

UNIVERSITÉ CADI AYYAD
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA – MARRAKECH
SERVICE DE 3^{ème} CYCLE

UNIVERSITE POLYTECHNIQUE
DE VALENCE (UPV)-SPAIN
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
QUIMICA (ITQ-CSIC)

THÈSE EN COTUTELLE

présentée à la Faculté pour obtenir le grade de :

Docteur

UFR/CED : sciences et techniques

Spécialité : chimie et développement

TITRE

**Développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes par modification de polymères issus de
la biomasse**

par :

SANA FRINDY

(Master : Matériaux fonctionnels)

soutenue le 21 septembre 2017

devant la commission d'examen :

Travaux relatifs à cette étude

Ce travail de thèse a donné lieu à diverses publications dans des journaux à haut facteur d'impact et communications internationales :

- **Publications :**

- [1] S. Frindy, A. Primo, M. Lahcini, M. Bousmina, H. Garcia, A. El Kadib, Pd embedded in chitosan microspheres as tunable soft-materials for Sonogashira cross-coupling in water-ethanol mixture, *Green Chem.* 17 (2015) 1893–1898. **(IF 8.5)**
- [2] S. Frindy, A. el Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García, Copper Nanoparticles Stabilized in a Porous Chitosan Aerogel as a Heterogeneous Catalyst for C– S Cross-coupling, *ChemCatChem.* 7 (2015) 3307–3315. **(IF 4.724)**
- [3] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García, Copper nanoparticles supported on graphene as an efficient catalyst for A 3 coupling of benzaldehydes, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4306–4317. **(IF 5.287)**
- [4] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García, Nanosized Copper Supported on Graphene as Catalyst for the Oxidative C-O Cross-Coupling of Phenols, *ChemistrySelect.* 1 (2016) 157–162.
- [5] S. Frindy, A. Primo, A. el kacem Qaiss, R. Bouhfid, M. Lahcini, H. Garcia, M. Bousmina, A. El Kadib, Insightful understanding of the role of clay topology on the stability of biomimetic hybrid chitosan-clay thin films and CO 2-dried porous aerogel microspheres, *Carbohydr. Polym.* 146 (2016) 353–361. **(IF 4.047)**
- [6] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. Garcia, Isotropic and oriented copper nanoparticles supported on graphene as aniline guanylation catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 3863–3869. **(IF 9.3)**
- [7] S. Frindy, A. Primo, H. Ennajih, A. el Kacem Qaiss, R. Bouhfid, M. Lahcini, E.M. Essassi, H. Garcia, A. El Kadib, Chitosan-graphene oxide films and CO 2-dried porous aerogel microspheres: Interfacial interplay and stability, *Carbohydr. Polym.* 167 (2017) 297–305. **(IF 4.047)**

- **Communications**

- S. Frindy et al, 2017. Copper Nanoparticles Stabilized in a Porous Chitosan Aerogel as a Heterogeneous Catalyst for C-S Cross-coupling. International Conference on Biobased Materials and Composites, **ICBMC**. Nantes, France, 29-31 Mars 2017.
- S. Frindy et al , Pd embedded in chitosan microspheres as tunable soft-materials for Sonogashira cross-coupling in water-ethanol mixture, International Conference on Biobased Materials and Composites, **ICBMC**. Nantes, France, 29-31 Mars 2017.

- **Bourses obtenues**

- Scholarship **EMMAG**, coordinated by Universite Pierre Marie Curie (France) and financed by the European Commission within the framework of Erasmus Mondus programme.
- Bourse d'excellence de recherche de **CNRST**.

Résumé :

L'objectif de la thèse réside sur la valorisation des sous-produits marins (carapaces de crevettes) de chitosane en vue de les utiliser dans le domaine de la science des matériaux et de la catalyse. Notre travail de recherche porte dans un premier temps sur l'étude des relations structure-propriété de chitosane en présence des nano-renforts tels que l'argile et l'oxyde de graphène. Ainsi, il a été montré que ces hybrides présentent une viscosité faible par rapport au chitosane natif. Ceci a été attribué à la rupture de l'interaction mutuelle des chaînes polymères par la microstructure des nanocharges. Alors que, l'incorporation des nanocharges sur le chitosane a conduit à une augmentation significative de son hydrophilie. De plus, indépendamment de la microstructure de la nanocharge, une amélioration des propriétés mécaniques des films des hybrides de chitosane a été observée.

La deuxième partie porte sur des nouvelles méthodologies de synthèse de molécules organiques en utilisant des catalyseurs hétérogènes agro-ressourcés contenant des nanoparticules métalliques. Pour atteindre de tels objectifs, les catalyseurs utilisés étaient basés principalement sur le cuivre en tant que métal abondant, mais aussi une étude sur le couplage de Sonogashira a également été effectuée à l'aide de nanoparticules de palladium. En tant que supports, le chitosane sous forme de microsphères et d'aérogels a été utilisé dans un premier temps ensuite des nanocharges de graphènes et d'argiles ont été ajoutées comme renforts pour le chitosane pour améliorer ces propriétés. Les réactions étudiées comprennent les couplages croisés C-C et hétéroatome tels que la réaction de Sonogashira, le couplage A_3 et la guanylation d'aniline.

Abstract :

The following thesis revolves around the use of renewable biopolymers, illustrated by valorisation of chitosan shell-fish waste in the field of materials science and catalysis and its subject deals specifically with three aspects : The association at the nanoscale of chitosan with layered 2-D materials to generate novel structures, the optimisation of chitosan's outer-sphere reactivity to stabilize active nanoparticles and the use of pyrolyzed chitosan under specific conditions to generate graphene-based materials.

In the first section, the ability of chitosan to provide cationic ammonium groups exploited to provide both chitosan-clay and chitosan-graphene oxide, by association of chitosan with clay and graphene oxide, respectively. Both thin-films and porous microspheres were examined with a special emphasis to their stability under harsh reaction conditions.

In the second section, the amine groups of native chitosan are functionalized with small building blocks to generate thiol-terminated and imine-terminated chitosan porous beads. The presence of these different ligands allows to tune the palladium coordination around the microspheres during their catalytic activity for cross-coupling catalysis. Immobilisation of copper nanoparticles enables access to highly active catalyst for C-S coupling reactions.

In the last section, chitosan graphitisation provides high-quality nitrogen-containing graphene materials. These sheets can be easily decorated with copper nanoparticles there by providing active catalysts for C-O oxidation and three-components propargylic A_3 coupling. The rational growth of copper from the graphitic chitosan solution enables the isolation of oriented particles. The rational growth of copper from the graphitic chitosan solution enables the isolation of oriented particles. These novel catalysts exhibits outstanding activity for guanidine synthesis.

Abstracto:

La siguiente tesis gira en torno al uso de biopolímeros renovables, ilustrado por la valorización de los residuos de cáscara de cáscara en el campo de la ciencia de los materiales y la catálisis y su tema se ocupa específicamente de tres aspectos: La asociación a nanoescala de quitosano con materiales en capas 2D Para generar estructuras novedosas, la optimización de la reactividad de la esfera externa de quitosano para estabilizar nanopartículas activas y el uso de quitosano pirolizado en condiciones específicas para generar materiales a base de grafeno.

En la primera sección, la capacidad del quitosano para proporcionar grupos de amonio catiónicos explotados para proporcionar tanto quitosano-arcilla y óxido de quitosano-grafeno, por asociación de quitosano con arcilla y óxido de grafeno, respectivamente. Tanto las películas delgadas como las microesferas porosas se examinaron con especial énfasis en su estabilidad bajo condiciones de reacción agresivas.

En la segunda sección, los grupos amina de quitosano nativo se funcionalizan con pequeños bloques de construcción para generar perlas porosas de quitosano terminadas en tiol y terminadas con imina. La presencia de estos diferentes ligandos permite afinar la coordinación de paladio alrededor de las microesferas durante su actividad catalítica para la catálisis de acoplamiento cruzado. La inmovilización de nanopartículas de cobre permite el acceso a un catalizador altamente activo para las reacciones de acoplamiento C-S.

