à la formation du 5-HMF et donc, *in fine*, du solide. Ainsi, les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues avec le NH_4OAc devraient être faibles. En revanche, en ce qui concerne le panneau de laine de verre obtenu avec le promoteur $NH_4H_2PO_4$, ses propriétés mécaniques devraient être proches de celles obtenues avec nos références GB2 et SAR.

La deuxième est relative à la confirmation de l'existence d'un $pH_{initial}$ augmentant la cinétique de formation du solide et consiste en la réalisation d'une augmentation de la quantité de H_3PO_4 dans les formulations HMDA + H_3PO_4 préalablement testées au laboratoire. En effet, comme expliqué précédemment, le $pH_{initial}$ est un facteur qui induit une cinétique de formation du solide plus rapide en agissant sur la vitesse de rupture de la liaison osidique du saccharose. Ainsi, les propriétés mécaniques des panneaux de laine de verre obtenues avec le promoteur HMDA + H_3PO_4 devraient augmenter à mesure que la quantité de H_3PO_4 initiale augmente.

Concernant le rôle de l'amine, nous avons identifié une formulation consistant en l'utilisation d'une amine tertiaire, la tripentylamine, et d'un acide, le H_3PO_4 (1 éq / tripentylamine). Il est à noter que cette amine tertiaire n'est pas identique à celle que nous avons testée au laboratoire (la triéthylamine). Cette amine tertiaire n'étant pas adaptée à une utilisation industrielle (température d'ébullition trop faible), nous avons dû, en effet, substituer cette dernière par la tripentylamine dans notre formulation. Or, comme observé précédemment, les amines tertiaires n'ont pas la faculté d'initier la formation des pyrroles nécessaire à l'abaissement du pH de la phase hydrosoluble. En conséquence, les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues avec la tripentylamine et le H_3PO_4 (1 éq / tripentylamine) devraient être faibles.

Finalement, nous avons donc passé toutes ces formulations sur ligne industrielle. Les résultats que nous avons obtenus ont été, par ailleurs, confrontés à ceux obtenus avec les résines références formo-phénolique, GB2 et SAR. Cela nous a permis d'obtenir le graphique présenté ci-dessous :

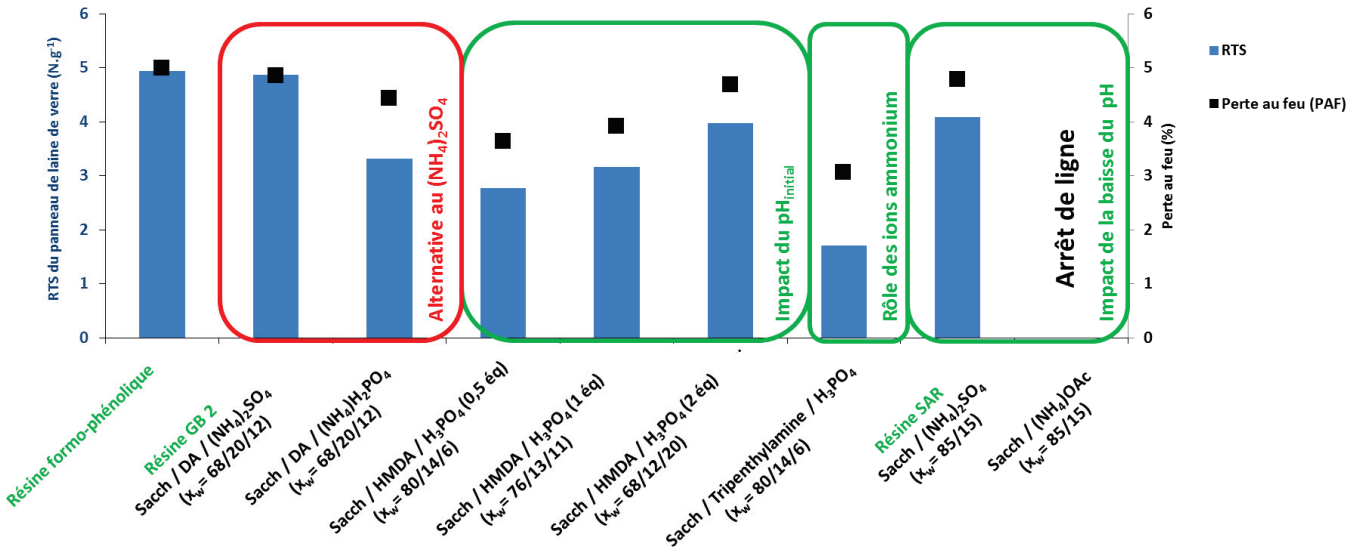


Figure 66 : Propriétés mécaniques obtenues pour différentes formulations

L'analyse de ce graphique a permis de confirmer **le rôle des ions ammonium.** En effet, comme nous l'attendions, les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues avec la formulation à base de saccharose, de tripententylamine et de H_3PO_4 (x_w = 80/14/6) sont très faibles. Elle a également permis de montrer **le rôle du $pH_{initial}$ dans la cinétique de la réaction observée avec le saccharose**. En effet, les propriétés mécaniques des panneaux de laine de verre obtenues avec les formulations à base de saccharose, d'HMDA et d'H_3PO_4 (0,5, 1 et 2éq / HMDA) augmentent à mesure que la quantité d'H_3PO_4 augmente**.** **E**nfin, les résultats de ce graphique confirment **l'influence de la baisse du pH dans l'optimisation de la formation du solide.** En effet, les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues avec la formulation à base de saccharose et de $(NH_4)OAc$ (x_w = 85/15) étaient tellement faibles que cela a provoqué un arrêt de ligne.

En revanche, ces résultats n'ont pas permis de confirmer que **l'activateur $NH_4H_2PO_4$ pourrait être une solution substitutive à $(NH_4)_2SO_4$**. En effet, à l'inverse de ce que nous attendions, les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues avec la formulation à base de saccharose, de $NH_4H_2PO_4$ et d'additif DA (x_w = 68/12/20) n'atteignent pas celles obtenues avec notre formulation référence GB2. Il est toutefois à noter que le lot de $NH_4H_2PO_4$ utilisé le jour de l'essai n'était pas de bonne qualité. Un deuxième essai sera donc, ultérieurement, réalisé avec un autre lot pour valider ce résultat très important.

De plus, ce graphique montre que la corrélation RTS = f(masse de solide) n'est pas si évidente que ce que nous aurions pu penser. En effet, les propriétés mécaniques des panneaux de laine de verre obtenues avec la référence GB2 et avec la formulation à base de saccharose, d'HMDA et d'H_3PO_4 (2éq / HMDA), ne sont pas identiques. Or, nous avions montré, au laboratoire, que ces formulations permettaient l'obtention de rendements de solide très proches (Figure 58). Nous en avons donc conclu que, dans ce cas, **la corrélation RTS = f(masse de solide) n'est pas confirmée. Cette dernière ne semble donc effective que pour une même formulation de réactifs.**

V. Conclusions du chapitre V

L'objectif de ce chapitre était la compréhension des phénomènes impliqués dans le fonctionnement de l'activateur. Cette compréhension avait pour but l'optimisation de ce dernier et notamment, la détermination de leviers permettant de diminuer la formation d'acide lévulinique au profit de celle du solide. Pour cela, nous avons choisi de travailler selon 3 axes différents : le premier étant l'étude du rôle du pH ; le deuxième étant l'étude du rôle de l'amine ; le troisième étant l'étude de l'influence de la quantité d'activateur initialement introduite.

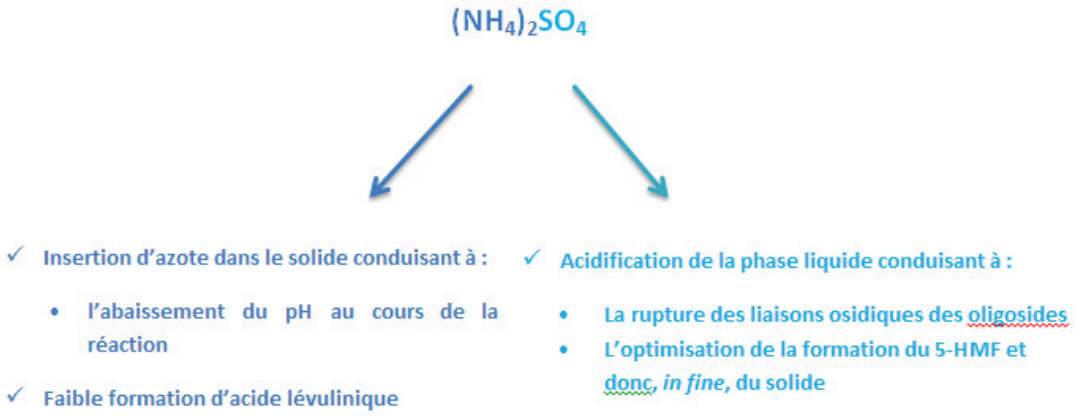
Pour parvenir à déterminer le rôle du pH, nous avons comparé les résultats obtenus lors de la mise en œuvre de deux études cinétiques en tube scellé, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes avec deux activateurs distincts, $(NH_4)_2SO_4$ et $(NH_4)OAc$. Cette confrontation nous a permis de tirer 3 conclusions. La première est qu'il existe une zone de pH optimale pour la formation du 5-HMF et donc, du solide et que cette dernière se situe entre pH = 1 et pH = 3. La deuxième est que la concentration en acide augmente la vitesse de formation du 5-HMF et de l'acide lévulinique et enfin, la troisième est que le pH influence la stabilité des oligosides impliqués dans la formation du solide (saccharose et/ou WSO). Cela nous a notamment permis de démontrer qu'il existe une valeur seuil de $pH_{initial}$ se situant autour de pH = 5,5 à partir de laquelle la rupture de la liaison osidique du saccharose est effective. Finalement, cette étude nous a permis de déterminer deux alternatives au $(NH_4)_2SO_4$: la première est le $NH_4H_2PO_4$; la deuxième est le mélange HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA).

Pour parvenir à déterminer le rôle de l'amine dans la formation du solide, nous avons identifié un activateur efficace en termes de formation d'acide lévulinique, l'acide sulfurique. Puis, nous avons utilisé une méthodologie analogue à celle que nous avons utilisée lors de l'étude du rôle du pH. L'analyse puis la confrontation des résultats obtenus avec ceux de l'étude cinétique $(NH_4)_2SO_4$ (x_n = 19%) nous ont permis de conclure que les ions ammoniums NH_4^+ favorisent la formation du solide, que l'insertion d'azote dans le solide est responsable de la diminution du pH de la phase liquide et qu'il existe une zone de pH optimale comprise entre 1 et 3 qui permet l'optimisation de la formation du solide. Il est à noter que nous avons également confirmé ces conclusions avec $Al_2(SO_4)_3$.

Ensuite, nous avons étudié l'influence de la nature de l'amine sur ces résultats. Ainsi, après avoir identifié plusieurs amines organiques de types primaires, secondaires et tertiaires, nous avons confirmé nos 3 conclusions précédentes mais également montré que la formation de solide ne semble effective que pour des ammoniums de types NH_4^+ ou $R\text{-}NH_3^+$, cette dernière conclusion étant parfaitement en accord avec notre proposition de formation de pyrroles.

Enfin, nous avons montré l'influence de la quantité initiale d'activateur introduite. Ainsi, nous avons réalisé deux études cinétiques, en tube scellé, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes avec une solution aqueuse (ES = 50%) à base de D-glucose et de 9,5 et 38% molaire de $(NH_4)_2SO_4$, respectivement. Les résultats que nous avons obtenus ont été confrontés à ceux obtenus lors de la mise en œuvre, en tube scellé, de notre étude cinétique avec 19% molaire de $(NH_4)_2SO_4$. Cette confrontation nous a permis de déterminer que la quantité d'activateur influe sur les paramètres de réactions tels que la vitesse de formation du 5-HMF, le rendement massique en solide obtenu, le taux et la vitesse de décomposition du D-glucose mais également le taux d'insertion d'azote dans le solide.

Finalement, ces trois études nous ont permis de comprendre le rôle de l'activateur dans la formation du solide en dégageant les différents phénomènes mécanistiques impliqués. Le premier est relatif à la présence d'ions ammonium tandis que le deuxième est relatif à la présence d'une acidité nécessaire, d'une part, à l'optimisation de la formation du 5-HMF et d'autre part, à l'initiation rapide de la rupture de la liaison osidique des oligosides impliqués dans la réaction (WSO et/ou saccharose). En effet, concernant la présence d'ions ammonium, nous avons vu que ces derniers permettent l'augmentation de la formation du solide en diminuant la formation de l'acide lévulinique et la formation de pyrroles impliquant la libération d'un ion H^+ susceptible de se recombiner avec un anion. C'est donc justement là qu'intervient le deuxième phénomène cité ci-dessus. En effet, nous avons vu que cet anion (apportée par l'activateur) doit, une fois recombiné avec l'ion H^+, être assez acide pour induire une diminution du pH de la phase liquide jusqu'à atteindre une zone de pH comprise entre 1 et 3 et ainsi optimiser la formation du 5-HMF. Or, ce dernier étant un composé clé dans la formation du solide, nous avons montré qu'optimiser la formation du 5-HMF revient également à optimiser, in fine, la formation du solide. D'autre part, toujours concernant le pH, nous avons montré son influence sur la stabilité des oligosides impliqués dans la réaction, et notamment le saccharose (lors d'une réaction menée à partir de ce substrat) et/ou les WSO. Tous ces phénomènes sont synthétisés ci-dessous en prenant comme exemple notre activateur référence $(NH_4)_2SO_4$:



Nous avons donc compris, au laboratoire, les mécanismes mis en jeu dans la formation du solide, et donc ceux également impliqués dans la formation de la résine SAR. Afin de confirmer cette compréhension, nous avons réalisé plusieurs essais industriels qui ont confirmé le rôle du pH et celui de l'amine dans la formation du solide ainsi que notre hypothèse reposant sur le fait que les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre sont proportionnelles à la masse de solide obtenue au laboratoire. Concernant ce dernier résultat, nous avons noté que cette corrélation n'était effective que pour une même formulation de réactifs.

Chapitre VI : Conclusions générales

Rappelons que le but de cette thèse était la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la formation de la résine SAR obtenue lors du chauffage d'une solution aqueuse de saccharose (x_w = 85%) et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15%). Pour parvenir à cet objectif, nous avons donc mis au point, au laboratoire, une réaction modèle basée sur le chauffage, en autoclave ou en tube scellé, d'une solution aqueuse (ES = 50%) de saccharose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15%). Cela nous a permis d'obtenir, selon le mode opératoire utilisé, 3 phases distinctes : solide, liquide et gaz. Puis, nous avons fait 3 hypothèses concernant le solide obtenu : la première est que ce dernier est non seulement la résine SAR mais également formé à partir des composés hydrosolubles présents dans la phase liquide et enfin, la troisième est que la quantité de solide obtenu au laboratoire est liée aux propriétés mécaniques du panneau de laine de verre obtenues. Ces hypothèses, et notamment la première, nous ont poussé à caractériser les 3 phases citées ci-dessus. Nous avons donc, en première intention, tenté de caractériser la nature de la phase liquide par RMN ^{1}H. Nous nous sommes, alors, rendu compte que cette méthode d'analyse n'était pas adaptée à l'utilisation du saccharose. Ainsi, nous avons proposé de substituer ce dernier par le D-glucose, ce substrat étant, cette fois, parfaitement adapté à un suivi par RMN ^{1}H. Nous avons donc dû valider cette approche. Pour cela, nous avons tout d'abord mis au point un protocole de lavage permettant d'obtenir un solide parfaitement propre, puis nous avons synthétisé deux solides, à partir du saccharose et du D-glucose. Nous avons, ainsi, pu comparer les spectres RMN ^{13}C CP-MAS de ces deux solides et pu montrer que ces derniers étaient très proches. Nous avons donc validé notre proposition de substitution du saccharose par le D-glucose dans la réaction modèle. Nous avons caractérisé les 3 phases obtenues lors de la mise en œuvre d'une réaction modèle à partir de D-glucose. Concernant la phase liquide, nous avons montré la présence de 5-HMF, celle de D-glucose résiduel, celle d'un composé inconnu, les WSO et enfin celle d'acide lévulinique. Nous avons également noté l'absence d'acide formique qui est évaporé lors du traitement. Concernant la phase solide, nous avons montré que sa structure est proche de celle des humines et enfin, concernant la phase gaz, nous avons montré la présence majoritaire de CO_2 et de CO, la présence de traces de NH_3 et enfin, l'absence de SO_x.

