

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
Première Partie : Etude bibliographie	3
Chapitre I : Présentation des systèmes	3
I. Chitosane	3
I.1 Historique	3
I.2 Source de chitosane	3
I.3 Caractéristiques et propriétés physicochimiques du chitosane	5
I.4 Les dérivées du chitosane	6
I.5 Recherches et applications	7
II. Les argiles	8
II.1 Montmorillonite	8
II.1.1. Structure de la montmorillonite	8
II.1.2 Caractéristiques de la montmorillonite	9
II.1.3 Applications de la montmorillonite	10
II.2 La sépiolite	10
II.2.1 Structure de la sépiolite	10
II.2.2 Caractéristiques de la sépiolite	10
II.2.3 Applications de la sépiolite	11
II.3 L'halloysite	12
II.3.1 Structure de l'halloysite	12
II.3.2 Caractéristiques de l'halloysite	12
II.3.3 Applications de l'halloysite	13
III. Graphène	13
III.1 Généralités (Graphite/Graphène)	13
III.1.1 Le graphite	13
III.1.2 Le graphène	14
III.1.3 Propriétés physiques et chimiques du graphène	14
II.2 Principales voies d'obtention	14
III.3 Modification chimique du graphène	16
III.3.1 Synthèse de l'oxyde de graphène/graphite	16

III.3.2 Réduction de l'oxyde de graphène/graphite	16
III.3.2.1 Réduction chimique	18
III.3.2.2 Réduction thermique	18
III.4 Synthèse de différents graphène dopée	19
III.5 Applications de graphène	21
Première Partie : Etude bibliographie	22
Chapitre II: Nano-biocomposites hybrides à base de chitosane	22
Introduction	22
I Nanobiocomposites hybrides	22
II Systèmes gélifiants	22
III Mises en forme de gel de chitosane	23
IV Préparation des films de chitosane	24
V Préparation des microsphères de chitosane	25
V.1 Les aérogels de chitosane	25
V.1.1 Séchage par évaporation	25
V.1.2 Séchage à froid ou lyophilisation	25
V.1.3 Séchage supercritique	26
V.2 Caractérisation texturale des aérogels :	27
VI Comparaison entre les polysaccharides appliqués en catalyse	29
VII Interactions « chitosane-argile » et « chitosane-graphène »	30
Conclusion	31
Première Partie : Etude bibliographie	32
Chapitre III: Applications en catalyse	32
Introduction	32
I Définition d'un catalyseur	33
II Catalyse hétérogène	33
III Etude de réaction de couplage Carbone-Carbone	34
III.1 Réaction de Sonogashira	34
IV Etude de réaction de couplage Carbone-hétéroatome	35
IV.1 Formation de liaisons C-S	36
IV.1.1 Etude mécanistique de couplage C-S	37

IV.2 Réaction de couplage de Manich A3	38
IV.2.1 Intérêt des amines propargyliques	38
IV.2.2 Méthodes de Synthèse	39
IV.2.3 Mécanisme du couplage A3	41
IV.3 Formation de liaisons C-O	41
IV.3.1 Etude mécanistique de couplage C-O	43
IV.4 Réaction de guanylation	44
IV.4.1 Applications de la guanidine	44
IV.4.2 Etude mécanistiques de synthèse de la guanidine	46
Conclusion	47
Références bibliographie	48
Deuxième Partie: Techniques expérimentales	58
Introduction	58
I Matériaux utilisés	58
II Techniques d'analyse des matériaux	59
II.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)	59
II.2 La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)	59
II.3 La spectrométrie photo électronique X (XPS)	59
II.4 La spectroscopie de RAMAN	60
II.5 La diffraction des rayons-X (DRX)	60
II.6 Mesure de la surface spécifique	61
II.7 La microscopie électronique à balayage (MEB)	61
II.8 La microscopie électronique à transmission (TEM)	61
II.9 Microscope à force atomique (AFM)	62
II.10 Mesures de la viscosité	62
II.11 Tests mécaniques de traction	63
II.12 Mesure de l'angle de contact	63
II.13 Analyses chimiques par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)	63
II.14 Chromatographie Phase Gazeuse (GC)	64
II.15 Spectrométrie de Masse (MS)	64