En la última sección, la grafitización con quitosano proporciona materiales de grafeno que contienen nitrógeno de alta calidad. Estas láminas se pueden decorar fácilmente con nanopartículas de cobre allí proporcionando los catalizadores activos para la oxidación de C-O y el acoplamiento propargylic A3 de tres componentes. El crecimiento racional del cobre a partir de la solución de quitosano grafitico permite el aislamiento de partículas orientadas. El crecimiento racional del cobre a partir de la solución de quitosano grafitico permite el aislamiento de partículas orientadas. Estos nuevos catalizadores exhiben actividad de pie para la síntesis de guanidina.

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
III.2 Principales voies d’obtention	14
III.3 Modification chimique du graphène.....	16

TABLES DES MATIERES

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

TABLES DES MATIERES

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 A ₃	38
IV.2.1 Intérêt des amines propargyloxyliques	38
IV.2.2 Méthodes de Synthèse.....	39
IV.2.3 Mécanisme du couplage A ₃	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

TABLES DES MATIERES

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 du 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-S	70
VI.1.3 Réaction de couplage A ₃	71

TABLES DES MATIERES

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

TABLES DES MATIERES

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 smicrosphères 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

TABLES DES MATIERES

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 de 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

TABLES DES MATIERES

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-A ₃	144
III.1	Le couplage A ₃ 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-A ₃	148
III.5	Amélioration de l'activité catalytique du Cu/G dans le couplage-A ₃	149
III.6	Effet de la modification du graphènesur l'activité catalytique	152
III.7	Synthèse de propalgyamines avec différentes 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 supportssur l'activité catalytique	169
V.5	synthèse de différentes guanidines	169

TABLES DES MATIERES

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

INTRODUCTION



INTRODUCTION GENERALE

La biomasse s'impose aujourd'hui comme la source d'amélioration chimique la plus prometteuse, plus précisément dans le domaine catalytique, en mettant le point sur la préparation des supports catalytiques à la place de l'utilisation des catalyseurs métalliques conventionnels, très coûteux et qui présente une grande toxicité vis-à-vis de la santé publique et de l'environnement. La découverte de la structure chimique des polysaccharides était le point de départ de l'utilisation en chimie organométallique de ces biopolymères extraits des sources végétales ou animales, tel que la chitine et l'alginate.

Le chitosane, est un polysaccharide homogène et linéaire composé d'unités dérivées du glucose obtenu par désacétylation de la chitine, le deuxième biopolymère en abondance sur la planète. Grâce à leurs propriétés physico-chimiques et biologiques, la chitine et le chitosane trouvent de nombreuses applications dans des domaines variés comme les biomatériaux, les pharmaceutiques, l'environnement (décontaminations des eaux) et sont également omniprésents comme additifs dans le secteur alimentaire. En dépit de ses avantages, le chitosane a retenu très peu d'attention dans le domaine de la catalyse. Pourtant, les propriétés intrinsèques de ce polymère (physiques, chimiques, biologiques et structurales) en font un outil de choix incontournable pour l'immobilisation des catalyseurs, la stabilisation des nano-objets transitoires et hyper-réactifs et pour le transfert de la chiralité dans le cas de la catalyse asymétrique. En effet, son aspect écologique, son faible coût, sa mise en forme, sa capacité d'adsorption des ions métalliques et sa facilité de séparation et de régénération comme support s'inscrivent dans les grandes lignes tracées pour développer une chimie «verte» très respectueuse de l'environnement et avec une réduction notable des risques liés à la santé publique.

Récemment, une augmentation significative a été observée dans la synthèse de produits pharmaceutiques en utilisant des réactions de couplage carbone-carbone (Suzuki- Miyaura, Sonogashira, Heck...) ou carbone-Hétéroatome tel que le couplage C-S, A₃, C-O et C-N. Cependant, La stabilité limitée (thermique et mécanique) des polymères organiques constitue un frein pour leur utilisation dans certaines réactions en particulier celles exigeant des conditions de température et de pression élevées.

Dans cette perspective, la préparation de systèmes combinés « chitosane-argile » ou « chitosane-graphène » apparaît comme solution originale pour améliorer la stabilisation de supports catalytiques à base de chitosane. De plus le traitement par pyrolyse d'une série de biopolymères, y compris l'alginate, le chitosane et le carragénane, permet d'accéder au graphène ou aux graphène dopés avec l'azote, le bore ou le soufre. Ces matériaux ont été utilisés avec succès en tant que support catalytique dans une variété de transformations organique.

Ce projet vise donc à valoriser un biopolymère d'origine marine pour une utilisation potentielle en catalyse pour des applications en chimie fine. Ce manuscrit de thèse comporte trois parties :

La première partie est divisée en trois chapitres. Le premier contient des données bibliographiques sur le chitosane, en particulier leurs sources, leurs structures, leurs voies de préparation ainsi que leurs propriétés physico-chimiques. Les différentes nanocharges utilisées pour l'élaboration des ces matériaux hybrides ont été aussi rapportées. Le deuxième chapitre sera consacré aux différentes techniques de préparation et de caractérisation des nanobiocomposites à base de chitosane serviront comme supports catalytiques de complexes organométalliques qui seront traités lors de notre étude. Enfin, le dernier chapitre de cette partie présentera un historique des réactions de couplage croisé réalisées en catalyse hétérogène. Les différents supports du palladium et du cuivre seront abordés avec notamment les dernières avancées réalisées en catalyses hétérogènes.

La deuxième partie est une description des différents matériels et protocoles expérimentaux employés tout en discutant l'intérêt des techniques de caractérisation spectroscopique et microscopique employés.

Enfin, la troisième partie est une discussion scientifique sur les résultats expérimentaux obtenus, qui sont présentés sous forme de trois chapitres différents. Le premier chapitre de cette troisième partie décrit l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides à base de chitosane, sous forme de films minces et microsphères poreuses.

Le deuxième chapitre consiste à utiliser le chitosane comme support poreux des catalyseurs de palladium ou de cuivre pour les réactions de couplage carbone-carbone et carbone-soufre. Enfin, dans le troisième chapitre les procédures de préparation et de caractérisation des nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène seront discutées. L'évaluation de l'activité catalytique du Cu/G pour différentes réactions tel que le couplage A₃, C-O et C-N fera également objet de discussions.

ETUDE

BIBLIOGRAPHIE



Première Partie : Etude bibliographie

Chapitre I : Présentation des systèmes

I. Chitosane

I.1 Historique

En 1811, le Professeur Henri Braconnot, Directeur du jardin biologique à Nancy (France) a isolé une substance fibreuse d'un certain type de champignon. De plus, il a observé que cette substance n'est soluble que dans les solutions aqueuses d'acides. Une décennie plus tard, en 1823, la même substance a été retrouvée dans certains insectes (coléoptère) et a été ensuite nommée chitine. En 1859, le Pr. C. Rouget a soumis la chitine à un traitement alcalin. La substance, résultat de ce traitement, a pu être solubilisée dans les acides. Cependant, ce n'est qu'en 1894 que cette substance a été nommée chitosane par Hoppe-Seyler [1].



Henri Braconnot

Entre 1930 et 1940, ces biopolymères (la chitine et le chitosane) ont suscité beaucoup d'intérêt dans le monde oriental, principalement pour des applications dans le domaine biomédical et pour la purification de l'eau. Depuis 1970, la production industrielle et l'utilisation de ces deux bio-polymères sont en constante augmentation, grâce à l'image de marque des produits agro-ressourcés et à la volonté de s'affranchir, ne serait-ce partiellement, des produits issus de la fraction pétrolière [2].

I.2 Source de chitosane

Le chitosane est un polysaccharide formé des copolymères de glucosamine et N- acétylglucosamine. Il est préparé généralement à partir de la chitine qui se trouve dans de nombreuses sources naturelles. La chitine est présente dans la plupart des familles des espèces vivantes et constitue le polymère de structure des cuticules de tous les arthropodes, l'endosquelette de tous les céphalopodes, et les carapaces de crustacés. On retrouve la chitine également dans la matrice extracellulaire de la plupart des champignons, etc. Le chitosane est moins présent dans la biomasse et il est seulement observé dans quelques micro-organismes, particulièrement ceux de nature fongique [3].