Par ailleurs, nous avons voulu valider cette méthodologie en réalisant un bilan de masse global sur la réaction modèle. Nous avons, donc, réalisé une première étude cinétique en tube scellé en chauffant, à 150°C et pendant 0, 20, 40, 60 et 80 minutes une solution aqueuse (ES = 50%) de D-glucose et de $(NH_4)_2SO_4$ (x_w =15%). L'analyse de l'ensemble des résultats de cette dernière nous a permis de confirmer les formations de 5-HMF et d'un composé inconnu, les WSO, mais également de montrer que les profils des courbes relatives aux suivis massiques de ces derniers sont typiques d'intermédiaires réactionnels. Ensuite, nous avons pu observer une diminution du pH de la phase liquide de 3 unités et proposer que cette dernière était concomitante avec la formation du solide.

Enfin, nous nous sommes intéressés au bilan de masse de cette étude cinétique. Par analyse élémentaire, nous avons montré tout d'abord la présence non négligeable d'azote au sein du solide. Ensuite, nous avons mis en évidence la formation d'eau, de NH_4HSO_4 et enfin la présence résiduelle de $(NH_4)_2SO_4$. Finalement, nous avons donc pu obtenir de bons bilans de masse, à l'exception de la réaction menée pendant 80 minutes. En effet, nous avons noté, pour cette réaction, une perte de masse qui ne pouvait pas être expliquée par les erreurs expérimentales. La réalisation d'une deuxième étude cinétique en autoclave a permis de montrer que cette dernière était inhérente à la formation de CO_2 et de CO. Ainsi, nous avons pu confirmer notre méthodologie mise en place pour l'étude des mécanismes mis en jeu dans la formation du solide.

En utilisant l'ensemble de ces résultats, nous avons donc été en mesure de proposer l'ébauche d'un schéma de filiation des composés hydrosolubles impliqués dans la formation du solide. Il a donc été question, dans la suite, de le compléter. Pour ce faire, nous avons tout d'abord, étudié le rôle des WSO dans la formation du solide. En premier lieu, nous avons montré que ces derniers sont un oligomère de D-glucose dont le nombre d'unités D-glucose n'excède pas 9. En revanche, nous n'avons pas été en mesure de déterminer la nature précise de la liaison osidique et la distribution de cet oligoglycoside. La détermination de la structure des WSO nous a permis de proposer leurs rôles dans la formation du solide. Ainsi, nous avons montré que ces derniers sont impliqués à la fois dans une réaction, cinétiquement lente, de désoligomérisation conduisant à la formation de D-glucose et, *in fine*, de solide et dans une réaction, cette fois cinétiquement plus rapide, conduisant à l'insertion directe des WSO dans le solide. Ces conclusions ont été confirmées avec un oligoglycoside commercial, la cellobiose. Nous avons donc proposé un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer cette éventuelle insertion directe des WSO dans le solide. Ainsi, nous avons pu montrer que l'insertion directe n'est envisageable que dans le cas où la liaison osidique terminale des WSO est de type 1-6.

Ensuite, nous avons étudié le rôle du 5-HMF dans la formation du solide. Cela nous a permis de montrer que ce dernier est impliqué dans deux réactions proches et compétitives. En effet, il est impliqué à la fois dans une réaction conduisant au solide et dans une autre conduisant aux acides lévulinique et formique.

Enfin, nous avons montré que la formation de HSO_4^- est responsable de la diminution du pH. Nous avons cherché, par ailleurs, à expliquer sa formation. Ainsi, nous avons montré que ce dernier est formé par recombinaison d'un ion SO_4^{2-} avec un ion H^+ ; ce dernier étant libéré dans la phase liquide lors de l'insertion d'azote dans le solide, et plus particulièrement lors de la formation de pyrroles. En considérant cette dernière information, nous avons pu mettre à jour la structure du solide proposée

précédemment et pu montrer, notamment, que cette structure est proche de celle des mélanoïdines.

Finalement, nous avons donc été en mesure de proposer un schéma de filiation des composés hydrosolubles impliqués dans la formation du solide (Schéma 71). Nous nous sommes basés sur ce dernier pour continuer notre étude. En effet, en considérant d'une part, notre première hypothèse reposant sur le fait que les propriétés mécaniques du panneau de laine de verre sont proportionnelles à la masse de solide formé au laboratoire et, d'autre part, le fait que le 5-HMF est un composé impliqué à la fois dans la formation du solide et dans celle des acides lévulinique et formique, il nous est paru important de déterminer les leviers qui permettraient d'augmenter le rendement massique de solide obtenu. Pour cela, nous nous sommes intéressés au rôle de l'activateur, et plus particulièrement, aux différents phénomènes impliqués dans les mécanismes réactionnels conduisant au solide. Ainsi, nous avons étudié les rôles du pH et de l'amine dans la formation du solide ainsi que l'influence de la quantité d'activateur initialement introduite sur le rendement massique de solide obtenu.

Concernant l'étude sur le rôle du pH, nous avons pu mettre en évidence plusieurs points importants. Tout d'abord, nous avons déterminé l'existence d'une zone de pH préférentielle se situant entre pH = 1 et pH = 3 permettant d'optimiser la formation du 5-HMF, et donc, *in fine*, celle du solide.

Ensuite, nous avons montré que la concentration en acide augmente la vitesse de formation du 5-HMF et de l'acide lévulinique et enfin, que le pH influence la stabilité des oligosides impliqués dans la formation du solide (saccharose et/ou WSO selon le substrat initialement utilisé). Cela nous a notamment permis de démontrer qu'il existe, lors d'une réaction menée avec le saccharose, une valeur seuil de $pH_{initial}$ se situant autour de pH = 5,5 à partir de laquelle la rupture de la liaison osidique de ce dernier est effective.

L'étude sur le rôle de l'amine nous a permis de tirer 4 conclusions importantes. La première est que les ions ammoniums NH_4^+ sont responsables de la faible formation des acides lévulinique et formique. Nous avons cherché un mécanisme d'action des ions ammonium pour expliquer cela. Toutefois, les résultats obtenus ne nous ont permis ni de confirmer, ni d'infirmer cette proposition de mécanisme. La deuxième est la confirmation que l'insertion d'azote dans le solide est responsable de la diminution du pH de la phase liquide. La troisième est la confirmation de l'existence d'une zone de pH optimale comprise entre 1 et 3 qui permet l'optimisation de la formation du solide. La quatrième est que la formation de solide ne semble effective que pour des ammoniums de types NH_4^+ ou $R\text{-}NH_3^+$, cette dernière conclusion étant parfaitement en accord avec notre proposition de formation de pyrrole.

Enfin, nous avons étudié l'influence de la quantité d'activateur initialement introduite. Cela nous a permis de déterminer que cette dernière influe sur les paramètres de réactions tels que la vitesse de formation du 5-HMF, le rendement massique en solide obtenu, le taux et la vitesse de décomposition du D-glucose mais également sur le taux d'insertion d'azote dans le solide. Finalement, cette étude nous a non seulement permis de déterminer deux alternatives au $(NH_4)_2SO_4$ ($NH_4H_2PO_4$ et HMDA + H_3PO_4 (2éq / HMDA)) mais également de proposer le schéma de filiation des composés hydrosolubles pour la formation du solide en indiquant, notamment, le rôle du $pH_{initial}$ dans la rupture de la liaison osidique du saccharose, celui de la concentration en acide sur la vitesse de formation du 5-HMF et enfin, celui des ions ammonium sur l'augmentation du rendement massique du solide obtenu (Schéma 83).

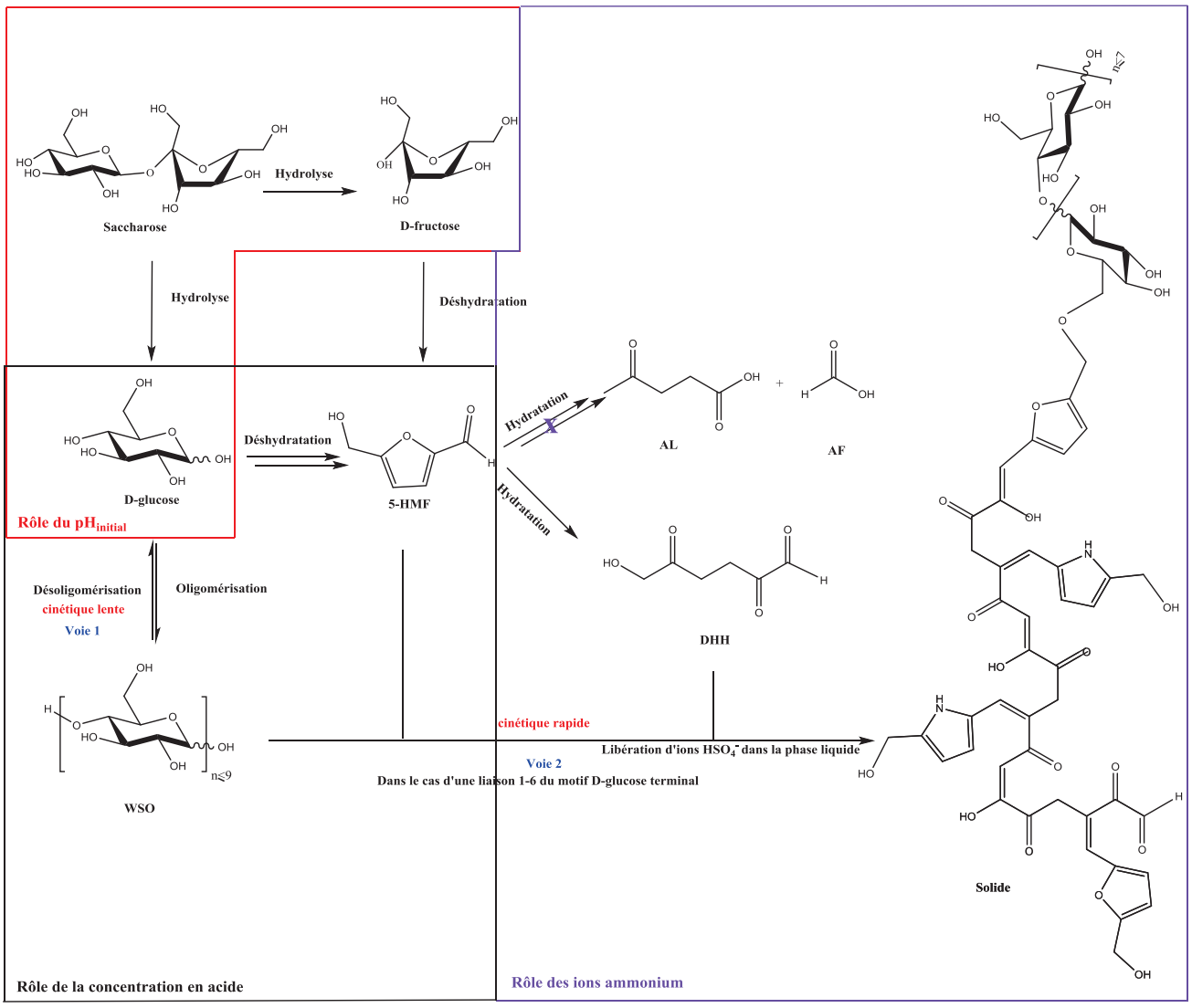


Schéma 83 : Filiation des produits hydrosolubles pour la formation du solide en présence de $(NH_4)_2SO_4$

Ce schéma valide donc la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la formation du solide au laboratoire, et donc ceux également impliqués dans la formation de la résine SAR.

La validation de cette compréhension sur ligne industrielle a confirmé le rôle de l'amine et du pH dans la formation du solide. En revanche, elle n'a pas confirmé que l'activateur $NH_4H_2PO_4$ pourrait être une solution substitutive à $(NH_4)_2SO_4$.

Par ailleurs, cette compréhension a permis, comme discuté dans le chapitre I, aux équipes de chercheurs travaillant au sein de Saint-Gobain Recherche de déterminer le rôle de l'additif DA dans la formation de la résine GB2. Ainsi, Ils ont montré que cet additif agissait en tant que **carboxylate d'ammonium organique** avec une partie acide (inhérente à l'acide maléique) permettant la chute du pH nécessaire à la formation du solide et une partie ammonium organique (inhérente à la fonction amine terminale de la TEPA) permettant, d'une part, l'augmentation du rendement massique de solide et, d'autre part, une réticulation plus importante du réseau formé.

L'ensemble de cette compréhension pourra donc être mise à profit pour la détermination et l'utilisation de nouvelles solutions de liants verts thermodurcissables dans de nombreux domaines industriels comme ceux des peintures, des vernis, des colles, ou encore des abrasifs.

Partie expérimentale

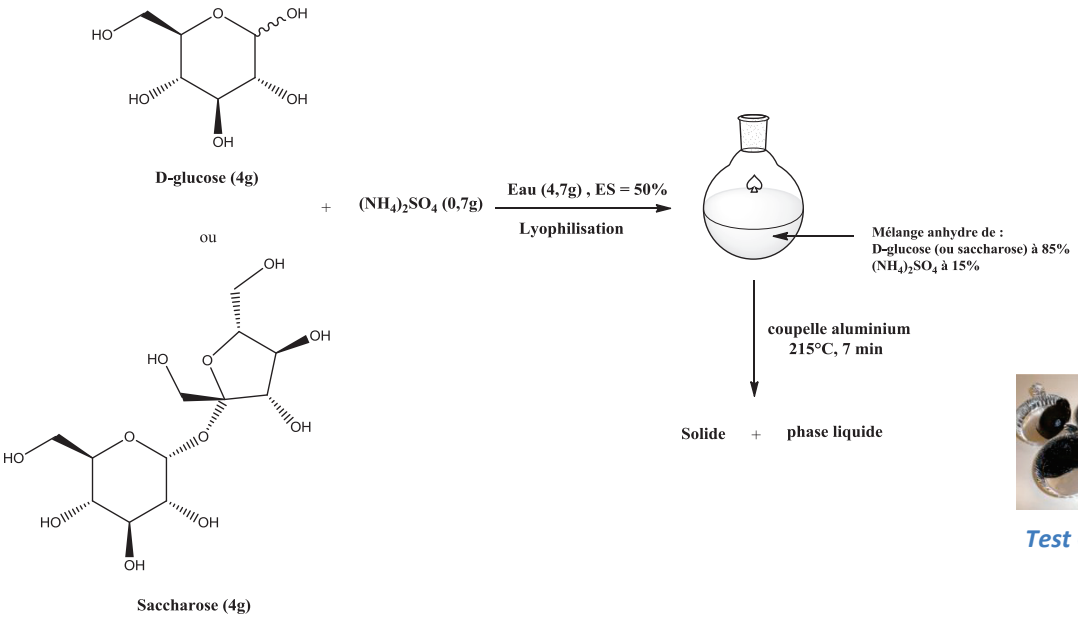
Les réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable : D-(+)-Glucose (pureté ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich), D-(+)-Saccharose (pureté ≥ 99%, Acros), Cellobiose (pureté ≥ 98%, Alfa Aesar), Sulfate d'ammonium (pureté ≥ 99,5%, Acrös), Sulfate d'ammonium marqué ^{15}N à 60% (Sigma-Aldrich), Acétate d'ammonium (pureté ≥ 98%, Sigma-Aldrich), Phosphate d'ammonium monobasique (pureté ≥ 98%, Sigma-Aldrich), HMDA (pureté ≥ 98%, Sigma-Aldrich), Acide phosphorique (pureté ≥ 99,9%, Sigma-Aldrich), Acide sulfurique (pureté 95 - 97%, Sigma-Aldrich), Sulfate d'aluminium hydraté (14 à 16 fois) (pureté ≥ 97%, Alfa Aesar), Hexylamine (pureté ≥ 99%, Sigma-Aldrich), *N*-Diéthylamine (pureté ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich), *N,N*-Triéthylamine (pureté ≥ 99,5%, Sigma-Aldrich), Additif DA (ES = 45%, fourni par le CRIR), Hydrogénosulfate de sodium (pureté ≥ 95 %, Fluka), Eau de ville, Acétate d'éthyle (pureté ≥ 99.0% Sigma-Aldrich), l'Acétonitrile (qualité HPLC, Carlo Erba et qualité anhydre ≥ 99.5%). Les flacons de D_2O proviennent de la société Eurisotop.

L'analyse quantitative de la phase gaz a été réalisée sur un chromatographe phase gazeuse de marque Agilent et de référence 6890. La colonne est de marque VARIAN et de type CP-Molsieve 5A. Le volume injecté était de 200 µL ; le split d'injection était de 2. Les conditions de température ont été les suivantes. La température initiale du four était de 40°C. Puis, après 2 minutes à cette température, un gradient de 60°C par minute a été programmé jusqu'à atteindre une température finale de 250°C.