II.16 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	64
III Procédures expérimentales	64
III.1 Préparation de films à base de chitosane	64
III.1.1 Préparation de films de chitosane pur	65
III.1.2 Préparation de films du mélange chitosane-argile	65
III.1.3 Préparation de films du mélange chitosane-oxyde de graphène	65
III.2 Elaboration des microsphères à base de chitosane	65
III.2.1 Microsphères de chitosane pur	65
III.2.2 Microsphères de chitosane modifié	66
III.2.3 Microsphères de Chitosane-Argile	66
III.2.4 Microsphères de chitosane-oxyde graphène	67
III.3 Evaluation de la stabilité des microsphères de chitosane	67
III.3.1 Stabilité dans des conditions acides	67
III.3.2 Stabilité sous traitement hydrothermal	67
IV Préparation du graphène à partir du chitosane	67
V Préparation des catalyseurs hétérogènes supportés	68
V.1 Immobilisation d'acétate de palladium sur les microsphères de chitosane	68
V.2 Préparation des NP de cuivre au sien du chitosane	68
V.3 Préparation des NP de cuivre supportés	69
V.3.1 Formation des nanoparticules de cuivre NPCu	69
V.3.2 Préparation des NP de cuivre supportées au graphène	69
V.3.3 Préparation des NP de Cu supportés aux composites graphène-chitosane	69
V.3.4 Préparation des catalyseurs hétérogènes à base de graphène	69
V.3.5 Préparation des films orientés Cu/fl-G	69
VI Test de l'activité catalytique et recyclage	70
VI.1 Réaction de Sonogashira	70
VI.1.2 Réaction de couplage C-S70	
VI.1.3 Réaction de couplage A3	71
VI.1.4 Réaction du couplage C-O	71
VI.1.5 Réaction de guanylation	72
Troisième Partie: Résultats et discussions	73

Chapitre I :	73
Elaboration des nouveaux matériaux hybrides à base de chitosane sous forme de films minces et microsphères poreuses	73
Introduction	73
Partie A : Matériaux de type chitosane-argile	74
I Formation d'un gel à base du chitosane-argile	74
I.1 La viscosité des gels de nano-biocomposites chitosane-argile	75
II Elaboration de films chitosane-argile nanostructurés	76
II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	76
II.2 Analyse par spectroscopie IR	77
II.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	79
II.4 Analyse d'angle de contact pour les films chitosane-argile	81
II.5 Effet de l'ajout d'argile sur les propriétés mécaniques	81
III Elaboration des microsphères poreuses de chitosane-argile	82
III.1 Études texturales des aérogels chitosane–argile	84
III.2 Stabilité thermique des matériaux hybrides chitosane-argile	85
III.3 Évaluation de la stabilité	86
Partie B : Films et microsphères poreuses de chitosane-oxyde de graphène	87
I Formation d'une solution colloïdale par mélange de chitosane et d'oxyde de graphène	87
I.1 La viscosité des solutions de chitosane-oxyde de graphène	88
II Étude des films synthétisés par mélange en solution	89
II.1 Analyse d'angle de contact pour des films CS-GO	89
II.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)	89
II.3 Analyse par spectroscopie IR	90
II.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)	91
II.5 Propriétés mécaniques	92
III Elaboration des microsphères poreuses de chitosane-oxyde de graphène	92
III.1 Étude texturale des aérogels chitosane-oxyde de graphène :	93
III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)	94
III.3 Stabilité thermique de ces microsphères hybrides CS-GO	95
III.4 Réduction chimique des microsphères poreuses de CS-GO	97

III.4.1 Spectroscopie RAMAN	98
III.4.2 Analyses XPS	98
III.5 Évaluation de la stabilité	99
Conclusion	101
Partie III : Références du chapitre I	102
Troisième Partie: Résultats et discussions	104
Chapitre II :	104
Nanoparticules de palladium/cuivre supportées sur les microsphères de chitosane comme catalyseurs des réactions de couplage C-C et C-S	104
Introduction	104
Partie A : Incorporation du palladium dans les microsphères et leur utilisation dans des réactions de couplage de type Sonogashira	104
I Élaboration des microsphères de chitosane	104
II Modification chimique des billes de chitosane	105
II.1 Réticulation des billes de chitosane par le glutaraldéhyde	105
II.1.1 Analyse infrarouge des microsphères de chitosane réticulées	106
II.1.2 Analyse RMN ¹³ C du solide des microsphères de chitosane réticulées	107
II.2 Modifications des billes de chitosane par greffage avec des thiols	107
II.2.1 Analyse infrarouge des microsphères greffées	108
II.2.2 Analyse RMN ¹³ C du solide de microsphères de chitosane greffées	108
III Immobilisation du palladium [Pd(OAc) ₂] sur des microsphères de chitosane	109
III.1 Préparations des complexes catalytiques	109
III.2 Études texturale des catalyseurs	111
III.3 Analyse des catalyseurs par ICP	112
III.4 Analyse par spectroscopie à photoélectrons aux rayons (XPS)	113
VI Réactivité et recyclage des différents catalyseurs supportés	113
IV.1 Couplage de Sonogashira	114
IV.2 Recyclage et stabilité des catalyseurs supportés	116
IV.3 Effet de différents substrats sur la réaction sonogashira	117
Partie B: Nanoparticules de cuivre incorporées dans des microsphères de chitosane comme catalyseurs hétérogènes pour des couplages de type C-S.	118
I Élaboration des catalyseurs	118