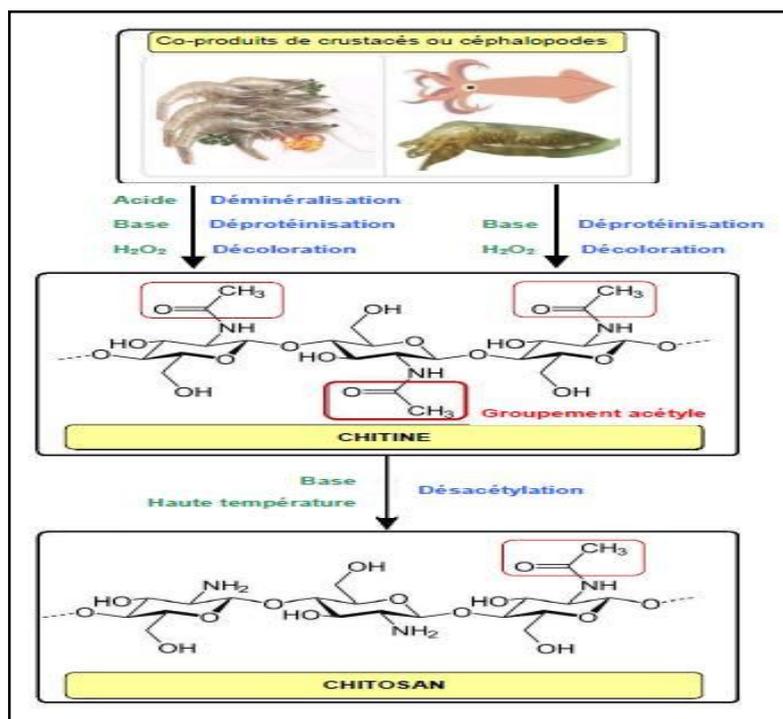


Figure I.1: Production et structure chimique de la chitine et du chitosane

En effet, la chitine est le deuxième biopolymère le plus abondant dans la nature après la cellulose. Elle englobe plusieurs polysaccharides composés d'unités de N-acétyl-D- glucosamine (GlcNAc) liées en β (1-4), Elle est présente dans les coproduits sous forme de complexe chitine-protéines minéraux principalement du carbonate de calcium.

La production typique du chitosane à partir des carapaces des crustacés est composée généralement de trois étapes :

- Déminéralisation par hydrolyse acide pour éliminer les minéraux ;
- Déprotéinisation par hydrolyse basique pour éliminer les protéines ;
- Décoloration (ou blanchiment) : étape facultative pour éliminer les pigments ;

L'obtention du chitosane se fait par hydrolyse des groupements acétyles présent dans la chitine pour générer des groupes amines [4]. Cette étape est réalisée par voie chimique, à haute température par une base concentrée (soude par exemple) ou encore par voie enzymatique avec la chitine-désacétylée. Ce traitement entraîne généralement une diminution importante de la masse molaire d'environ 500 000 g/mol jusqu'à 75 000 g/mol, donc l'obtention de très faibles DA fait généralement au dépend de la masse molaire.

I.3 Caractéristiques et propriétés physicochimiques du chitosane

Comme cité précédemment, le chitosane est un copolymère de glucosamine et de N-acétyl-glucosamine issu de la chitine, second polymère naturel le plus abondant après la cellulose. La fraction molaire d'unités N-acétyl dans le chitosane est appelée le degré d'acétylation (DA), tandis que les fonctions glucosamines lui confèrent un caractère cationique en milieu acide dilué.

➤ Degré d'acétylation : c'est le degré qui traduit la proportion relative du monomère de N-acétyl-glucosamine (GlcNAc) présent dans le copolymère. Lorsque généralement le DA est supérieur à 50%, le copolymère est pratiquement insoluble dans les solutions diluées d'acides et correspond à la chitine. Alors que pour des DA inférieur à 50% le copolymère devient soluble dans les solutions acides, le comportement d'un polymère aminé devient ainsi dominant.

➤ Degré de désacétylation (DD) : c'est l'une des propriétés les plus importantes du chitosane. Il influe, non seulement sur les caractéristiques chimiques et physiques du matériau, mais aussi sur la biodégradabilité et l'activité immunologique du chitosane.

Les degrés d'acétylation (DA) et de désacétylation (DD) sont calculés respectivement selon les équations suivantes :

$$DA (\%) = \frac{\text{Nombre de moles de motifs GlcNAc}}{\text{Nombre total de moles de motifs}}$$

Le degré de désacétylation (DD) est simplement lié au DA par la relation :

$$DD = 1 - DA.$$

La masse molaire du chitosane est une caractéristique importante du chitosane influençant les propriétés rhéologiques des solutions et donc leurs conditions de mise en œuvre. Elle est généralement déterminée par de nombreuses méthodes telles que, la diffusion de la lumière, la chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par détermination de la viscosité. Cette dernière est par ailleurs, la plus utilisée. Elle consiste en effet, à calculer la masse molaire moyenne viscométrique (M_v) à partir de la relation liant les valeurs de la viscosité intrinsèque mesurées à la masse molaire, selon une méthode simple et rapide permettant de déterminer le poids moléculaire en utilisant la formule de Marc-Houwink et Sakurada [5].

$$[\eta] = K.M^a$$

$[\eta]$: la viscosité intrinsèque.

M : le poids moléculaire moyen du polymère.

K et a : des paramètres qui dépendent du système polymère-solvant à une température donnée.

I.4 Les dérivées du chitosane

Le chitosane possède des propriétés chimiques et biologiques singulières attribuées à la présence des groupes amines et hydroxyles. Ces groupes permettent des modifications chimiques du chitosane qui incluent : l'acylation, l'alkylation, la formation de base de Schiff, l'alkylation réductrice, la carboxyméthylation et la carboxyalylation [6].

Quelques exemples des dérivés du chitosane sont présentés sur la figure (I.6).

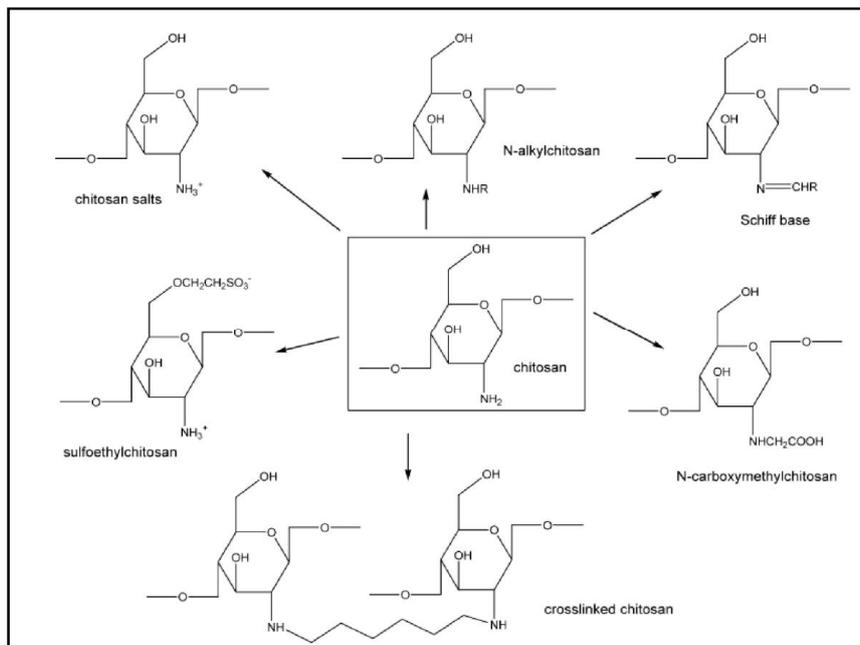


Figure I.2 : Exemples des dérivés chimiques du chitosane [7]

I.5 Recherches et applications

En tant que polymère biodégradable et biocompatible, le chitosane possède de nombreuses applications allant des domaines médicale et pharmaceutique, l'agroalimentaire comme additifs alimentaires, purification des eaux et support pour les catalyseurs (tableau I.1).