La purification des WSO par chromatographie en phase inverse a été réalisée sur du gel de silice greffé C-18, en utilisant des colonnes *Puriflash C18-HP30µM* de 55 et 175 grammes de la marque Interchim. Les spectres RMN ^1H en solution ont été réalisés sur un spectromètre Brucker DRX 300, DRX 400 ou DRX 500, avec comme référence interne HOD δ 4,78 ppm. Les spectres RMN ^{13}C CP-MAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning) ont été réalisés sur un spectromètre Brucker Avance III 500WB, à une vitesse de rotation de 14 KHz et avec comme référence TMS δ 0,00 ppm. Les spectres de masse ont été réalisés sur une chaine Agilent 1200 couplé avec un spectromètre MicrOTOFQ II Bruker. Le spectre MALDI-TOF a été réalisé sur un spectromètre de masse Voyager DE-Pro (SCIEX) avec un laser dont la longueur d'onde est de 337 nm et avec un mode d'analyse linéaire positif. L'échantillon a été préparé comme suit : 1 µL d'un mélange échantillon/acide-2,5-dihydroxybenzoique (matrice) (1/1) (v/v) a été déposé sur la cible MALDI.

I. Caractérisation de la phase solide

A. Synthèse du solide en test coupelle à partir de D-glucose ou de saccharose



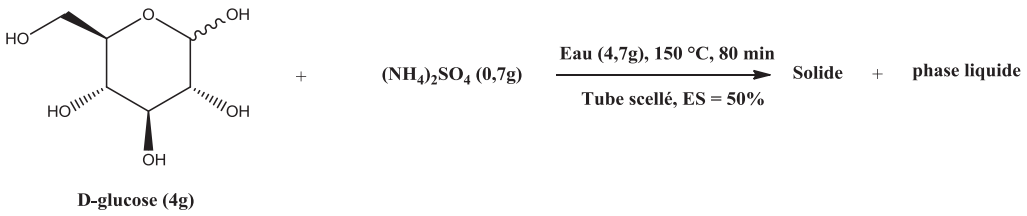


Test Coupelle

Schéma 84 : Réaction mise en œuvre en test coupelle

4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles) ou de saccharose (342,29 g/mol, 11,69 mmoles), 0,7 g de sulfate d'ammonium (132.14 g/mol, 5,30 mmoles) et 4,7 g d'eau de ville sont introduits dans une bouteille en verre. Après fermeture de cette dernière, le milieu réactionnel est chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation. La solution, ainsi obtenue, est lyophilisée pour obtenir un mix anhydre de D-glucose et de sulfate d'ammonium ou de saccharose et de sulfate d'ammonium (selon le substrat initialement utilisé). 2,45 g de mix est alors déposé sur une coupelle en aluminium puis, ce dernier, est chauffé, à l'étuve, pendant 7 minutes à 215°C (Schéma 84). Le solide obtenu est traité comme indiqué sur la Figure 27.

B. Synthèse du solide en tube scellé





Tube scellé

Schéma 85 : Réaction mise en œuvre en tube scellé

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,7 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 5,30 mmoles) et 4,7 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 85). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27 .

C. Synthèse du solide en autoclave

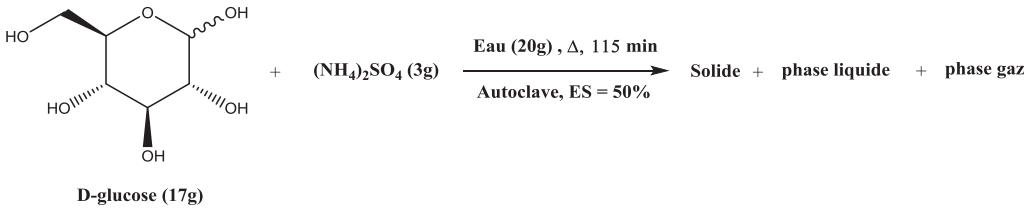


Schéma 86 : Réaction mise en œuvre en autoclave



Autoclave

Dans une cuve en verre, 17 g de D-glucose (180,15 g/mol, 38,86 mmoles), 3 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 22,70 mmoles) et 20 g d'eau de ville sont introduits. La cuve est alors obturée temporairement à l'aide d'un film et est chauffée au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis cette dernière est introduite dans un autoclave de 200 cm^3 (le volume total est alors de 120 cm^3) sur lequel est monté un manomètre permettant de contrôler la pression et un dispositif permettant d'insérer une sonde de température à l'intérieur du mix. Après fermeture de ce dernier, une sonde est alors insérée dans ce dispositif et l'autoclave est chauffé pendant 115 minutes à l'aide d'un système générateur/résistance. La pression et la température maximales sont notées puis l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau / glace pendant 30 minutes. La pression, après refroidissement, est notée et l'autoclave est doucement ouvert. La cuve en verre est alors récupérée et le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27.

II. Caractérisation de la phase gaz

Une synthèse analogue à celle décrite ci-dessus pour la synthèse du solide en autoclave est mise en œuvre. Cette synthèse permet l'obtention d'une pression résiduelle de 3 bar (annexe 3). L'autoclave n'est, cette fois, pas ouvert, mais un tuyau rigide en aluminium est placé, à l'aide d'une vis filetée, au niveau de la vanne de sortie des gaz (Figure 67) puis les procédures suivantes sont effectuées :

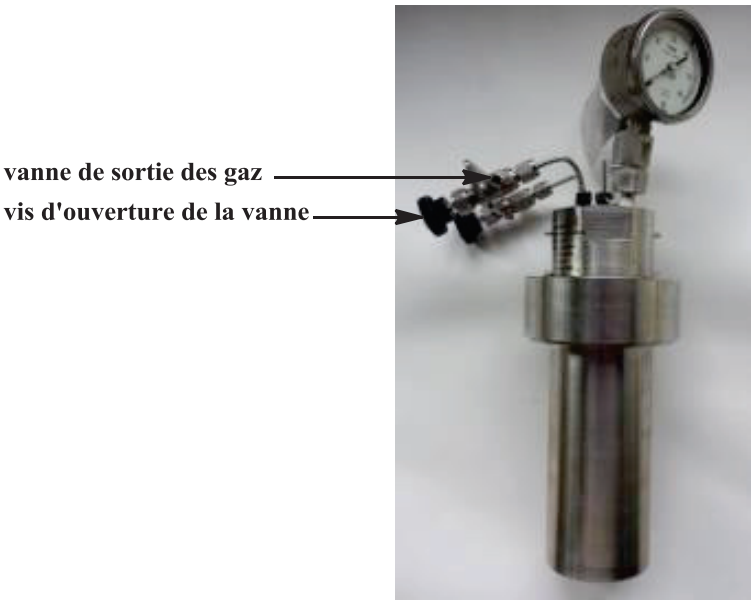


Figure 67 : Schéma de la vanne de sortie des gaz sur l'autoclave

A. Test à l'eau de chaux

20 mL d'une solution saturée d'hydroxyde de calcium est versée dans un bécher avec un barreau aimanté. La solution est alors vigoureusement agitée. L'extrémité du tuyau placé sur la vanne de sortie des gaz de l'autoclave est alors tenue fixe puis immergée dans la solution d'hydroxyde de calcium. La vanne de sortie des gaz est ouverte très doucement à l'aide de la vis d'ouverture de la vanne jusqu'à ce que la totalité des gaz présents dans l'autoclave aient bullé dans la solution d'hydroxyde de calcium. Un précipité blanc est alors observé.

B. Chromatographie ionique des ions NH_4^+

2*50 mL d'une solution de H_2SO_4 à 0.05 M commerciale sont versés dans deux pièges montés en série avec une entrée et une sortie. L'extrémité du tuyau placé sur la vanne de sortie des gaz de l'autoclave est alors branchée sur l'entrée des pièges. La vanne de sortie des gaz est ouverte très doucement à l'aide de la vis d'ouverture de la vanne jusqu'à ce que la totalité des gaz présents dans l'autoclave aient bullé dans la solution d'acide sulfurique. Les deux solutions sont donc récupérées et versées dans une bouteille en verre de 100 mL. Cette dernière est alors envoyée à l'Institut des Sciences Analytiques de Lyon pour la réalisation d'une chromatographie ionique des ions ammonium.

C. Chromatographie gazeuse

Un joint en téflon est placé dans un embout fileté. Ce dernier est vissé, sur la vanne de sortie des gaz (à la place du tuyau rigide en Aluminium) et énergiquement, jusqu'à ce que le joint soit bien écrasé pour assurer une parfaite étanchéité. L'aiguille d'une seringue de précision *Hamilton* est alors insérée dans ce joint puis la vanne d'ouverture des gaz est doucement ouverte. 50 µLitres sont prélevés puis ces derniers sont injectés dans un appareil à chromatographie, directement dans l'injecteur.

III. Etudes cinétiques

A. Etude cinétique menée en tube scellé à 150°C

1. Synthèse

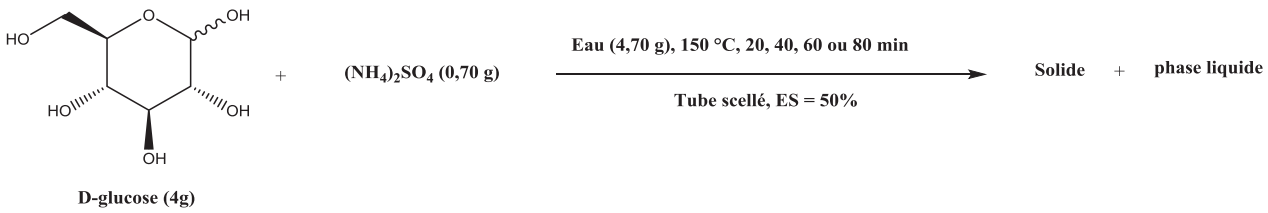


Schéma 87 : Réaction mise en œuvre en tube scellé

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,7 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 5,30 mmoles) et 4,70 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 96). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 0, 20, 40, 60 ou 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27 . La quantification par RMN ^{1}H pour ces réactions s'effectue de façon analogue à celle décrite dans ce qui suit.

2. Méthode de l'étalon interne utilisée en RMN ^{1}H

L'acétonitrile avec son déplacement chimique de δ 2,06 ppm dans le D_2O sera utilisé comme étalon interne. En effet, dans cette zone, nous ne retrouvons aucun signal correspondant aux produits de la réaction. Dans un premier temps, nous avons préparé une solution de D_2O avec une quantité connue de CH_3CN. A la seringue de précision *Hamilton*, 17,79 mg (41,053 g/mole, 433,3 µmoles) de CH_3CN sont introduits dans un flacon de 10 mL de D_2O.

Le volume représentant les 17,79 mg de CH_3CN (22,62 µLitres) sera négligé pour la suite du calcul. La concentration molaire de CH_3CN dans D_2O est donc de 43,33 mmoles/L. Les analyses RMN ^1H se feront en prélevant précisément 600 µL de solution D_2O étalon, soit 26,0 µmoles de CH_3CN, correspondant à 78,0 µmoles de protons. Les intégrales étant proportionnelles au nombre de protons, il est ensuite possible de retrouver la quantité des composés présents dans l'échantillon analysé, et connaissant la masse d'échantillon introduit de remonter directement à la quantité de produits formés lors de la réaction. Le spectre RMN ^1H ci-dessous (Figure 68) correspond à l'analyse de 45 mg de produits hydrosolubles présents dans la phase liquide issue du chauffage, en tube scellé, à 150 °C et pendant 40 minutes d'une solution aqueuse (ES=50%) de 4 g de D-glucose et de 0,7 g de $(NH_4)_2SO_4$.

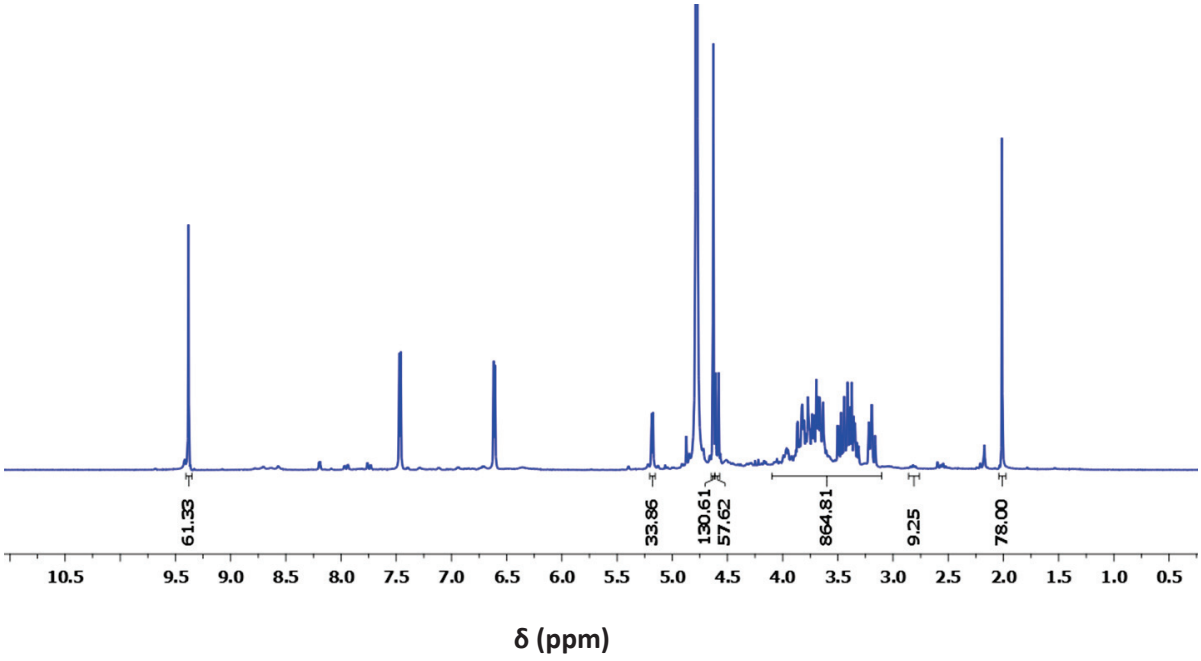


Figure 68 : Spectre RMN ^1H de la phase liquide de la réaction modèle chauffée pendant 40 minutes à 150°C

Grâce aux intégrales des différents signaux, le Tableau 15 a pu être établi. Pour le 5-HMF, nous considérerons l'intégration du singulet correspondant au proton aldéhyde à δ 9,36 ppm ; pour le D-glucose l'intégration des deux doublets correspondants au proton anomère de l'α-D-glucose et du β-D-glucose à δ 5,15 et 4,56 ppm, respectivement ; et pour l'acide lévulinique l'intégration du triplet correspondant aux deux protons du CH_2 le plus déblindé à δ 2,80 ppm. L'intégration du massif compris entre δ 3,00 et 4,00 ppm, correspond aux protons pyranosiques de l' α-D-glucose, du β-D-glucose et des WSO. Par différence, il sera donc facile de déterminer l'intégration des protons pyranosiques appartenant aux WSO.

	CH_3CN (δ 2,06 ppm)	5-HMF (δ 9,36 ppm)	α et β-D-glucose (δ 5,15 et 4,56 ppm)	Massif (α+β-D-glucose + WSO) (δ 4,00-3,00 ppm)	AL (δ 2.80 ppm)
∫	78,00	61,33	33,86 + 57,62	864,81	9,25
n (µmoles)	26,00	61,33	91,48	/	4,62
m (mg)	17,77	7,73	16,48	/	0,53

Tableau 15 : Analyse RMN ^1H de 16 mg de phase liquide.