II. Caractérisations des complexes catalytiques du Cu-chitosane	119
II.1 Étude texturale des aérogels	119
II.2 Etude de la morphologie du Cu-chitosane par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)	119
II.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	120
II.4 Analyse par spectroscopie à photoélectrons aux rayons (XPS)	121
II.5 Analyse infrarouge des microsphères de Cu-Chitosane	123
III. Réactivité et recyclage des catalyseurs supportés Cu-Chitosane	124
III.1 Couplage C-S arylation	124
III.2 Etudes cinétiques du couplage C-S	125
III.3 Recyclage et stabilité du catalyseur supporté	128
Conclusion	134
Partie III : Références du chapitre II	135
Troisième Partie: Résultats et discussions	137
Chapitre III :	137
Nanoparticules du cuivre supportées sur le graphène comme catalyseurs pour la formation de liaison carbone-hétéroatome	137
Introduction	137
I Préparation de nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène	138
I.1 Immobilisation de nanoparticules isotrope de cuivre sur le graphène (Cu/G)	138
I.2 Nanoparticules orientées sur des surfaces de graphène	138
I.3 Nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène dopé	139
II Caractérisations des catalyseurs de cuivre supportés sur le graphène	140
II.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman	140
II.2 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)	141
II.3 Analyse par spectroscopie à photoélectrons aux rayons (XPS)	141
II.4 Étude texturale de différents catalyseurs	142
II.5 Caractérisations des nanoparticules orientées sur des surfaces de graphène	142
III Application du couplage-A3	144
III.1 Le couplage A3 du benzaldéhyde	144
III.2 Optimisation des conditions réactionnelles	144
III.3 Influence du dopage graphène sur la réaction	147

III.4 Généralisation du couplage-A3	148
III.5 Amélioration de l'activité catalytique du Cu/G dans le couplage-A3	149
III.6 Effet de la modification du graphène sur l'activité catalytique	152
III.7 Synthèse de propalgyamines avec différents substrats	153
III.8 Etude comparative avec le graphène et d'autres supports aux caractères différents	154
III.9 Etude de lixiviation et de recyclage de catalyseur Cu/G	155
III.10 Etude de différents métaux supportés sur le graphène	158
IV Application du couplage oxydatif C-O	158
IV.1 Le couplage C-O des phénols	158
IV.2 Optimisation des conditions de la réaction	158
IV.3 Tests d'efficacité des éléments dopants sur le graphène	161
IV.4 Etude cinétique de différents supports	161
IV.5 Etude de l'hétérogénéité du catalyseur Cu/G	162
IV.6 Influence de la température sur la réaction	163
IV.7 Recyclage du catalyseur hétérogène Cu/G	164
IV.8 Synthèse de différents carbamates catalysée par Cu/G:	164
V Application du couplage C-N	166
V.1 Formation des guanidines	166
V.2 Conditions expérimentales	166
V.3 Influence du dopage G sur l'activité des NP Cu	168
V.4 Influence de différents supports sur l'activité catalytique	169
V.5 synthèse de différentes guanidines	169
V.6 Etude de lixiviation et de recyclage de catalyseur Cu/G	170
V.7 Etude de la stabilité du catalyseur hétérogène Cu/G lors de la réaction	172
V.8 influence de la morphologie et l'orientation facette des NP Cu	174
Conclusion	175
Partie III : Références du chapitre III	177
CONCLUSION GENERALE	180