Tableau I.1: Usages potentiels pour plusieurs formes de chitosane

<i>Billes /Particules</i>	<i>Coatings</i>
<ul style="list-style-type: none"> • chélation de métaux • traitement de l'eau • relargage de médicaments • immobilisation d'enzymes • alimentation animale 	<ul style="list-style-type: none"> • modifications de surfaces • textile • papeterie
<i>Fibres</i>	<i>Films</i>
<ul style="list-style-type: none"> • tissus médicaux • fils de sutures 	<ul style="list-style-type: none"> • membranes • emballages • cicatrisants
<i>Solution/Gels</i>	<i>Objets façonnés</i>
<ul style="list-style-type: none"> • cosmétique • agent flocculant 	<ul style="list-style-type: none"> • lentilles • orthopédie

De plus, dans les matériaux composites, le chitosane est fortement utilisé en tant que matrice polymère pour disperser des charges des nanocharges.

Dans cette présente étude, notre choix s'est porté sur trois types des nanocharges pour préparer des nanocomposites à base de chitosane comme matrice à savoir : nanofibres de type sépiolite, tubulaires de type halloysite, lamellaires de type montmorillonite et graphène. En effet, la montmorillonite est classiquement la nanocharge la plus utilisées dans les nanocomposites polymère/argile alors que le graphène est l'un des plus fascinants matériaux qui connu actuellement un engouement des chercheurs et qui ouvre la voie à d'importantes révolutions technologiques et scientifiques.

II. Les argiles

Ce sont des matériaux minéraux constitués principalement de grains fins dont la taille est inférieure à deux microns. Les argiles jouent un rôle très important dans le secteur industriel et sont employées dans une grande variété d'applications.

En effet, Il existe trois groupes structuraux des phyllosilicates :

➤ les kaolinites (structure 1 :1) : les argiles kaoliniques sont de composition variable avec la kaolinite $Al_4Si_4O_{10}(OH)_2$ comme phase dominante ;

➤ les smectites (structure 2 :1) : ces argiles sont privilégiées pour les nanocomposites, dont particulièrement la montmorillonite, dû de sa faible taille et sa bonne capacité d'échange cationique avec les cations organiques ;

➤ les chlorites (structure en couches 2:1) : les feuillets sont constitués de trois couches dont l'épaisseur varie avec l'hydratation [8–10] ;

Tableau I.2: Exemples de silicates utilisés pour les formulations des nanocomposites étudiés dans notre travail

Phyllosilicates	Formule chimique	Classe	Géométrie	Température de fusion (°C)
Montmorillonite	$[(Na,Ca)_{0.3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O]$	2 :1 Smectite	Nano-feuillets	1800
Halloysite	$[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$	1 :1 Sous-groupe kaolinite	Nanotubes	1750
Sépiolite	$[Mg_4Si_8O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O]$	2 :1 Feuillets inversés en rubans	Nanofibres	1550

II.1 Montmorillonite

La montmorillonite est une argile sous forme de feuillets composés d'une couche d'octaèdre AlO_6 (la couche octaédrique) entre deux couches de tétraèdres SiO_4 (les couches tétraédriques) [11].

II.1.1. Structure de la montmorillonite

La structure de la montmorillonite est épaisse d'environ 1 nm et de longueur variable de 100 nm à 500 nm ce qui lui confère un facteur de forme (longueur/épaisseur) très élevé. L'empilement des feuillets forme des structures appelées tactoïdes. Ces feuillets sont séparés par une distance caractéristique, appelée distance ou espace inter-foliaire d , régie par les forces de Van der Waals. Lorsqu'on atteint un état exfolié, les feuillets présentent alors une surface spécifique très importante ($700 \text{ m}^2/\text{g}$) [12].

Par ailleurs, des substitutions isomorphiques peuvent apparaître notamment au niveau des sites octaédriques des feuillets, par exemple des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Ce phénomène génère alors des charges négatives au cœur du feuillet qui sont contre balancées par des ions alcalins ou alcalino-terreux (Na^+ , Ca^{2+} ,...) logés dans l'espace interfoliaire. Ces ions confèrent un caractère polaire et hydrophile à la montmorillonite [13].

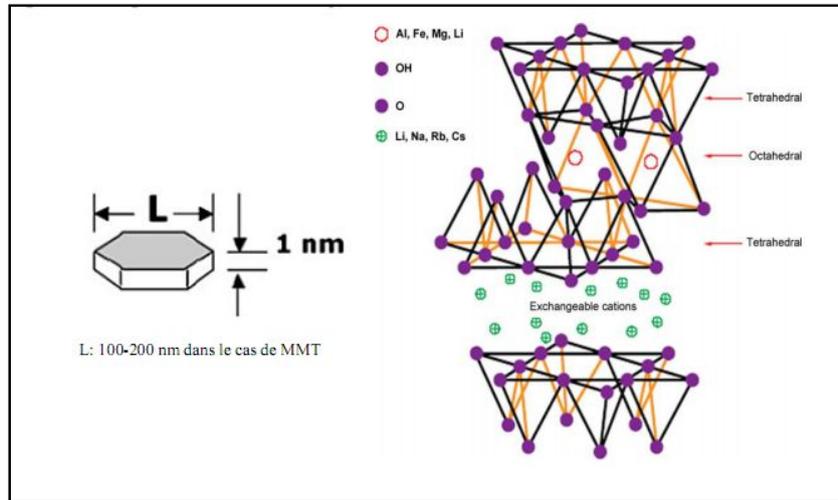


Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans la montmorillonite

II.1.2 Caractéristiques de la montmorillonite

➤ La capacité d'échange cationique

La CEC d'une argile est la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique concerne à la fois les cations de l'espace inter-foliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. La contribution des cations inter-foliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, si on suppose que tous les cations inter-foliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : sodium, potassium, calcium inter-foliaires sont échangeables dans les micas, ou en présence de modes d'empilement des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange.

➤ La surface spécifique

La surface externe des argiles est comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace inter-foliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel d'expansion plus élevé.

II.1.3 Applications de la montmorillonite

La montmorillonite est utilisée pour la fabrication des céramiques ou comme matériau de construction. Plus tard, elle fut également utilisée dans la clarification des vins. Actuellement, elle est utilisée dans de nombreux domaines, dont la catalyse, le cosmétique, l'industrie pharmaceutique, l'épuration et la clarification des eaux, comme aide-coagulant avec des sels minéraux [13].

II.2 La sépiolite

C'est une argile de couleur beige claire sous forme de grain de taille micrométrique. C'est un silicate naturel de magnésium hydraté qui appartient au groupe des phyllo-silicates comme beaucoup d'argiles. Sa structure est de type $Mg_4Si_6O_{15}(OH)_{26}(H_2O)$.

II.2.1 Structure de la sépiolite

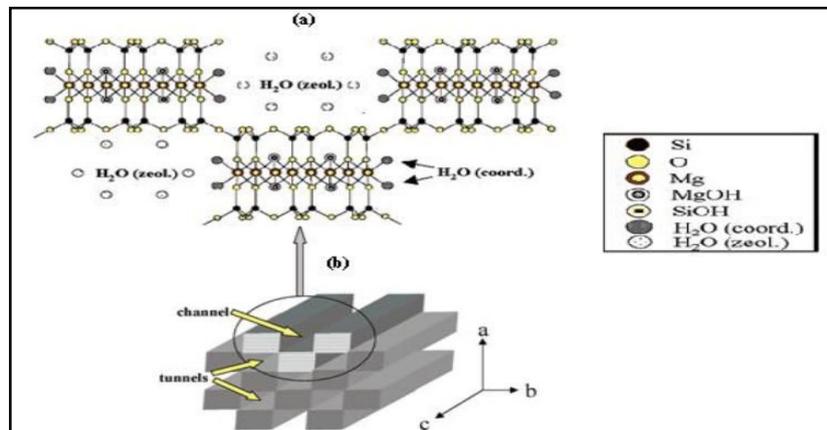


Figure I.4 : a) Schéma structural de la sépiolite; b) Structure des canaux inter-cristallins

La sépiolite est constituée de deux couches d'unités tétraédriques de silice, unies à une couche octaédrique de magnésium par des atomes d'oxygène. Ces feuilletts forment des fibres microporeuses orientées à une seule direction, parallèlement à l'axe c. (Figure I.4). La taille des fibres varie selon l'origine de la sépiolite, dans la plupart des cas elle est de 10 à 30 nm de largeur, 5 à 10 nm d'épaisseur et 100 à 5000 nm de longueur.