A partir de ce tableau, nous pouvons d'ores et déjà en déduire que dans 45 mg de la phase liquide, il y a :

- **7,73 mg** de 5-HMF
- **16,48 mg** d' α et β-D-glucose
- **0,53 mg** d'acide lévulinique

Egalement en réalisant le calcul ci-dessous il nous est possible de déterminer la quantité de WSO contenue dans cette phase liquide :

Soit $\int \text{massif}$, l'aire du massif lu sur le spectre, alors :

$$\int \text{massif} = \int \text{WSO} + \int \text{Glucose}$$

$$\int \text{WSO} = \int \text{massif} - \int \text{Glucose}$$

A.N :

- $\int \text{massif}$ = (33,86*6) + (57,62*6) = **548,88 µmoles** de H
- $\text{d'où } \int \text{WSO} = 864.81 - 548,88$ = **315.93 µmoles** de H

Si nous considérons qu'une unité monomérique de glucose contient 6 protons pyranosiques et a une masse molaire de 162 $g.mol^{-1}$ alors nous pouvons accéder à la quantité de matière et à la masse de WSO contenues dans notre échantillon en réalisant le calcul ci-dessous :

- 315.93÷6 = 52.65 µmoles, soit (52.65×162)*1000 = **8,53 mg** de WSO

Cette quantité de WSO a été déterminée en supposant que la structure des WSO est celle que nous avons déterminée dans le chapitre I. Cette dernière est, dans le cas où la liaison osidique est de type 1-4, rappelée ci-dessous :

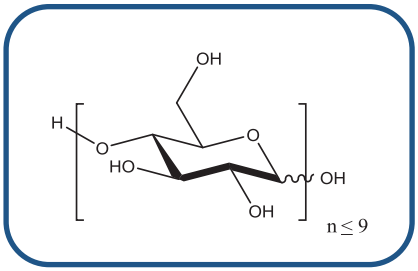


Figure 69 : Rappel de la structure des WSO

Enfin, en considérant les résultats du Tableau 15 et le fait que les acides lévulinique et formique se forment, comme nous l'avons montré dans le chapitre III, en proportions stœchiométriques, nous avons pu accéder à la quantité d'acide formique contenue dans cette phase liquide :

- **0,21 mg** d'acide formique

Finalement, nous avons donc pu en déduire que ces 45 mg de la phase liquide contiennent :

- **7,73 mg** de 5-HMF
- **16,48 mg** d' α et β-D-glucose
- **8,53 mg** de WSO
- **0,53 mg** d'acide lévulinique
- **0,21 mg** d'acide formique

Soit, **33,48 mg.**

Il manque donc **11,52** mg au bilan de masse. Or, nous avons montré, lors de la réalisation du bilan de masse sur l'étude cinétique en tube scellé avec 19% molaire de $(NH_4)_2SO_4$, que cette perte est non seulement attribuable à la présence, dans la phase liquide, de $(NH_4)_2SO_4$ résiduelle ainsi que de NH_4HSO_4 mais également à la formation d'eau, puis à l'élimination de cette dernière lors de l'étape de lyophilisation (cf chapitre III).

Par la suite, pour connaître la quantité totale des composés hydrosolubles présents dans les 2900 mg de phase liquide, il est nécessaire dans un premier temps de déterminer le pourcentage de chacun de ces constituants dans les 45 mg de phase liquide. Pour cela, il s'agit de diviser les quantités déterminées ci-dessus par la quantité totale de phase liquide analysée, soit 45 mg. Puis, de multiplier chacun de ces pourcentages par la masse totale de phase liquide pesée après mise en œuvre de notre protocole de traitement, soit 2900 mg. Une fois cela effectué, il faut, pour accéder à la fraction massique normalisée, diviser chacune de ces masses déterminées par la masse de D-glucose initialement introduite, soit 4000 mg (cf résultats annexe 2).

B. Etude cinétique menée en autoclave

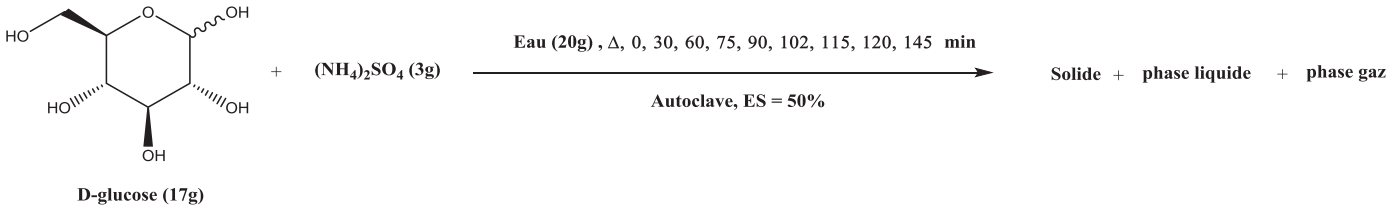


Schéma 88 : Réaction mise en œuvre en autoclave

Dans une cuve en verre, 17 g de D-glucose (180,15 g/mol, 38,86 mmoles), 3 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 22,70 mmoles) et 20 g d'eau de ville sont introduits. La cuve est alors obturée temporairement à l'aide d'un film et est chauffée au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis cette dernière est introduite dans un autoclave de 200 cm^3 (le volume total est alors de 120 cm^3) sur lequel est monté un manomètre permettant de contrôler la pression et un dispositif permettant d'insérer une sonde de température à l'intérieur du mix. Après fermeture de ce dernier, une sonde est alors insérée dans ce dispositif et l'autoclave est chauffé pendant 0, 30, 60, 75, 90, 102, 120 et 145 minutes à l'aide d'un système générateur/résistance. La pression et la température maximales sont notées puis l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau / glace pendant 30 minutes. La pression, après refroidissement, est notée et l'autoclave est doucement ouvert. La cuve en verre est alors récupérée et le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27. La quantification par RMN ^1H pour ces réactions s'effectue de façon analogue à celle décrite, ci-dessus, pour l'étude cinétique en tube scellé (cf résultats annexe 3).

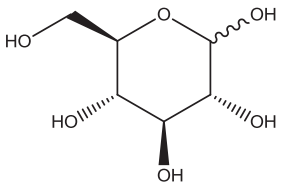
IV. Rôle des WSO et du 5-HMF et étude sur le pH

A. Réactivité des WSO

1. Synthèse et purification des WSO

a) **Synthèse**

La synthèse des WSO s'effectue à partir du chauffage, en tube scellé, à 150°C et pendant 60 minutes d'une solution aqueuse (ES = 50%) de 4 g D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles) et de 0,7 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 5,30 mmoles) comme le montre le schéma ci-dessous :



D-glucose (4g) + $(NH_4)_2SO_4$ (0,7g) —Eau (4,7g), 150 °C, Tube scellé, ES = 50%→ Solide + phase liquide

Schéma 89 : Mise en oeuvre de la réaction permettant l'obtention des WSO

La mise en œuvre de cette synthèse s'effectue donc de manière analogue à celle présentée lors de la description du mode opératoire permettant l'obtention du solide en tube scellé. Il est toutefois à noter que le temps de réaction sera différent puisqu'il est, ici de 60 minutes.

b) Purification des WSO

1,550 g de composés hydrosolubles sont dissous dans 20 mL d'eau distillée. Puis, 4 extractions successives de 20 mL chacune à l'acétate d'éthyle sont effectuées permettant l'obtention d'une phase organique (contenant le 5-HMF) et d'une phase aqueuse (contenant les WSO, le $(NH_4)_2SO_4$ et le D-glucose). Ces deux dernières sont mises à sec sous vide (température du bain = 40°C) puis sont pesées. 1,450 g de composés hydrosolubles sont pesés et repris dans 20 mL d'eau distillée. 15 g de Célite 545 sont alors introduits dans cette phase aqueuse. Après évaporation de l'eau (température du bain = 40°C, pression = 50 mBar), le solide obtenu est gratté puis déposé dans une cartouche. Ensuite, ce dernier est tassé et le vide de la cartouche est rempli avec de la Célite 545. La colonne est ensuite conditionnée avec le premier éluant composé d'un mix CH_3CN / Eau (85 :15). Pour cela, l'équivalent de 3 fois le volume mort (3*150 mL) est injecté dans la colonne chromatographique. Puis, l'ensemble cartouche + dépôt solide est raccordé à l'arrivée de l'éluant de la pompe permettant au D-glucose d'être élué (sous un débit de 20 mL/min). Ensuite l'utilisation d'un deuxième éluant constitué de 100 % d'eau (sous le même débit que pour le premier éluant) permet de décrocher les WSO et le $(NH_4)_2SO_4$. Une fois récupéré, l'échantillon est lyophilisé durant toute la nuit. Finalement, 250 mg (rendement massique de 16%) ont ainsi pu être isolés. (Figure 70).

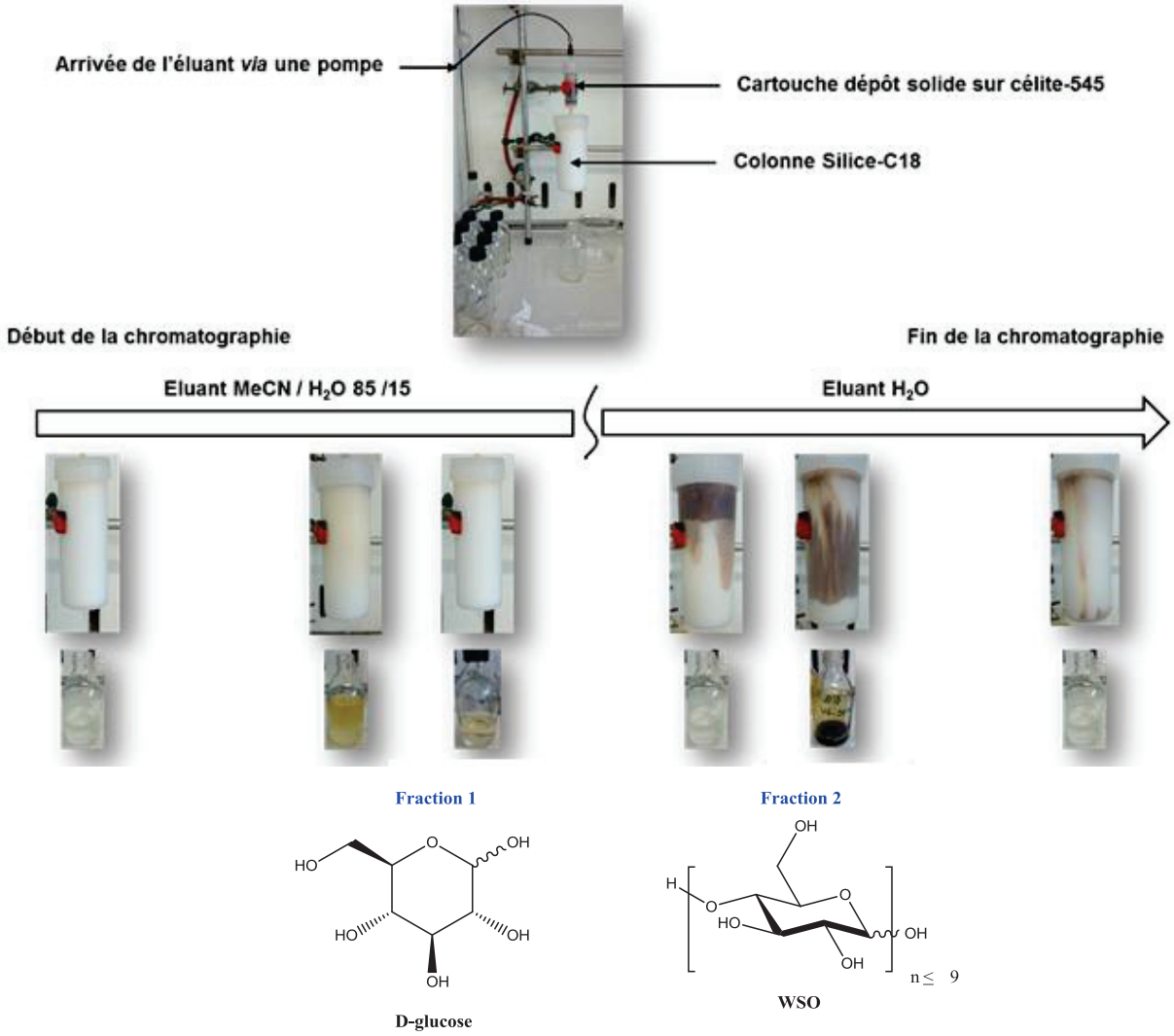


Figure 70 : Purification des WSO par chromatographie sur gel de silice C18.

2. Rôle des WSO

a) Synthèse à partir des WSO ou de la cellobiose

La synthèse s'effectue à partir du chauffage, en tube scellé, à 150°C et pendant 80 ou 180 minutes d'une solution aqueuse (ES = 50%) de 1 g de WSO ou de cellobiose et de 0,175 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 1,33 mmoles) comme le montre le schéma ci-dessous :

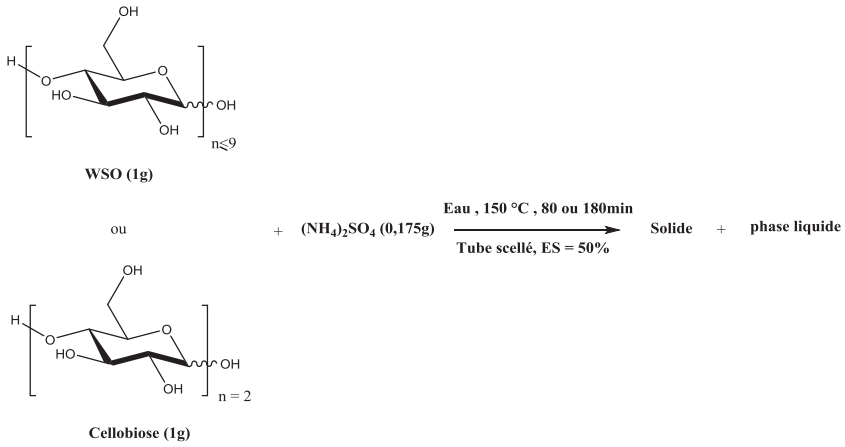


Schéma 90 : Mise en oeuvre de la réaction permettant la détermination du rôle des WSO

La mise en œuvre de cette synthèse s'effectue donc de manière analogue à celle présentée lors de la description de la synthèse du solide obtenu en tube scellé et à partir de D-glucose. Il est toutefois à noter d'une part que le substrat n'est pas le même puisque le D-glucose est, cette fois, substitué soit par les WSO, soit par la cellobiose (selon la réaction mise en oeuvre) et, d'autre part, que la cellobiose est relativement difficile à solubiliser dans l'eau.

B. Rôle du 5-HMF

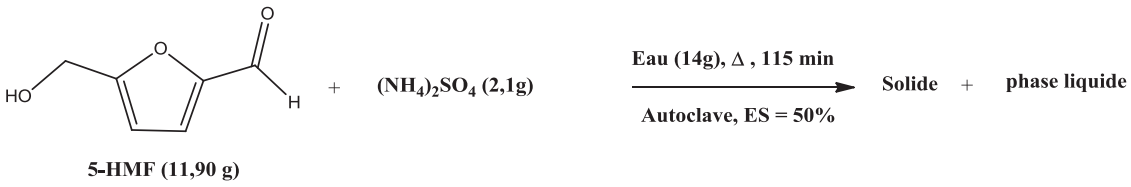


Schéma 91 : Mise en oeuvre de la réaction permettant la synthèse du solide issu du 5-HMF

Dans une cuve en verre, 11,90 g de 5-HMF (126,11 g/mol, 94,36 mmoles), 2,1 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 15,89 mmoles) et 14 g d'eau de ville sont introduits. La cuve est alors obturée temporairement à l'aide d'un film et est chauffée au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis cette dernière est introduite dans un autoclave de 200 cm^3 (le volume total est alors de 120 cm^3) sur lequel est monté un manomètre permettant de contrôler la pression et un dispositif permettant d'insérer une sonde de température à l'intérieur du mix. Après fermeture de ce dernier, une sonde est alors insérée dans ce dispositif et l'autoclave est chauffé pendant 115 minutes à l'aide d'un système générateur/résistance. La pression et la température maximales sont notées puis l'autoclave est refroidi dans un bain d'eau / glace pendant 30 minutes.

La pression, après refroidissement, est notée et l'autoclave est doucement ouvert. La cuve en verre est alors récupérée et le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27.

C. Etude sur le pH

4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,7 g de sulfate d'ammonium (132.14 g/mol, 5,30 mmoles) et 4,7 g d'eau de ville sont introduits dans un bécher contenant un barreau aimanté. Le bécher est ensuite fermé à l'aide d'un film type « parafilm » et la solution est chauffée au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du système. Le film est retiré puis la solution est agitée. Une sonde pH-métrique (fraichement étalonné à l'aide d'une solution tampon pH 1) est alors plongée dans le milieu réactionnel afin de lire le pH de la solution continuellement puis de l'hydrogénosulfate de sodium est ajouté progressivement jusqu'à obtention du pH désiré. La masse de $NaHSO_4$ introduite est alors soigneusement notée (Figure 71).

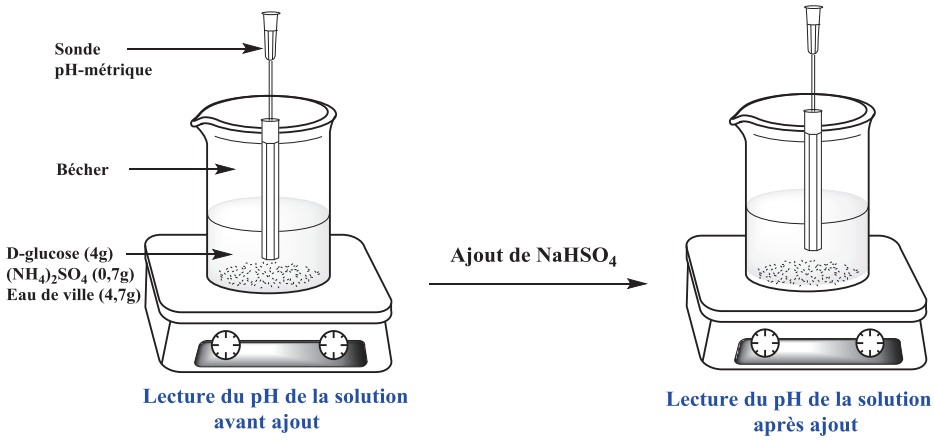


Figure 71 : Montage permettant la détermination de la quantité de $NaHSO_4$ nécessaire à l'abaissement du pH de la phase liquide

V. Rôle du pH, de l'amine et influence de la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite sur la formation du solide

A. Rôle du pH sur la formation du solide

1. Etude cinétique en tube scellé avec NH_4OAc

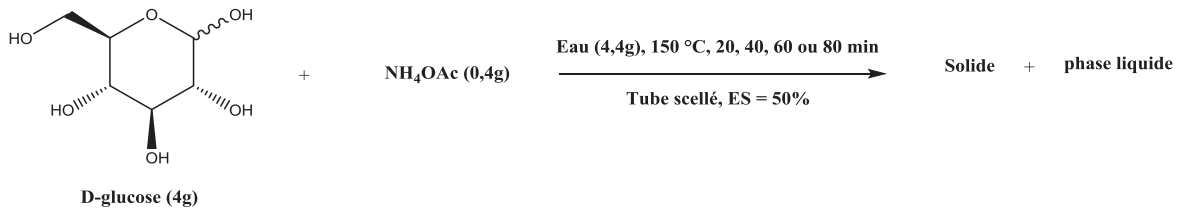


Schéma 92 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec NH_4OAc

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,40 g d'acétate d'ammonium (77,08 g/mole, 5,20 mmoles) et 4,40 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 92). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 0, 20, 40, 60 ou 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27 . La quantification par RMN ^1H pour ces réactions s'effectue de façon analogue à celle décrite pour l'étude cinétique mise en œuvre avec $(NH_4)_2SO_4$ en tube scellé (cf résultats annexe 10).

2. Confirmation avec $NH_4H_2PO_4$

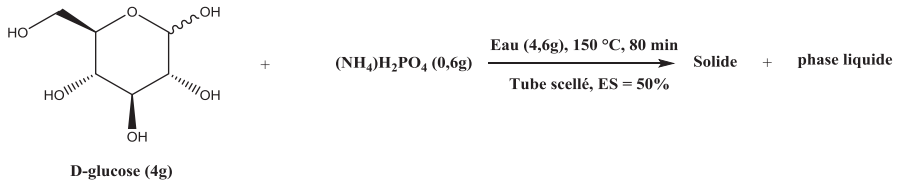


Schéma 93 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec $(NH_4)H_2PO_4$

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,6 g de phosphate d'ammonium monobasique (115,02 g/mole, 5,20 mmoles) et 4,6 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 93). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 80 minutes. Après refroidissement dans un bain d'eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27.

3. Influence du pH sur la rupture de la liaison osidique

a) Avec H_3PO_4 seul

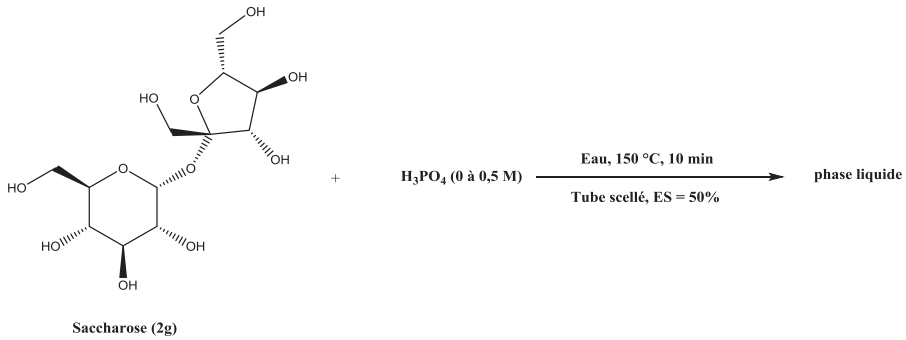


Schéma 94 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec H_3PO_4

Dans 4 tubes scellés, 2 g de saccharose (342,29 g/mol, 5,84 mmoles) sont introduits. Puis, 0 ; 0,010 ; 0,021 ou 0,112 g d'acide phosphorique (97,99 g/mole, 0 ; 0,13 ; 0,26 ou 1,27 mmoles) et 2 ; 2,05 ; 2,15 ou 2,3 g d'eau de ville sont ajoutés (Schéma 94). Les tubes sont alors fermés puis chauffés au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation des milieux réactionnels. Les pH des solutions aqueuses sont mesurés puis les tubes sont plongés dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Les milieux réactionnels sont alors agités à cette température pendant 10 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 5 minutes, les phases liquides sont récupérées puis les pH sont soigneusement notés. La quantification par RMN ^{1}H de ces dernières s'effectue de façon analogue à celle décrite pour l'étude cinétique mise en œuvre avec $(NH_4)_2SO_4$ en tube scellé.

b) Avec HMDA + H_3PO_4

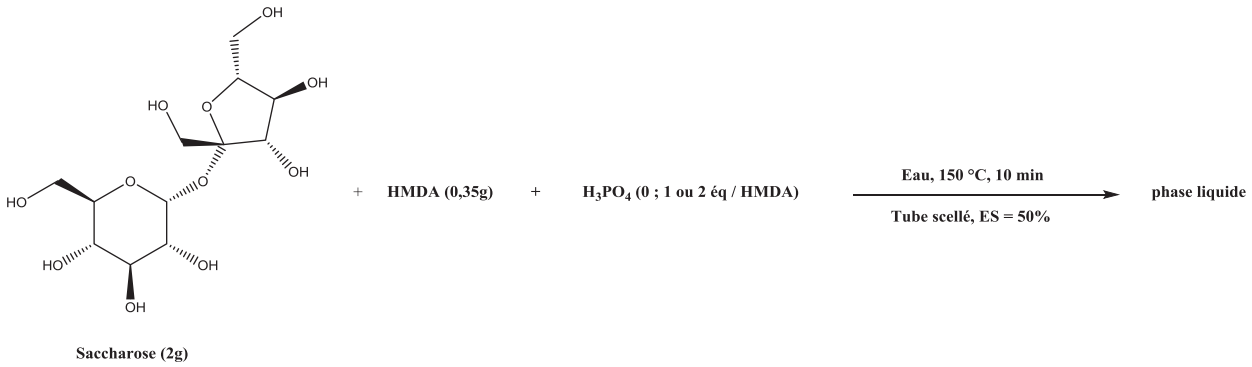


Schéma 95 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec HMDA et H_3PO_4

0,35 g de HMDA (116,20 g/mol, 3,03 mmoles) et 0 ; 0,30 ou 0,60 g d'acide phosphorique (97,99 g/mole, 0 ; 3,03 ou 6,06 mmoles) sont introduits dans 3 tubes scellés. 2,35 ; 2,65 ou 2,95 g d'eau de ville sont alors ajoutés. Les tubes sont alors fermés puis chauffés au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation des milieux réactionnels. 2 g de saccharose (342,29 g/mol, 5,84 mmoles) sont alors ajoutés (Schéma 95) et le milieu réactionnel est de nouveau agité. Le pH des solutions aqueuses est mesuré puis les tubes sont plongés dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Les milieux réactionnels sont alors agités à cette température pendant 10 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 5 minutes, les phases liquides sont récupérées puis les pH sont soigneusement notés. La quantification par RMN ^{1}H de ces dernières s'effectue de façon analogue à celle décrite pour l'étude cinétique mise en œuvre avec $(NH_4)_2SO_4$ en tube scellé.

c) Confirmation l'influence du pH sur le rendement de solide

Les 3 solutions citées ci-dessus sont de nouveaux préparées dans des tubes scellées. Puis, deux autres solutions sont préparées. La première est préparée en ajoutant, dans un tube scellé, 2 g de saccharose (342.29 g/mol, 5,84 mmoles), 0.35 g de sulfate d'ammonium (132.14 g/mol, 2.66 mmoles), 1.31 g d'additif DA à 45% et 2,22 g d'eau de ville tandis que la deuxième est préparée en introduisant, toujours dans un tube scellé, 2 g de saccharose (342.29 g/mol, 5,84 mmoles), 0.35 g de sulfate d'ammonium (132.14 g/mol, 2.66 mmoles) et 2,35 g d'eau de ville. Ces deux tubes sont alors fermés puis chauffés au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation des systèmes. Le pH de ces 5 solutions est mesuré puis les tubes sont plongés dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Les milieux réactionnels sont alors agités à cette température pendant 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, les mix sont traités comme indiqué sur la Figure 27.

B. Rôle de l'amine sur la formation du solide

1. Etude cinétique en tube scellé avec H_2SO_4

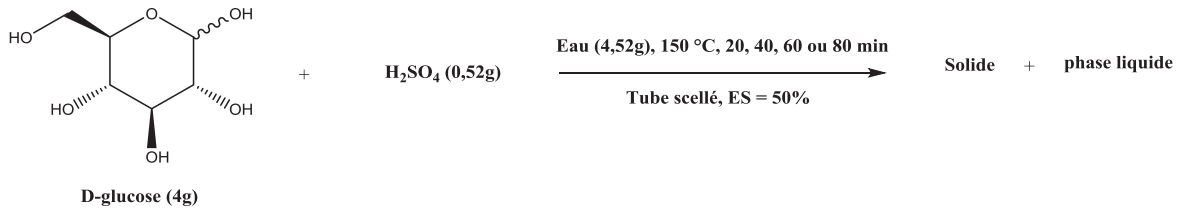
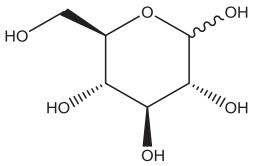


Schéma 96 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec H_2SO_4

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,52 g d'acide sulfurique à 95-97% (98,08 g/mole, 5,20 mmoles) et 4,52 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 92). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 0, 20, 40, 60 ou 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27 . La quantification par RMN ^1H pour ces réactions s'effectue de façon analogue à celle décrite pour l'étude cinétique mise en œuvre avec $(NH_4)_2SO_4$ en tube scellé (cf résultats annexe 11).

2. Confirmation avec $Al_2(SO_4)_3$



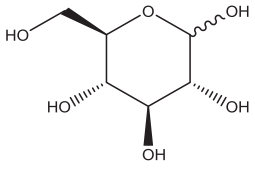
D-glucose (4g)

+ $Al_2(SO_4)_3$ (1,78 g) —Eau (5,78g), 150 °C, 80 min / Tube scellé, ES = 50%→ Solide + phase liquide

Schéma 97 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec $Al_2(SO_4)_3$

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 1,78 g de sulfate d'aluminium (342.15 g/mole, 5,20 mmoles) et 5,78 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 93). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27 .

3. Confirmation du rôle des ions ammonium avec une amine organique



D-glucose (2g)

+ Amine organique (x_n = 19%) + H_3PO_4 (1 ou 2 éq selon l'amine) —Eau, 150 °C, 80 min / Tube scellé, ES = 50%→ solide + phase liquide

Schéma 98 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec une amine organique et du H_3PO_4

Les solutions décrites ci-dessous sont préparées en tube scellé. La première est préparée en ajoutant, 0,30 g de HMDA (116,20 g/mol, 2,60 mmoles), 0,51 g d'acide phosphorique (97,99 g/mole, 5,20 mmoles) et 2,81 g d'eau de ville. Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. 2 g de D-glucose (180,15 g/mol, 11,10 mmoles) sont alors ajoutés (Schéma 98) et le milieu réactionnel est de nouveau agité. Le pH de la solution aqueuse est mesuré. La deuxième est préparée en ajoutant, 0,26 g d'hexylamine (101,19 g/mol, 2,60 mmoles), 0,25 g d'acide phosphorique (97,99 g/mole, 2,60 mmoles) et 2,51 g d'eau de ville. Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel.

2 g de D-glucose (180,15 g/mol, 11,10 mmoles) sont alors ajoutés (Schéma 98) et le milieu réactionnel est de nouveau agité. Le pH de la solution aqueuse est mesuré. La troisième solution est préparée en ajoutant, 0,19 g de *N*-diéthylamine (73,14 g/mol, 2,60 mmoles), 0,25 g d'acide phosphorique (97,99 g/mole, 2,60 mmoles) et 2,44 g d'eau de ville. Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. 2 g de D-glucose (180,15 g/mol, 11,10 mmoles) sont alors ajoutés (Schéma 98) et le milieu réactionnel est de nouveau agité. Le pH de la solution aqueuse est mesuré et enfin, la dernière est préparée en ajoutant 0,26 g de *N,N*-triéthylamine (101,19 g/mol, 2,60 mmoles), 0,25 g d'acide phosphorique (97,99 g/mole, 2,60 mmoles) et 2,51 g d'eau de ville. Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. 2 g de D-glucose (180,15 g/mol, 11,10 mmoles) sont alors ajoutés (Schéma 98) et le milieu réactionnel est de nouveau agité. Le pH de la solution aqueuse est mesuré. Ces 4 tubes sont alors plongés dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C et agités à cette température pendant 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, les mix sont traités comme indiqué sur la Figure 27.

C. Influence de la quantité de $(NH_4)_2SO_4$ initialement introduite

1. Etude cinétique en tube scellé avec 9,5% et 38% molaire de $(NH_4)_2SO_4$

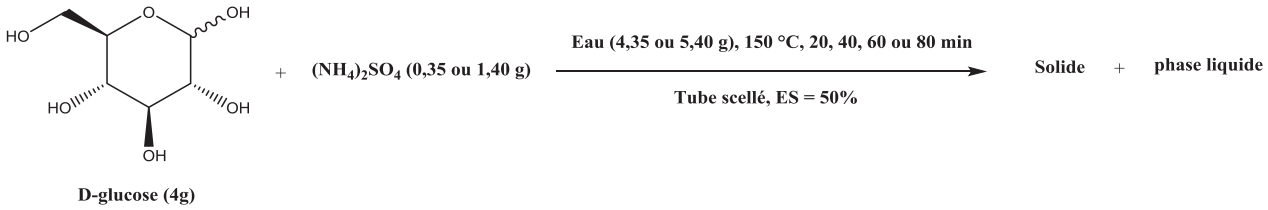


Schéma 99 : Réaction mise en œuvre en tube scellé avec 9,5 et 38% molaire de $(NH_4)_2SO_4$

Dans un tube scellé, 4 g de D-glucose (180,15 g/mol, 22,20 mmoles), 0,35 ou 1,40 g de sulfate d'ammonium (132,14 g/mole, 2,65 ou 10,60 mmoles) et 4,35 ou 5,40 g d'eau de ville sont introduits (Schéma 96). Le tube est alors fermé puis chauffé au décapeur thermique jusqu'à homogénéisation du milieu réactionnel. Le pH de la solution aqueuse est mesuré puis le tube est plongé dans un bain d'huile préalablement chauffé à 150°C. Le milieu réactionnel est alors agité à cette température pendant 0, 20, 40, 60 ou 80 minutes. Après refroidissement dans un bain de eau / glace pendant 30 minutes, le mix est traité comme indiqué sur la Figure 27 . La quantification par RMN ^1H pour ces réactions s'effectue de façon analogue à celle décrite pour l'étude cinétique mise en œuvre avec $(NH_4)_2SO_4$ en tube scellé (cf résultats annexes 12 et 13).

Références bibliographiques

(1) Collins, P.; Ferrier, R.; *Monosaccharides, their chemistry and their roles in natural product* ; **1995** ; Wiley and Sons : New-York ; p. 574.

(2) Lichtenhaler, F. W.; *Carbohydrates as organic raw materials* ; **1991** ; Wiley and Sons : New-York ; p. 374

(3) Chheda, J. N.; Roman-Leshkov, Y.; Dumesic, J. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 342–350.

(4) Hayes, D. J.; Fitzpatrick, S.; Hayes, M. H. B.; Ross, J. R. H. *Biorefineries - Ind. Process. Prod.* **2006**, 139–164.

(5) Singh, A. V.; Nath, L. K.; Singh, A. *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.* **2010**, *9*, 1214–1221.

(6) Mojović, L.; Pejin, D.; Grujić, O.; Markov, S.; Pejin, J.; Rakin, M.; Vukašinović, M.; Nikolić, S.; Savić, D. *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* **2009**, *15*, 211–226.

(7) Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuenscwander, G. G.; Fitzpatrick, S. W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L. *Resour. Conserv. Recycl.* **2000**, *28*, 227–239.

(8) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 339–349.

(9) Chung, H.; Washburn, N. R. *Green Mater.* **2012**, *1*, 137–160.

(10) Zakzeski, J.; Bruijnincx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.

(11) Farrán, A.; Cai, C.; Sandoval, M.; Xu, Y.; Liu, J.; Hernáiz, M. J.; Linhardt, R. J. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6811–6853.