II.2.2 Caractéristiques de la sépiolite

➤ Surface spécifique

La structure particulière fournit des canaux inter-cristallins de direction longitudinale, dans lesquels de nombreux types de fluide peuvent pénétrer, d'où l'intérêt de ce support pour différentes applications demandant une absorption de tels fluides. Cette particularité offre donc une surface spécifique très importante.

➤ La capacité d'échange cationique

Les sépiolites se présentent sous forme de particules agglomérées (Figure I.5). Le plus souvent sous forme d'un amas de fibres disposés de manière aléatoire. Les dimensions des cristaux varient sensiblement, une longueur de quelques dizaines de micromètres, une largeur et une épaisseur pouvant atteindre 500 nm.

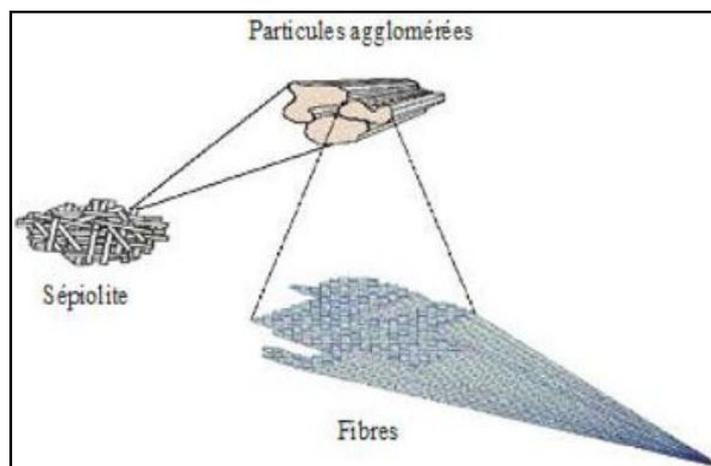


Figure I.5 : Schéma représentatif de l'agrégation des fibres de sépiolite

En effet, la sépiolite présente trois types de centres actifs: les atomes d'oxygène de la couche des tétraèdres, les molécules d'eau qui complètent la coordination des cations octaédriques qui sont capables de former des ponts hydrogènes avec l'espèce absorbée et des groupes silanols (Si-OH) résultants de la rupture des liaisons Si-O-Si de la surface extérieure de la couche tétraédrique Ceci traduit une faible quantité de substitutions isomorphiques de la sépiolite, lui conférant ainsi une capacité d'échange cationique faible par rapport à celle des autres argiles. Elle varie généralement de 15 à 40 meq/100g [14].

II.2.3 Applications de la sépiolite

- Absorbants industriels : la sépiolite est un matériau ininflammable avec une haute capacité d'absorption des liquides, une résistance mécanique convenable de ses granules même dans des conditions humides et une inertie chimique vis-à-vis des liquides absorbés.
- Traitement des déchets : la sépiolite absorbe les déchets dangereux et toxiques
- Engrais : la sépiolite améliore la stabilité des composantes des suspensions d'engrais fluides dans les applications par pulvérisation.
- Catalyse : la sépiolite est utilisée comme support pour des réactions catalytiques en milieu hétérogène [15].

II.3 L'halloysite

L'halloysite est une argile minérale de type 1:1 ayant la formule empirique $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Sa composition est similaire à celle de kaolinite et ses principaux constituants sont l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%).

II.3.1 Structure de l'halloysite

L'halloysite, comme la kaolinite, est formée typiquement par l'altération hydrothermale de minéraux silico-alumineux. Le minéral présente deux formes : une forme hydratée, où la distance interbasale est de 1 nm et une forme déshydratée (métahalloysite) avec un espacement de 0,7 nm (figure I.6).

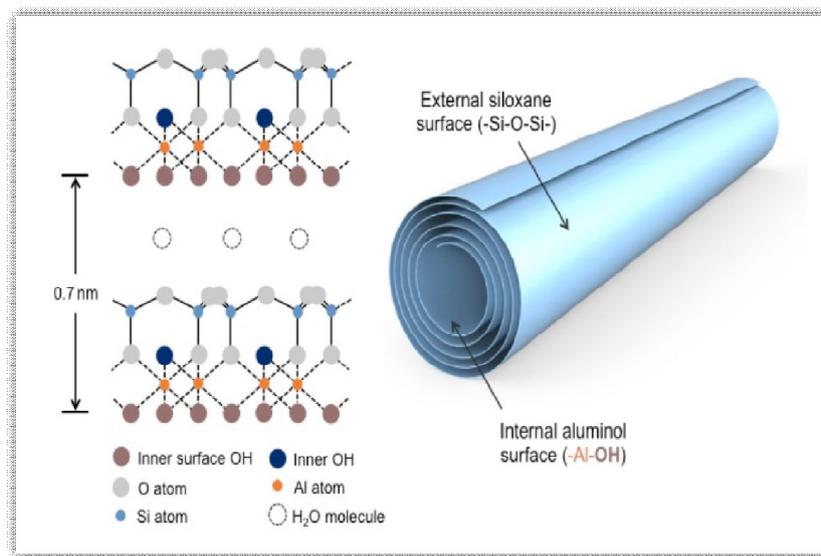


Figure I.6: Structure de l'halloysite.

L'halloysite se présente sous la forme de petits cylindres tubulaires ayant un diamètre moyen de 30 nm et une longueur comprise entre 0,5 et 10 micromètres.

II.3.2 Caractéristiques de l'halloysite

➤ La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique de l'halloysite dépend de son état d'hydratation. Par exemple, une halloysite non hydratée aura une capacité proche de la kaolinite (autour de 5-10 meq/100g) alors que sous forme hydratée sa capacité d'échange cationique augmentera à 40-50 meq/100g. Il faut souligner que l'halloysite a la même structure que la kaolinite, mais dans le cas de l'halloysite les feuillets sont recourbés et s'enroulent pour former des cylindres (nanotubes) (figure I.6).

➤ les groupes fonctionnels

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes qui se situent entre les couches à l'intérieur des nanotubes d'halloysite et les groupements externes qui se situent à la surface des nanotubes. En raison de la structure multi-couches, une majorité des groupes hydroxyles sont des groupes internes et une faible proportion des groupes hydroxyles sont situés à la surface. La surface de l'halloysite est principalement composée de liaisons Si-O-Si. Par conséquent, la densité des groupes hydroxyles est beaucoup plus faible que pour d'autres silicates tels que les kaolinites ou les montmorillonites [16].

II.3.3 Applications de l'halloysite

L'halloysite suscite un engouement pour sa structure tubulaire nanométrique. Elle est l'objet de plusieurs études pour des applications en tant que vecteur de médicaments, catalyseur de craquage de pétrole ou encore en tant que renforts pour nanocomposites, comme le rapportent Liu et al. dans son état de l'art des diverses applications de l'halloysite [17–19].

III. Graphène

III.1 Généralités (Graphite/Graphène)

III.1.1 Le graphite

Le graphite est la forme la plus stable du carbone pur à pression et à température ambiante et sa structure a été identifiée par John Desmond en 1924 [20]. C'est donc la forme la plus courante que l'on retrouve en général sous forme de charbon. Le graphite est une espèce minérale qui possède une structure lamellaire dont les plans sont espacés de 3,35Å et constitués d'un réseau hexagonal d'atomes de carbone disposés en nid d'abeilles (Figure I.7).

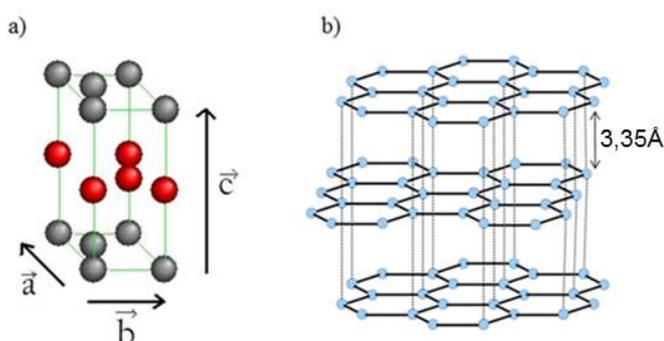


Figure I.7 : a) Maille hexagonale et b) structure lamellaire du graphite.

Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que les liaisons inter-planaires sont de type Van der Waals (liaisons faibles) ce qui rend le graphite facile à effeuiller [21].

III.1.2 Le graphène

Le graphène nanofeuillets a été isolé pour la première fois en 2004 par Andre Geim et Konstantin [22–24], aussi ils ont réussi à obtenir expérimentalement une seule couche de graphène à partir d'un clivage micromécanique du graphite (méthode du "scotch tape").

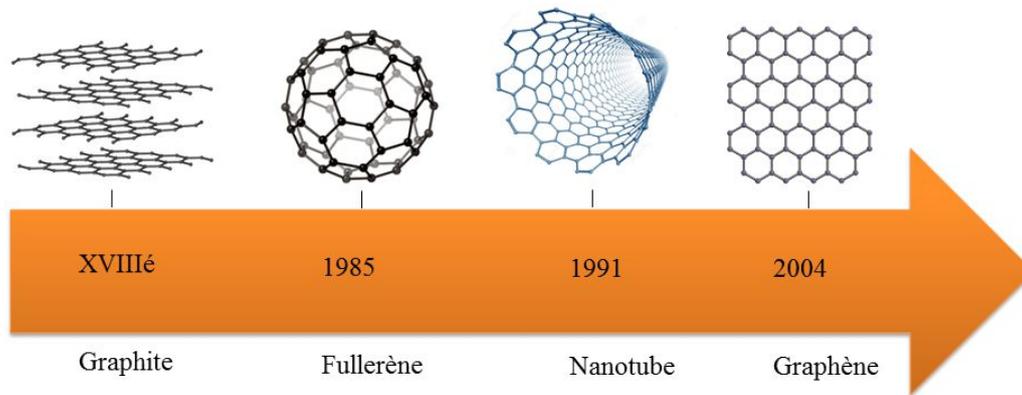


Figure I. 8 : Du graphite au graphène [25]

III.1.3 Propriétés physiques et chimiques du graphène

Depuis cette découverte, le graphène a été le matériau le plus étudié par la communauté scientifique pour ses propriétés exceptionnelles :

- il n'est constitué que d'une seule couche d'atome, de maille hexagonale, dont l'épaisseur (de l'ordre de l'atome de carbone) est de 70 picomètres, soit un millionième d'un cheveu humain [24] ;
- il est considéré comme le matériau le plus fin et le plus léger (0,77 milligrammes au mètre carré) ;
- il est parmi les matériaux les plus résistants connus à ce jour car il possède un module de Young voisin de ~ 1000 GPa et une limite à la rupture de 130 GPa [26] ;
- il a une grande conductivité thermique $\sim 5\,000$ W.m⁻¹.K⁻¹ [27]. Pour comparaison, la conductivité thermique du cuivre est de 400 W.m⁻¹.K⁻¹ ;
- sa surface spécifique théorique est de $\sim 2\,630$ m².g⁻¹ [28] ;
- sa conductivité électrique est supérieure à 2.105 cm²V⁻¹s⁻¹ [29,30] ;
- son point de fusion est supérieur à 3000 degrés Celsius [25] ;

Il faut noter que la qualité du graphène varie en fonction de sa méthode de préparation ainsi que de la présence de défauts résiduels dans sa structure peut modifier ses propriétés intrinsèques[31].

II.2 Principales voies d'obtention

Actuellement, deux méthodes principales sont utilisées pour la production du graphène à l'échelle du feuillet individuel : la méthode « Bottom-up » (croissance du feuillet supportée sur un substrat) et la méthode « Top-Down » (formation d'une poudre de graphène) (Figure.I.9) [32].

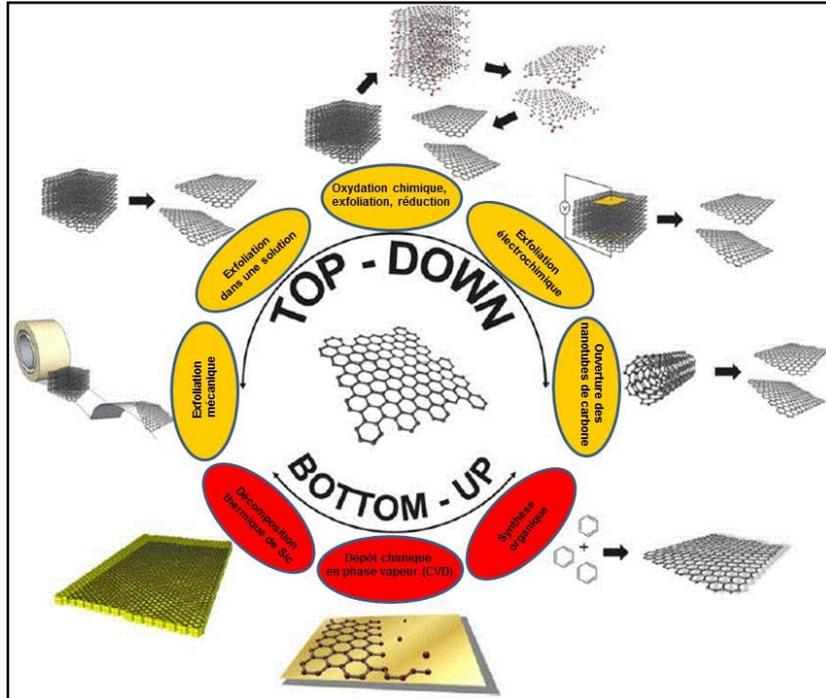


Figure I. 9 : Différentes voies d’obtention du graphène [32]

Parmi les techniques d’obtention du graphène les plus utilisées, on peut citer le clivage micromécanique [23], le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) [33,34], la croissance épitaxiale sur un substrat de SiC [35], l’ouverture de nanotubes de carbone [36], la réduction des feuillets de graphite oxydé [37] et plus récemment c’est le pyrolyse à partir de la biomasse a été rapporté [31].

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l’utilisation du graphène comme support en catalyse. Pour atteindre cet objectif, il est commode de résumer brièvement les avantages et les inconvénients de chaque méthodes (schéma I.1) [38–44].

<p>CHEMICAL OXIDATION</p> <p>Hummer's method</p> <table border="0"> <tr> <td><i>Advantages</i></td> <td><i>Disadvantages</i></td> </tr> <tr> <td>Most used method</td> <td>Impurities and defects</td> </tr> <tr> <td>Large scale production</td> <td>G of low electrical conductivity</td> </tr> <tr> <td>Medium quality G</td> <td>Large production of liquid wastes</td> </tr> </table> <p>Other methods: Brodie, Staudenmaier, Hofmann and Tour</p>	<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>	Most used method	Impurities and defects	Large scale production	G of low electrical conductivity	Medium quality G	Large production of liquid wastes	<p>PYROLYSIS OF PRECURSORS</p> <table border="0"> <tr> <td><i>Advantages</i></td> <td><i>Disadvantages</i></td> </tr> <tr> <td>Low cost</td> <td>Medium quality graphene</td> </tr> <tr> <td>Large scale production</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Green synthesis method</td> <td></td> </tr> <tr> <td>Easy doping</td> <td></td> </tr> </table>	<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>	Low cost	Medium quality graphene	Large scale production		Green synthesis method		Easy doping	
<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>																		
Most used method	Impurities and defects																		
Large scale production	G of low electrical conductivity																		
Medium quality G	Large production of liquid wastes																		
<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>																		
Low cost	Medium quality graphene																		
Large scale production																			
Green synthesis method																			
Easy doping																			
<p>CHEMICAL VAPOR DEPOSITION</p> <table border="0"> <tr> <td><i>Advantages</i></td> <td><i>Disadvantages</i></td> </tr> <tr> <td>High quality G</td> <td>Low production</td> </tr> <tr> <td>Absence of impurities</td> <td></td> </tr> </table>	<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>	High quality G	Low production	Absence of impurities		<p>MECHANICAL EXFOLIATION</p> <table border="0"> <tr> <td><i>Advantages</i></td> <td><i>Disadvantages</i></td> </tr> <tr> <td>High quality G</td> <td>Time consuming</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Low production</td> </tr> </table>	<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>	High quality G	Time consuming		Low production						
<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>																		
High quality G	Low production																		
Absence of impurities																			
<i>Advantages</i>	<i>Disadvantages</i>																		
High quality G	Time consuming																		
	Low production																		

Schéma I.1: Aperçu des procédures de préparation les plus utilisées pour obtenir le graphène

III.3 Modification chimique du graphène

III.3.1 Synthèse de l'oxyde de graphène/graphite

L'oxyde de graphite a une histoire qui remonte à plusieurs décennies, les premières études portaient sur la chimie de graphite ont été rapporté dès 1840 [45,46].