(12) Chen, H.-G.; Zhang, Y.-H. P. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *47*, 117–132.

(13) Dee, S. J.; Bell, A. T. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 1166–1173.

(14) Thoen, J.; Busch, R.; *Part II Biobased Industrial Product , Materials and Consumer Products Industrial Chemicals from Biomass – Industrial Concepts*; **2006**; edité par Kamm,B.; Gruber, P.G.; Kamm, M.; p. 346 - 365.

(15) Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. *Green Chem.* **2011**, *13*, 754–793.

(16) Galletti Raspolli, A. M.; Antonetti, C.; De Luise, V.; Licursi, D.; Nassi, N.; Di Nasso, N. *BioResources* **2012**, *7*, 1824–1835.

(17) Dull, G. *chem.zig.* **1895**, 216.

(18) Hu, S.; Zhang, Z.; Zhou, Y.; Song, J.; Fan, H.; Han, B. *Green Chem.* **2009**, *11*, 873–877.

(19) Chan, J. Y. G.; Zhang, Y. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 731–734.

(20) Moreau, C.; Durand, R.; Razigade, S.; Duhamet, J.; Faugeras, P.; Rivalier, P.; Ros, P.; Avignon, G. *Appl. Catal.; A* **1996**, *145*, 211–224.

(21) Podesta, F.; Fajardo, V.; Freyer, A. J.; Shamma, M. *Arch. Pharm.* **1988**, *321*, 949–949.

(22) Martins, S. I. F. S.; Jongen, W. M. F.; van Boekel, M. A. J. S. *Trends Food Sci. Technol.* **2001**, *11*, 364–373.

(23) van Putten, R. J.; van Der Waal, J. C.; de Jong, E.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Vries, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499–1597.

(24) Casanova, O.; Iborra, S.; Corma, A. *ChemSusChem* **2009**, *2*, 1138–1144.

(25) Saha, B.; Gupta, D.; Abu-Omar, M. M.; Modak, A.; Bhaumik, A. *J. Catal.* **2013**, *299*, 316–320.

(26) Rass, H. A.; Essayem, N. : Besson, M. *ChemSusChem* **2015**, 8, 1206–1217.

(27) Zhang, Z. ; Deng, K. ACS Catal. **2015**, *5*, 6529-6544.

(28) Saha, B.; Abu-Omar, M. M. *Green Chem.* **2014**, *16*, 24–38.

(29) Wang, T.; Nolte, M. W.; Shanks, B. H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 548–572.

(30) Alamillo, R.; Tucker, M.; Chia, M.; Pagán-Torres, Y.; Dumesic, J. *Green Chem.* **2012**, *14* , 1413–1419.

(31) Cottier, L.; Descotes, G.; Soro, Y. *Synth. Commun.* **2003**, *33*, 4285–4295.

(32) Thananatthanachon, T.; Rauchfuss, T. B. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 6616–6618.

(33) Chatterjee, M.; Ishizaka, T.; Kawanami, H. *Green Chem.* **2014**, *16*, 4734–4739.

(34) Román-Leshkov, Y.; Barrett, C. J.; Liu, Z. Y.; Dumesic, J. A. *Nature* **2007**, *447*, 982–985.

(35) Kojiri, K.; Kondo, H.; Arakawa, H.; Ohkubo, M. H. S. **2004**, Patent US 6703373 B1

(36) Fumagalli, T.; Sello, G.; Orsini, F. *Synth. Commun.* **2009**, *39*, 2178–2195.

(37) Cottier, L.; Descotes, G.; Soro, Y. *J. Carbohydr. Chem.* **2005**, *24*, 55–71.

(38) Quiroz-Florentino, H.; Aguilar, R.; Santoyo, B. M.; Díaz, F.; Tamariz, J. *Synthesis* **2008**, 1023–1028.

(39) Hanefeld, N.; Schlitzer, M.; Debski, N.; Euler, H. *J. Heterocycl. Chem.* **1996**, *33*, 1143-1146.

(40) Sanda, K.; Rigal, L.; Gaset, A. *Carbohydr. Res.* **1989**, *187*, 15–23.

(41) Sanda, K.; Rigal, L.; Delmas, M.; Gaset, A. *Synthesis.* **1992**, 541–542.

(42) Timko, J. M.; Cram, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7159–7160.

(43) Chundury, D.; Szmant, H. H. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 158–163.

(44) Lewis, T. A.; Bayless, L.; Eckman, J. B.; Ellis, J. L.; Grewal, G.; Libertine, L.; Nicolas, J, M.; Scannell, R. T.; Wels, B. F.; Wenberg, K.; Wypij, D. M. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 2265–2268.

(45) Patil, S. K. R.; Lund, C. R. F. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 4745–4755.

(46) Girisuta, B.; Janssen, L. P. B. M.; Heeres, H. J. *Green Chem.* **2006**, *8*, 701–709.

(47) Horvat, J.; Klaic, B.; Metelko, B.; Šunjić, V. *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2111–2114.

(48) Patil, S. K. R.; Heltzel, J.; Lund, C. R. F. *Energy Fuels* **2012**, *26*, 5281–5293.

(49) Tsilomelekis, G.; Orella, M. J.; Lin, Z.; Cheng, Z.; Zheng, W.; Nikolakis, V.; Vlachos, D. G. *Green Chem.* **2016**, *18*, 1893-1993.

(50) van Zandvoort, I.; Koers, E. J.; Weingarth, M.; Bruijnincx, P. C. A.; Baldus, M.; Weckhuysen, B. M. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4383–4392.

(51) Teong, S. P.; Yi, G.; Zhang, Y. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2015–2026.

(52) Hodge, J. E. *J. Agric. Food Chem.* **1953**, *1*, 928–943.

(53) Yaylayan, A.V.; Despointes-Huyghues, A. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1994,** *34*, 321-369 .

(54) Herzfeld, J.; Rand, D.; Matsuki, Y.; Daviso, E.; Mak-Jurkauskas, M.; Mamajanov, I. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 5741–5745.

(55) Freiherr von Grote, A.; Tollens, B. *Ann. der Chemie* **1874**, *17*, 181–204.

(56) Hoang, T. M. C.; van Eck, E. R. H.; Bula, W. P.; Gardeniers, J. G. E.; Lefferts, L.; Seshan, K. *Green Chem.* **2015**, *17*, 959–972.

(57) Yan, L.; Laskar, D. D.; Lee, S.-J.; Yang, B. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24090–24098.

(58) Qian, X. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 218–226.

(59) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith, R. L. J. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2244–2249.

(60) De, S.; Dutta, S.; Saha, B. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2859–2868.

(61) de Souza, R. L.; Yu, H.; Rataboul, F.; Essayem, N. *Challenges* **2012**, *3*, 212–232.

(62) Tuercke, T.; Panic, S.; Loebbecke, S. *Chem. Eng. Technol.* **2009**, *32*, 1815–1822.

(63) Kuster, B. F. M.; Temmink, H. M. G. *Carbohydr. Res.* **1977**, *54*, 185–191.

(64) Asghari, F. S.; Yoshida, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2163–2173.

(65) Fachri, B.A.; Abdilla, R.M.; van de Bovenkamp, H.H.; Rasrendra, C.B.; Heeres, H. J. *ACS Sustainable. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 3024-3034

(66) Shen, J.; Wyman, C. E. *AIChE J.* **2012**, *58*, 236–246.

(67) van Dam, H. E.; Kieboom, A. P. G.; van Bekkum, H. *Starch/stärk* **1986**, *38*, 95–101.

(68) Fu, J.; Yang, F.; Mo, J.; Zhuang, J.; Lu, X. *Bioresources* **2015**, *10*, 1346–1356.

(69) Yang, F.; Fu, J.; Mo, J.; Lu, X. *Energy Fuels* **2013**, *27*, 6973–6978.

(70) Dallas Swift, T.; Nguyen, H.; Anderko, A.; Nikolakis, V.; Vlachos, D. G. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4725–4735.

(71) Zhang, X.; Hewetson, B. B.; Mosier, N. S. *Energy Fuels* **2015**, *29*, 2387–2393.

(72) Hansen, T. S.; Mielby, J.; Riisager, A. *Green Chem.* **2011**, *13*, 109–114.

(73) Li, J.; Ma, Y.; Wang, L.; Song, Z.; Li, H.; Wang, T.; Li, H. *Catalysts* **2016**, *6*, 1–12.

(74) Li, C.; Zhang, Z.; Zhao, Z. K. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5403–5405.

(75) Román-Leshkov, Y.; Chheda, J. N.; Dumesic, J. A. *Science* **2006**, *312*, 1933–1937.

(76) Shimizu, K-I.; Uozumi, R.; Satsuma, A. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1849–1853.

(77) Ohara, M.; Takagaki, A.; Nishimura, S.; Ebitani, K. *Appl. Catal.; A* **2010**, *383*, 149–155.

(78) Aellig, C.; Hermans, I. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1737–1742.

(79) Brown, D. W.; Floyd, A. J.; Kinsman, R. G.; Roshan-Ali, Y. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1982**, *32*, 920–924.

(80) Nakamura, Y.; Morikawa, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3705–3706.

(81) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith Jr., R. L. *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1771–1775.

(82) Qi, X.; Watanabe, M.; Aida, T. M.; Smith Jr., R. L. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 9234–9239.

(83) Bicker, M.; Kaiser, D.; Ott, L.; Vogel, H. *J. Supercrit. Fluids* **2005**, *36*, 118–126.

(84) Walden, P. *Bull. Acad. Imper. Sci.* **1914**, 8, 1800-1801.

(85) Welton, T. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083.

(86) Wilkes, J. S.; Zawortko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.

(87) Zhao, H.; Holladay, J. E.; Brown, H.; Zhang, Z. C. *Science* **2007**, *316*, 1597–1600.

(88) Lansalot-Matras, C.; Moreau, C. *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 517–520.

(89) Moreau, C.; Finiels, A.; Vanoye, L. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, *253*, 165–169.

(90) Zhang, Y.; Du, H.; Qian, X.; Chen, E. Y. X. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2410–2417.

(91) Ahlkvist, J. "Formic and Levulinic Acid from Cellulose via Heterogeneous Catalysis", thèse de doctorat en chimie à l'Université d'Uméa en Suède, **2014**, p. 66.

(92) Ledoux, A.; Sandjong Kuigwa, L.; Framery, E.; Andrioletti, B. *Green Chem.* **2015**, *17*, 3251–3254.

(93) Girisuta, B.; Dussan, K.; Haverty, D.; Leahy, J. J.; Hayes, M. H. B. *Chem. Eng. J.* **2013**, *217*, 61–70.

(94) Zhang, Z. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 156–171.

(95) Mascal, M.; Dutta, S. *Green Chem.* **2011**, *13*, 40–41.

(96) Christian Jr., R. V.; Brown, H. D.; Hixon, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1961–1963.

(97) Elliott, D. C.; Frye, J. G. **1999**, Patent US 5883266.

(98) van Zandvoort, I.; Wang, Y.; Rasrendra, C. B.; van Eck, E. R. H.; Bruijnincx, P. C. A.; Heeres, H. J.; Weckhuysen, B. M. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1745–1758.

(99) Rasmussen, H.; Sørensen, H. R.; Meyer, A. S. *Carbohydr. Res.* **2014**, *385*, 45–57.

(100) Jeong, J.; Antonyraj, C. A.; Shin, S.; Kim, S.; Kim, B.; Lee, K. Y.; Cho, J. K. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 1106–1111.

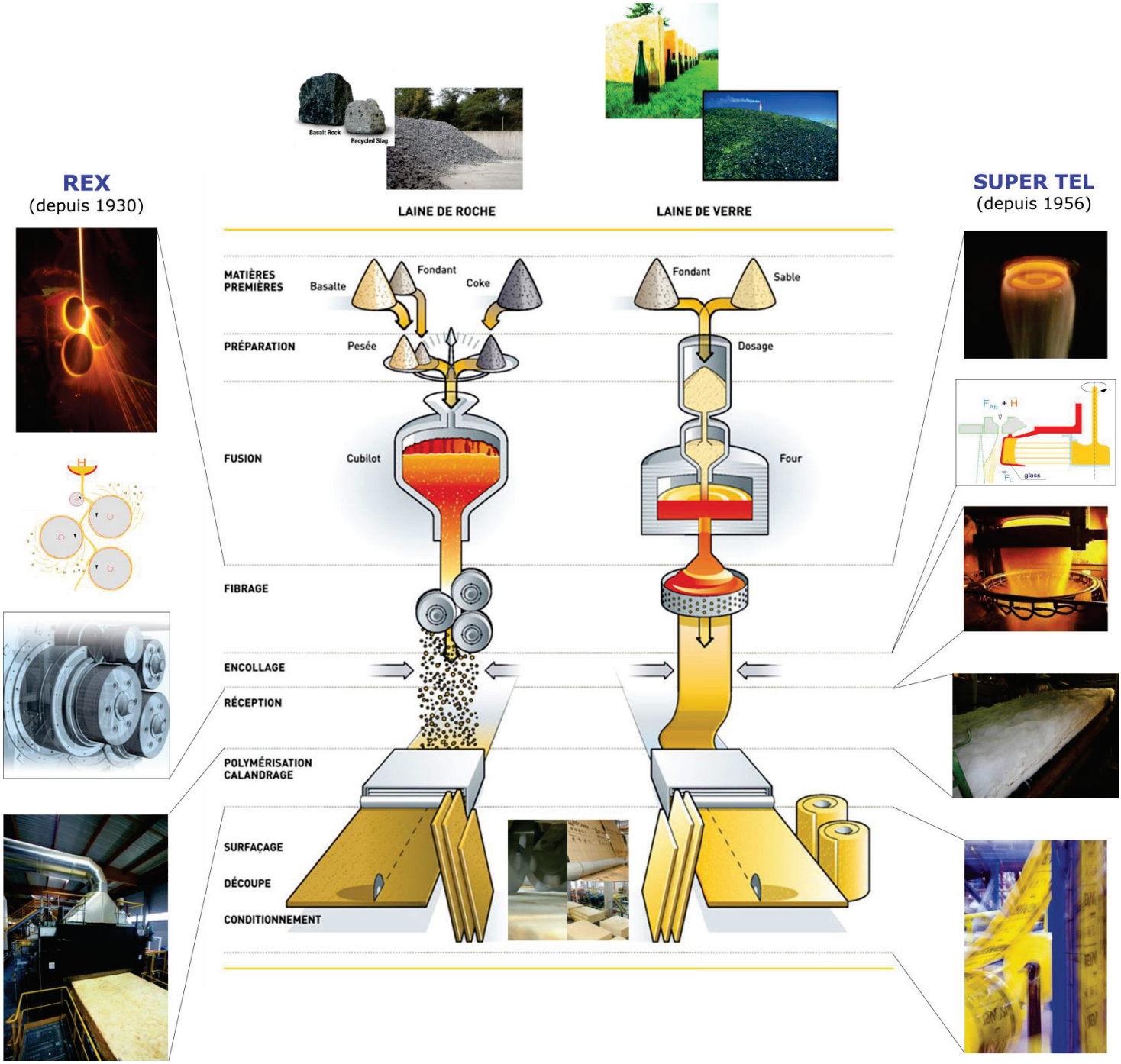
(101) Shi, N.; Liu, Q.; Zhang, Q.; Wang, T.; Ma, L. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1967-1974.

(102) Amarnath, V.; Amarnath, K.; Valentine, W. M.; Eng, M. A; Graham, D. G. *Chem. Res. Toxicol.* **1995**, *8*, 234–238.

(103) Wienen, W. J.; Shallenberger, R. S. *Food Chem.* **1988**, *29*, 51–55.