Près de 60 ans après Staudenmaier, Hummers et Offeman ont mis au point un autre procédé d'oxydation en faisant réagir le graphite avec un mélange de permanganate de potassium (KMnO_4) et de l'acide sulfurique concentré (H_2SO_4). En effet, l'oxyde de graphite est constitué d'empilements de feuillets d'oxyde de graphène avec un espacement intercouche entre 6 et 10\AA selon la quantité de molécules de H_2O qui sont présentes entre les plans du graphite après le processus d'oxydation [47].

Encore une fois, Ainsi, ils ont atteint des niveaux d'oxydation similaires à d'autres méthodes pour la formation de l'oxyde de graphite avec peu de différence, surtout, au niveau des produits de ces réactions obtenues en fonction non seulement des oxydants particuliers utilisés, mais aussi sur la source du graphite et les conditions de réaction.

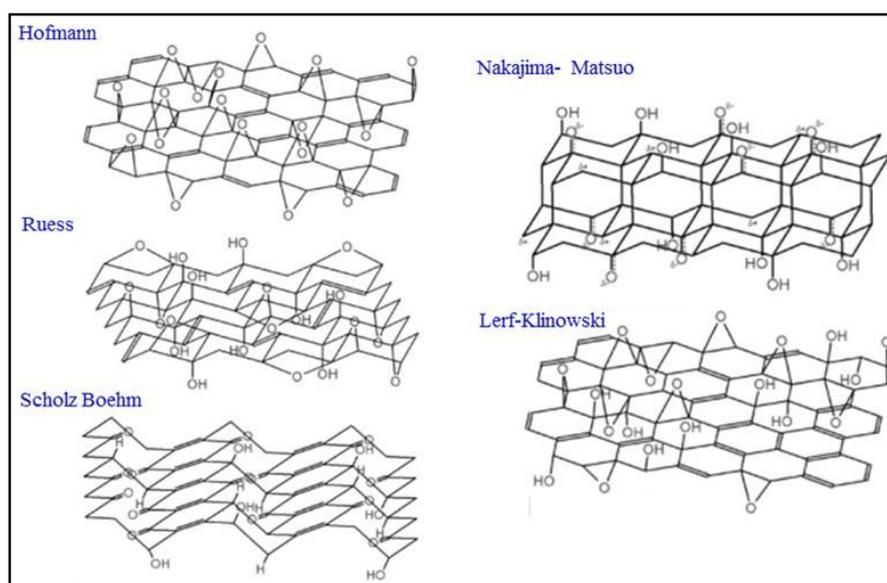


Figure I.10: Modèles proposés par la littérature pour la structure du GO [48].

III.3.2 Réduction de l'oxyde de graphène/graphite

L'oxyde de graphite et l'oxyde de graphène sont des matériaux électriquement isolants en raison de leurs réseaux de liaison sp^2 perturbés par l'oxydation chimique.

Ce paragraphe sera consacré à la réduction de ce matériau, En premier lieu il faut faire la distinction entre l'oxyde de graphène et l'oxyde de graphite. En effet, chimiquement, ils sont semblables, voire identiques, mais structurellement l'oxyde de graphène est très différent à l'oxyde de graphite (schéma I.2).

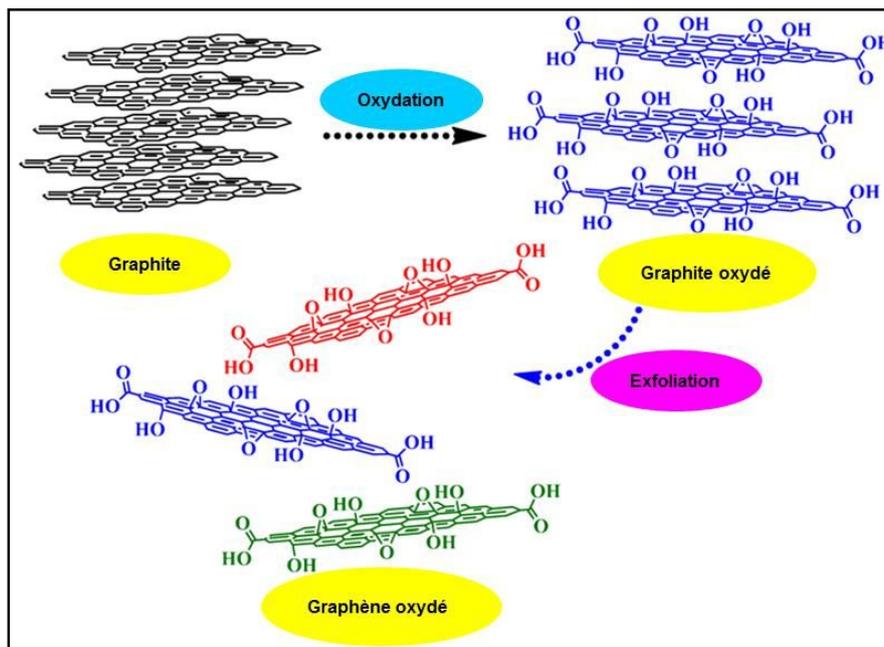


Schéma. I.2 : Synthèse du graphène oxydé à partir du graphite naturel [49]

Une variété de méthodes thermiques et mécaniques peuvent être utilisées pour exfolier l'oxyde de graphite à l'oxyde de graphène, bien que la sonication et/ou l'agitation mécanique de l'oxyde de graphite dans l'eau soient la méthode les plus employée. La sonication dans l'eau ou dans des milieux organiques polaires, en dépit d'être beaucoup plus rapide que l'agitation mécanique, elle provoque des dommages importants aux plaquettes d'oxyde de graphène [50]. Le procédé d'oxydation entraîne aussi la rupture de la structure graphitique en petites fragments [51,52]. Ainsi que, le principal problème de l'exfoliation est la faible concentration de graphène atteinte, qui est généralement inférieure à $0,01 \text{ mg mL}^{-1}$ et la difficulté de concentrer ou d'éliminer les solvants à point d'ébullition élevée est souvent difficile à réaliser. En outre, ces solvants très polaires et visqueux ne sont souvent pas la meilleure option pour certaines réactions catalytiques, ce qui rend cette procédure de préparation de graphène d'une utilisation limitée pour des applications catalytiques.

A ce jour le processus de réduction est parmi les plus importantes réactions de réduction de l'oxyde de graphène, en raison des similitudes entre l'oxyde de graphène réduite et le graphène vierge. Ces méthodes de réduction peuvent être obtenues par des processus chimiques, thermiques, ou des voies de réduction électrochimique. Toutes ces réactions conduisent à des produits qui ressemblent au graphène vierge, en particulier en termes de leurs propriétés électriques, thermiques et mécaniques, ainsi que leur morphologie de surface.

III.3.2.1 Réduction chimique

La réduction chimique du GO, se réalise à partir d'une dispersion colloïdale stable de GO ou de GO fonctionnalisé. La méthode de réduction chimique de GO décrite dans la littérature implique généralement l'utilisation d'hydrazine [53,54] ou de ses dérivés comme le diméthylhydrazine [55]. La réduction chimique par l'hydrazine ou bien ses dérivés consiste à réduire les groupes oxygénés présents sur la surface et sur les bords du GO, ce qui produit en général des nanofeuillets de graphène sans défauts structuraux.

Stankovich et al. [53] ont proposé un mécanisme de réduction des fonctions époxyde par l'hydrazine (Figure I.11).