Annexes

Annexe 1 : Procédés de fabrication TEL et REX



Annexe 2 : Résultats de l'étude cinétique menée en tube scellé à 150°C avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15% ; x_n = 19%)

Temps (min)	pH_f	Nbre de phases	Phase solide						Phase liquide										
			m_s (g) (rdt massique)	Analyses élémentaires					m_{ws} (g)	RMN ^1H					Analyses élémentaires				
				%C	%H	%N	%S	%O*		m_{gluc} (g) (mmol)	m_{WSO} (g) (mmol)	m_{HMF} (g) (mmol)	m_{AL} (g) (mmol)	m_{AF}** (g) (mmol)	%C	%H	%N	%S	%O*
0	4,4	1 (L)	0 (0%)	/	/	/	/	/	4,70	4 22,20	0 n.d.	0 0	0 0	0 0	/	/	/	/	/
20	1,7	2 (S+L)	0,35 (9%)	55,24	5,03	4,33	0,10	35,30	3,83	1,95 10,84	0,72 n.d.	0,51 4,10	0 0	0 0	36,71	6,17	3,62	4,37	49,13
40	1,3	2 (S+L)	1,07 (26%)	56,83	4,65	4,09	0,00	34,43	2,90	1,07 5,96	0,54 n.d.	0,49 3,91	0,03 0,30	0,01 0,30	31,41	5,95	4,81	7,35	50,48
60	1,2	2 (S+L)	1,31 (32%)	58,20	4,73	4,25	0,17	32,65	2,56	0,96 5,33	0,48 n.d.	0,32 2,55	0,06 0,51	0,02 0,51	35,99	5,80	4,17	6,10	47,94
80	1,1	2 (S+L)	1,47 (37%)	59,02	4,70	4,08	0,00	32,20	2,03	0,93 5,18	0,20 n.d.	0,26 2,09	0,10 0,87	0,04 0,87	32,98	5,69	4,43	6,87	47.68

*= déterminée par différence

**= en considérant une formation équimolaire avec AL

n.d : non déterminable

Annexe 3 : Résultats de l'étude cinétique menée en autoclave avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 15% ; x_n = 19%)

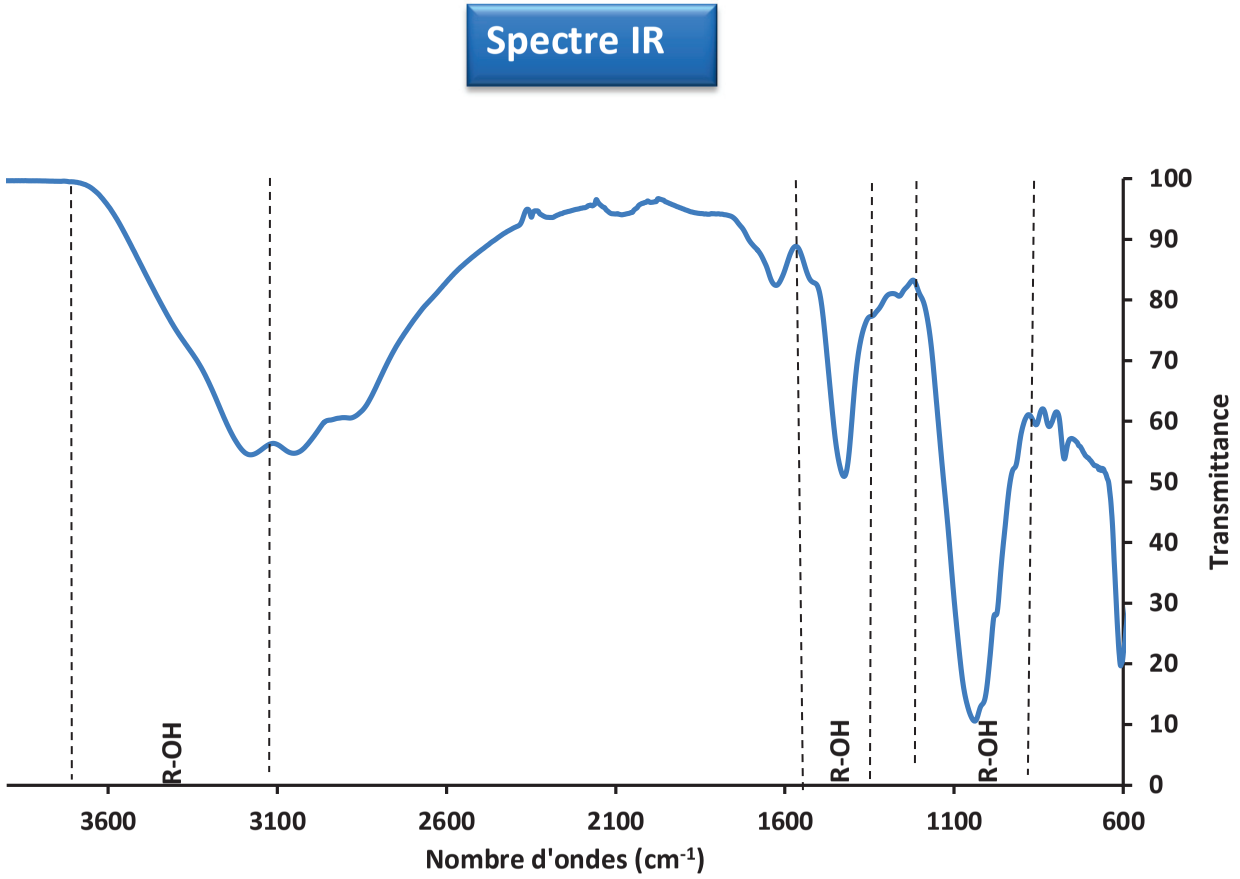
Temps (min)	Temp (°C)	pH_f	Nbre de phases	Phase gazeuse				Phase solide	Phase liquide					
				P_{max} (bar)	$P_{à25°C}$ (bar)	m_{CO2} (g)	m_{CO} (g)	m_s (g) (rdt massique)	m_{WS} (g)	RMN ^1H				
										m_{gluc} (g) (mmol)	m_{WSO} (g) (mmol)	m_{HMF} (g) (mmol)	m_{AL} (g) (mmol)	m_{AF}** (g) (mmol)
0	25	4,42	1 (L)	P_{atm}	P_{atm}	0	0	0 (0%)	20	17 94,36	0	0	0	0
30	74	4,37	1 (L)	1,5	P_{atm}	0	0	0 (0%)	19,8	16 88,81	0	Traces	0 0	0 0
60	119	4,34	2 (S+L)	3	P_{atm}	0	0	0,85 (5%)	18,2	10,81 60,00	2,91	1,27 10,07	0 0	0 0
75	133	1,42	2 (S+L)	5	P_{atm}	0	0	3,78 (22%)	15,1	7,09 39,35	2,71	2,26 17,92	0,15 1,29	0,06 1,29
90	147	n.d.	3 (S+L+ G)	8	2	0,43	0,27	12,06 (71%)	4,95	1,53 8,49	0,74	1,23 9,75	0,11 0,95	0,04 0,95
102	152	n.d.	3 (S+L+G)	9	2,5	0,53	0,34	11,65 (68%)	4,93	Traces 0,00	Traces 0,00	1,05 8,32	1,28 11,02	0,51 11,02
115	160	n.d.	3 (S+L+G)	10,5	3	0,64	0,41	11,92 (70%)	4,90	Traces 0,00	Traces 0,00	0,98 7,77	1,47 12,66	0,58 12,66
120	164	n.d.	3(S+L+G)	11,5	3,25	0,69	0,44	12,30 (72%)	4,60	Traces 0,00	Traces 0,00	Traces 0,00	1,84 15,85	0,73 15,85
145	171	n.d.	3(S+L+ G)	15	4,5	0,96	0,61	11,95 (70%)	4,46	Traces 0,00	Traces 0,00	Traces 0,00	1,78 15,33	0,70 15,33

*= déterminée par différence

**= en considérant une formation équimolaire avec AL

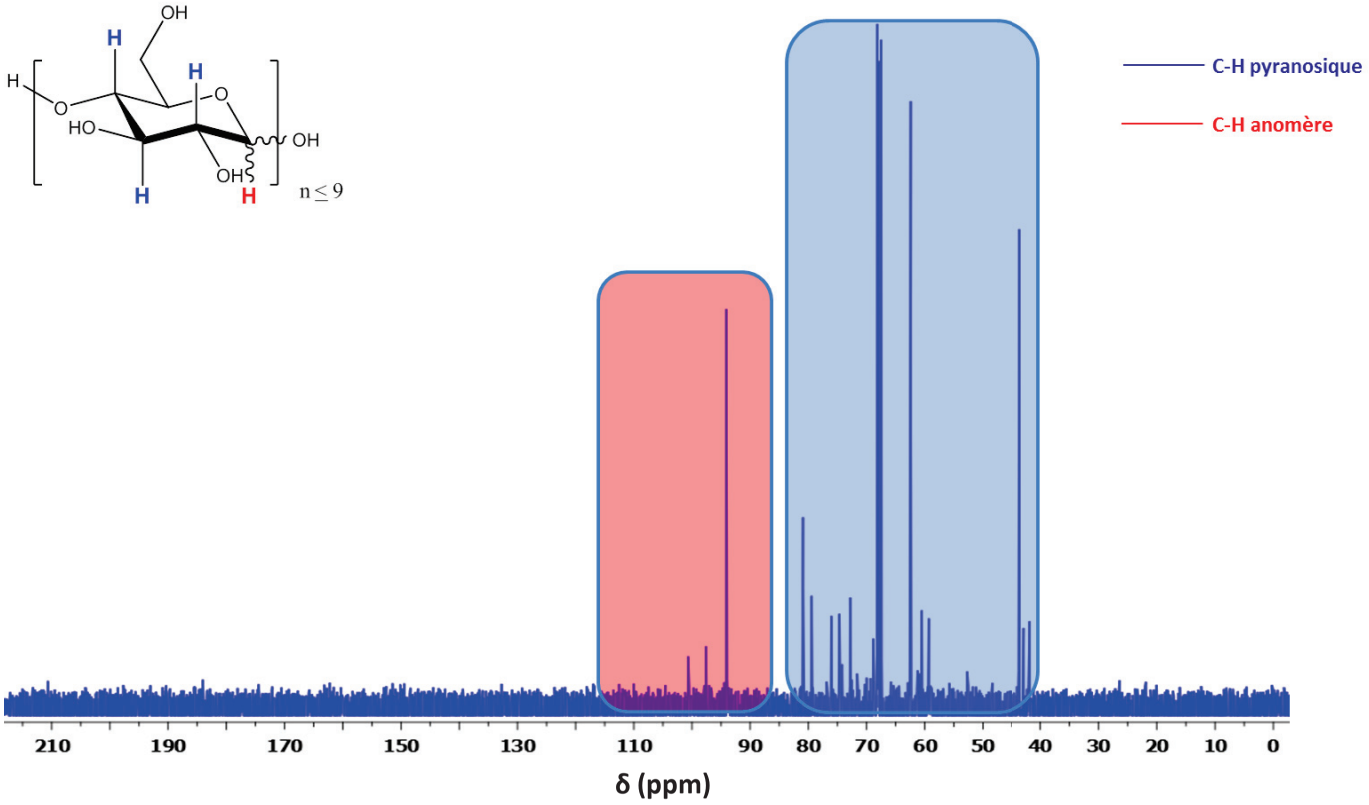
n.d : non déterminable

Annexe 4 : Spectre Infra-Rouge des WSO purs



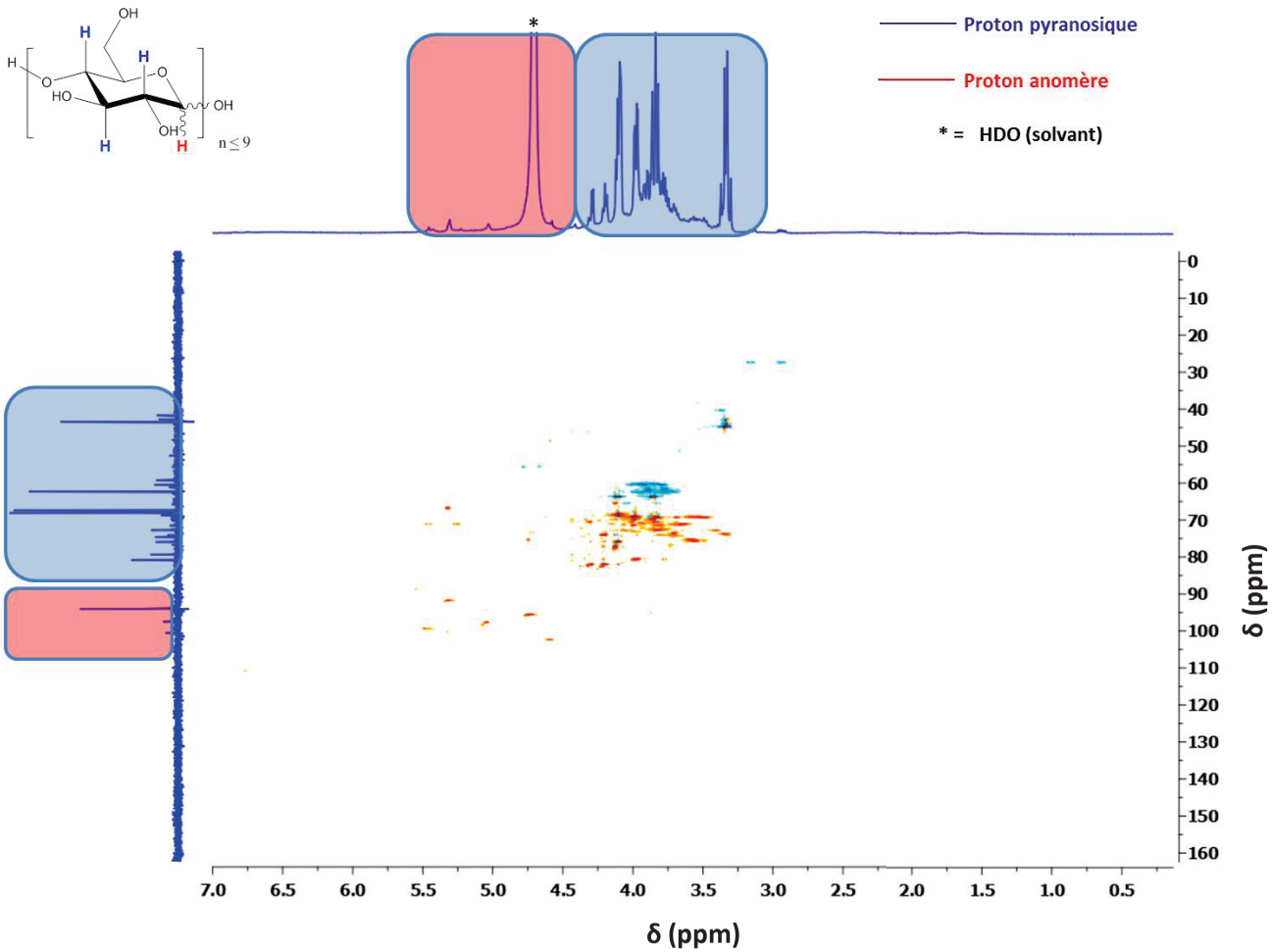
Annexe 5 : Spectre RMN ^{13}C des WSO purs

Spectre RMN ^{13}C (solvant D_2O, t.a., 400 Mhz)



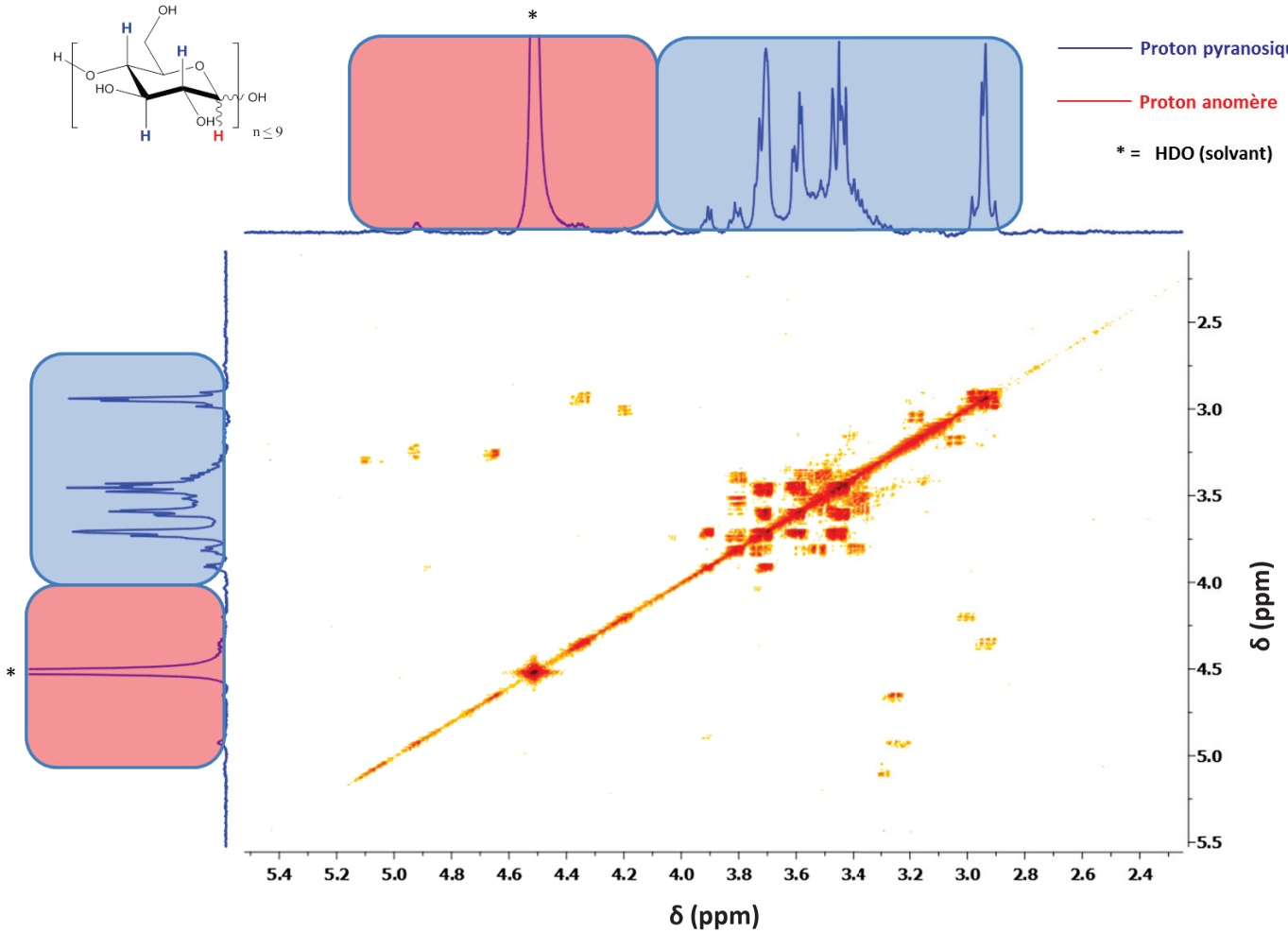
Annexe 6 : Spectre RMN 2D HSQC des WSO purs

Spectre RMN 2D HSQC (solvant D_2O, t.a., 400 Mhz)



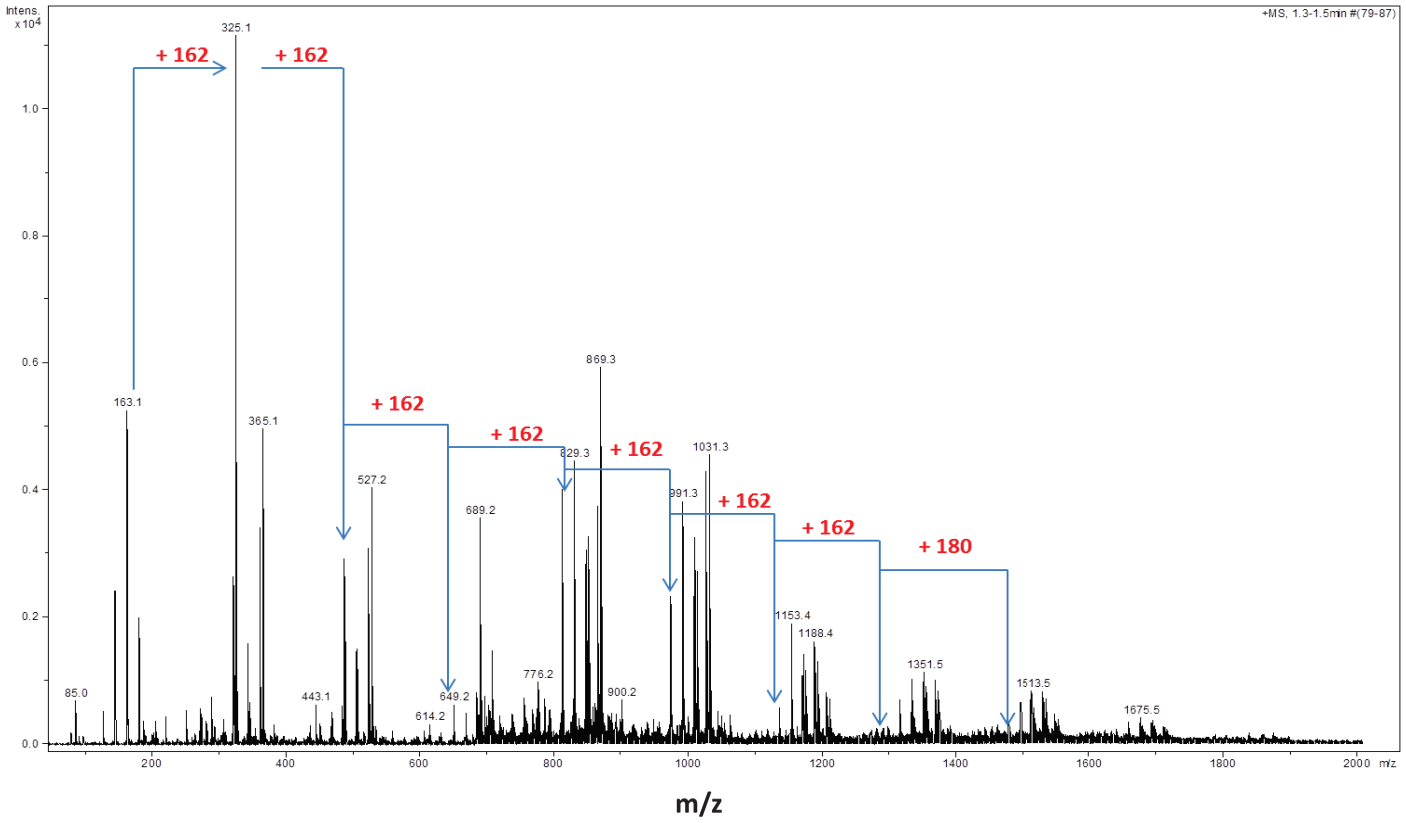
Annexe 7 : Spectre RMN 2D COSY des WSO purs

Spectre RMN 2D COSY (solvant D_2O, t.a., 400 Mhz)



Annexe 8 : Spectre LC-MS des WSO purs

Chromatogramme



Annexe 9 : Méthodologie de calcul d'une formule brute à partir d'analyses élémentaires

	%C	%H	%N	%S	%O (obtenu par différence)	Formule Brute
Solide $(NH_4)_2SO_4$ x_n=19%	59,02	4,70	4,08	0,00	32,20	$C_{6,0}\ H_{5,7}\ O_{2,5}\ N_{0,4}$

Tableau 1 : Résultats obtenus par analyses élémentaires du solide

$$\begin{cases} \%C = 59{,}02 <=> 4{,}91\ moles\ d'atomes\ de\ C\ pour\ 100g \\ \%H = 4{,}70 <=> 4{,}70\ moles\ d'atomes\ de\ H\ pour\ 100g \\ \%N = 4{,}08 <=> 0{,}29\ moles\ d'atomes\ de\ N\ pour\ 100g \\ \%O = 32{,}20 <=> 2{,}01\ moles\ d'atomes\ de\ O\ pour\ 100g \end{cases}$$

On suppose une formule brute pour le solide étudié $C_xH_yO_zN_t$, avec x = 6,0 :

Or, on sait que : $\frac{x * M_C}{\%_C} = \frac{y * M_H}{\%_H} = \frac{z * M_O}{\%_O} = \frac{t * M_N}{\%_N}$

- **Calcul de y :**

$\frac{x*M_C}{\%_C} = \frac{y*M_H}{\%_H}$

$<=> y = \frac{x * M_C * \%_H}{\%_C * M_H}$

$<=> y = \frac{6 * 12{,}01 * 4{,}70}{59{,}02 * 1{,}01}$

$<=> y \approx 5{,}7$

- **Calcul de z :**

$\frac{x*M_C}{\%_C} = \frac{z*M_O}{\%_O}$

$<=> z = \frac{x * M_C * \%_O}{\%_C * M_O}$

$<=> z = \frac{6 * 12{,}01 * 32{,}20}{59{,}02 * 15{,}99}$

$<=> z \approx 2{,}5$

- **Calcul de t :**

$\frac{x*M_C}{\%_C} = \frac{t*M_N}{\%_N}$

$<=> t = \frac{x * M_C * \%_N}{\%_C * M_N}$

$<=> t = \frac{6 * 12{,}01 * 4{,}08}{59{,}02 * 14{,}00}$

$<=> t \approx 0{,}4$

Soit, finalement, une formule brute pour le solide : $C_{6,0}H_{5,7}O_{2,5}N_{0,4}$

Annexe 10 : Résultats de l'étude cinétique menée en tube scellé à 150°C avec $(NH_4)OAc$ (x_w = 10% ; x_n = 19%)

Temps (min)	pH_f	Nbre de phases	Phase solide	Phase liquide				
					RMN ^1H			
			m_s (g) (rdt massique)	m_{WS} (g)	m_{gluc} (g) (mmol)	m_{WSO} (g) (mmol)	m_{HMF} (g) (mmol)	m_{AL} (g) (mmol)	m_{AF}* (g) (mmol)
0	6,1	1 (L)	0 (0%)	4,40	4 22,20	0 n.d.	0 0	0 0	0 0
20	4,4	2 (S+L)	0,010 (1%)	4,32	2,66 14,77	1,42 n.d.	0,10 0,79	0 0	0 0
40	4,3	2 (S+L)	0,13 (3%)	4,18	2,30 12,76	1.46 n.d.	0,17 1,32	0 0	0 0
60	Temps non réalisé								
80	4,3	2 (S+L)	0,65 (16%)	3,31	1,68 9,37	0,92 n.d.	0,23 1,85	0 0	0 0

*= en considérant une formation équimolaire avec AL

n.d. = non déterminée

Annexe 11 : Résultats de l'étude cinétique menée en tube scellé à 150°C avec H_2SO_4 (x_w = 11% ; x_n = 19%)

Temps (min)	pH_f	Nbre de phases	Phase solide	Phase liquide				
					RMN ^1H			
			m_s (g) (rdt massique)	m_{WS} (g)	m_{gluc} (g) (mmol)	m_{WSO} (g) (mmol)	m_{HMF} (g) (mmol)	m_{AL} (g) (mmol)	m_{AF}* (g) (mmol)
0	0,96	1 (L)	0 (0%)	4,52	4 22,20	0 0	0 0	0 0	0 0
20	2,27	2 (S+L)	0,14 (3%)	4,07	1,83 10,16	1,30 n.d	0 0	0,26 2,28	0,11 2,28
40	2,27	2 (S+L)	0,50 (12,5%)	3,53	0,56 3,13	1,37 n.d	0 0	0,67 5,77	0,26 5,77
60	2,25	2 (S+L)	0,74 (18,5%)	2,98	0,34 1,88	1,31 n.d	0 0	0,73 6,25	0,29 6,25
80	2,25	2 (S+L)	1,02 (25,5%)	2,42	0,27 1,53	0,42 n.d	0 0	1,06 9,13	0,42 9,13

*= en considérant une formation équimolaire avec AL

n.d. = non déterminée

Annexe 12 : Résultats de l'étude cinétique menée en tube scellé à 150°C avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 7,5% ; x_n = 9,5%)

Temps (min)	pH_f	Nbre de phases	Phase solide						Phase liquide										
			m_s (g) (rdt massique)	Analyses élémentaires					m_{WS} (g)	RMN ^1H					Analyses élémentaires				
				%C	%H	%N	%S	%O*		m_{gluc} (g) (mmol)	m_{WSO} (g) (mmol)	m_{HMF} (g) (mmol)	m_{AL} (g) (mmol)	m_{AF}** (g) (mmol)	%C	%H	%N	%S	%O*
0	5,66	1 (L)	0 (0%)	/	/	/	/	/	4,35	4 22,20	0 n.d.	0 0	0 0	0 0	/	/	/	/	/
20	2,79	1 (L)	0 (0%)	/	/	/	/	/	4,18	3,04 16,86	0,22 n.d.	0,28 2,23	0 0	0 0	38,58	6,55	1,81	1,88	51,18
40	2,75	2 (S+L)	0,56 (14%)	55,98	4,88	3,50	0,04	35,6	3,59	2,14 11,88	0,54 n.d.	0,48 3,84	0 0	0 0	39,57	6,20	1,71	2,50	50,02
60	2,69	2 (S+L)	0,94 (23%)	58,23	4,82	3,41	0,03	33,51	3,09	1,58 8,77	0,390 n.d.	0,40 3,17	0,03 0,23	0,01 0,23	39,04	6,17	1,61	2,70	50,48
80	2,42	2 (S+L)	1,22 (30%)	55,21	4,69	3,07	0,05	36,98	2,59	1,31 7,27	0,335 n.d.	0,32 2,53	0,07 0,66	0,03 0,66	37,74	6,34	1,67	3,11	51,14

*= déterminée par différence

**= en considérant une formation équimolaire avec AL

n.d. = non déterminée

Annexe 13 : Résultats de l'étude cinétique menée en tube scellé à 150°C avec $(NH_4)_2SO_4$ (x_w = 30% ; x_n = 38%)

Temps (min)	pH_f	Nbre de phases	Phase solide						Phase liquide										
			m_s (g) (rdt massique)	Analyses élémentaires					m_{WS} (g)	RMN ^1H					Analyses élémentaires				
				%C	%H	%N	%S	%O*		m_{gluc} (g) (mmol)	m_{WSO} (g) (mmol)	m_{HMF} (g) (mmol)	m_{AL} (g) (mmol)	m_{AF}** (g) (mmol)	%C	%H	%N	%S	%O*
0	4,49	1 (L)	0 (0%)	/	/	/	/	/	5,40	**4** **22,20**	**0** **n.d.**	**0** **0**	**0** **0**	**0** **0**	/	/	/	/	/
20	2,20	2 (S+L)	0,53 (13%)	54,38	4,70	4,65	0,07	36,20	4,31	**1,65** **9,21**	**1,07** **n.d.**	**0,74** **5,89**	**0** **0**	**0** **0**	30,20	6,07	6,85	13,38	43,5
40	2,17	2 (S+L)	1,21 (30%)	56,19	4,69	4,65	0,06	34,41	3,28	**0,86** **4,76**	**0,78** **n.d.**	**0,71** **5,66**	**0,03** **0,30**	**0,01** **0,30**	27,40	5,73	8,02	13,25	45,60
60	2,19	2 (S+L)	1,63 (41%)	57,12	4,82	4,82	0,02	33,22	2,73	**0,65** **3,64**	**0,57** **n.d.**	**0,59** **4,65**	**0,06** **0,51**	**0,02** **0,51**	24,92	5,55	8,74	11,03	49,76
80	2,22	2 (S+L)	2,01 (50%)	55,28	4,84	4,65	0,02	35,21	2,17	**0,37** **2,11**	**0,44** **n.d.**	**0,46** **3,69**	**0,15** **1,30**	**0,07** **1,30**	23,11	5,56	8,65	8,44	54,24

*= déterminée par différence

**= en considérant une formation équimolaire avec AL

n.d. = non déterminée

Résumé

La laine de verre est un matériau utilisé pour l'isolation acoustique et thermique des habitations. Ce matériau est constitué à 95% de fibres de verre et à 5% d'un liant. Bien que ce dernier soit utilisé en quantité très faible dans la formulation du matériau, il est responsable de l'obtention de bonnes propriétés mécaniques en assurant, notamment, l'intégrité structurelle du panneau de laine de verre. Pour préparer ces liants, une résine et des additifs (huile, silicone et silane) sont utilisés. Depuis une cinquantaine d'années, les résines majoritairement utilisées pour la préparation de liant pour la fabrication de la laine de verre sont de type formo-phénolique. Bien que les propriétés mécaniques des panneaux de laine de verre obtenus avec cette résine soient bonnes, il a été nécessaire d'éliminer le formaldéhyde, composé Cancérigène-Mutagène-Reprotoxique, de la formulation. C'est pourquoi de nouvelles résines ont dû être développées. Ces développements ont permis de retenir une résine pH-compatible à base de saccharose et avec des propriétés mécaniques analogues à celles obtenues avec la résine formo-phénolique.

Le but de cette thèse est donc d'accéder à une connaissance approfondie des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la formation de cette résine pour pouvoir, *in fine*, en optimiser ses performances.

Mots clés : Saccharose, D-glucose, D-Fructose, 5-HMF, Humines, Mélanoïdines, RMN

Abstract

Glass wool is a material used for the acoustic and thermal insulation of dwellings. This material contains 95% of glass fibers and 5% of binder. Although this binder is used in a very small quantity in the formulation, it provides the expected mechanical properties by ensuring the structural integrity of the glass wool panel. To prepare these binders, resin and additives (oil, silicone and silane) are used. For fifty years the resins mostly used for the preparation of glass wool's binders were the formo-phenolic's types. Although theses resins provide good mechanical properties of the glass wool panels, it was necessary to remove the formaldehyde, a Carcinogen-Mutagen-Reprotoxic compound, from the formulation. As a consequence, new resins were developed. These developments helped us to retain a pH-compatible resin based on sucrose with mechanical properties as good as formo-phenolic's resin.

So, the aim of this thesis is to investigate the whole chemistry's mechanism involved in the formation of this resin in order to be able to increase its performance.

Keywords: Sucrose, D-glucose, D-Fructose, 5-HMF, Humins, Melanoïdines, NMR