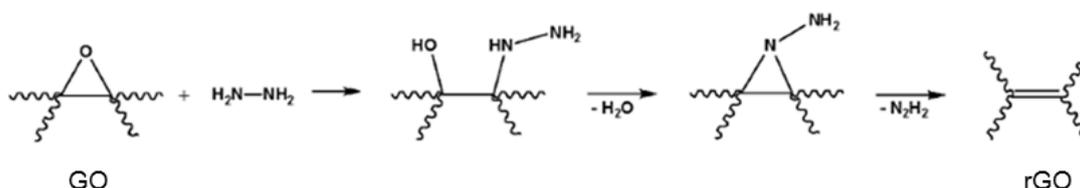


Figure I.11: Mécanisme proposé pour la réduction chimique du GO en rGO par l'Hydrazine [54]

L'hydrazine ou ses dérivés (tels que l'hydrazine [53] et l'hydrate d'hydrazine [53]) sont des agents réducteurs reconnus pour leur efficacité. Par contre, à cause de sa toxicité et de son coût élevé, l'hydrazine n'est pas très utilisée dans le milieu industriel. Ainsi, dans la littérature, d'autres protocoles expérimentaux sont proposés pour éviter son utilisation. La réduction chimique des suspensions colloïdales de GO peut donc aussi être effectuée en utilisant différents agents réducteurs chimiques tels que l'hydroquinone [56], le borohydrure de sodium [57], des composés soufrés [58], l'hydroxyde de sodium [59] et les acides aminés [60].

III.3.2.2 Réduction thermique

La réduction thermique est une autre approche pour réduire les GO à l'oxyde de graphène réduit, ce traitement thermique consiste à éliminer les groupes fonctionnels d'oxyde à partir des surfaces d'oxyde du graphène. Un chauffage rapide (> 2000 °C / min) a été généralement utilisé pour exfolier l'oxyde de graphite pour atteindre le graphène réduit [61,62].

Environ 30% de la masse de l'oxyde de graphite est perdue pendant le processus d'exfoliation thermique, conduisant à des défauts (Figure I.12) de réseau tout au long de la feuille, ces défauts affectent inévitablement les propriétés électroniques du produit.

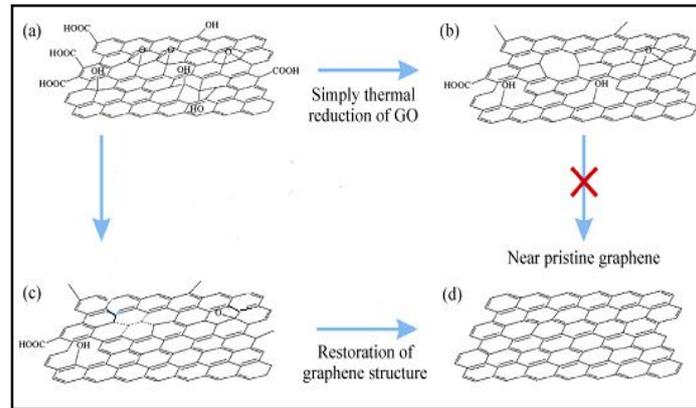


Figure I.12: Structures (a) du GO, (b) graphène thermiquement réduit GO, (c) récupération de la structure de graphène après réduction chimique, (d) graphène vierge

Cependant, une variante qui semble très utile consiste à exfolier directement les résidus carbonés graphitiques obtenus par pyrolyse de précurseurs de carbone turbostratiques [63,64]. Apparemment, l'exfoliation du graphite est très difficile en raison de la haute cristallinité du matériau. Lorsque les carbonés graphitiques sont mal cristallisés, le processus d'exfoliation devient plus facile (schéma I.3).

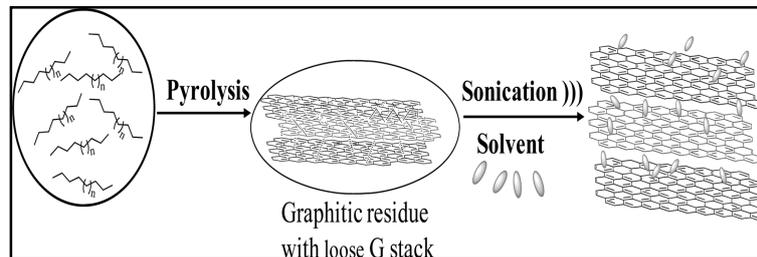


Schéma I.3: Synthèse du graphène à partir des biopolymères

En effet, les précurseurs de ces types de résidus carbonés sont des biopolymères naturels, en particulier des polysaccharides tels que l'alginate ou le chitosane [63,65]. Les carbohydrates sont bien connus comme précurseurs de carbone lors de la pyrolyse dans des conditions modérées conduisant à un graphite mal cristallin. Certains de ces biopolymères naturels, considérés comme des déchets de biomasse, sont des matières premières peu coûteuses.

III.4 Synthèse de différents graphène dopée

La préparation du graphène dopé, la procédure la plus utilisée consiste à introduire l'élément dopant lors de la synthèse du matériau carboné (schéma I.4) [66].

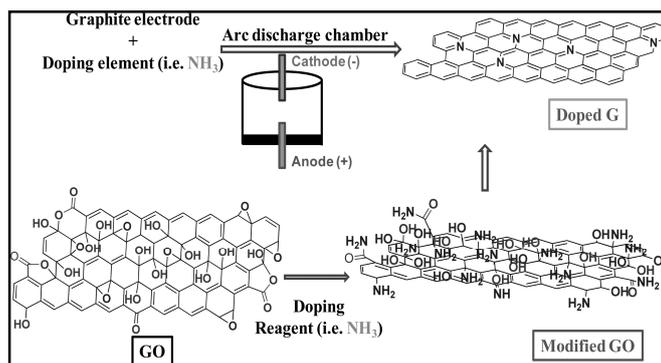


Schéma I.4: Procédure de synthèse de différents graphène dopée

Cette électrolyte consomme les électrodes de graphite sous atmosphère P, N, B ou un autre élément afin d'obtenir du graphène dopé, l'incorporation de cet élément dans le graphène se produit en raison de la haute énergie du procédé [66,67]. D'autres procédures de dopage G sont basées sur la haute réactivité de GO qui peut subir la substitution de l'oxygène par d'autres éléments et peut conduire à l'incorporation de ces éléments par l'addition de réactifs appropriés [66,68,69].

Plus récemment, nous avons décrit un autre procédé de dopage que est basé sur l'utilisation d'un biopolymère naturel, modifié, ou non, ou qui peut déjà contenir l'élément dopant [63,70]. Pendant la pyrolyse, l'hétéroatome s'incorpore facilement dans la couche du graphène (G) qui est formée dans ce procédé. Il a été constaté que le pourcentage de dopage diminue lorsque la température de pyrolyse augmente dans la plage de 600 à 1200°C. Probablement, l'augmentation de la température de pyrolyse améliore la qualité de la feuille G résultante par des défauts de cicatrisation. A cet égard, on peut considérer que le dopage est comme un défaut sur la couche G puisque les hétéroatomes introduisent une certaine contrainte dans les couches et un pourcentage des atomes dopants est expulsé de la feuille G au cours du chauffage thermique[63]. Outre les polymères naturels tels que le chitosane qui agissent comme une source simultanée de carbone et d'azote ou de carragénate qui est une source de carbone et de soufre, une autre possibilité est de modifier le polymère en ajoutant un autre élément tel que les phosphates et les borates (schéma I.5) [70,71].

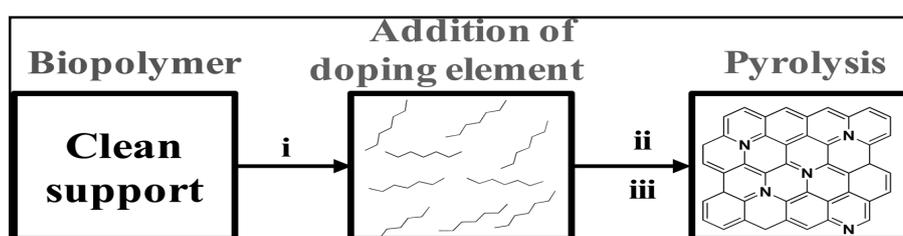


Schéma I.5: Procédure de préparation du graphène dopée basé sur la pyrolyse des biopolymères

III.5 Applications de graphène

Le graphène a suscité un intérêt considérable en raison de la recherche des applications étendues dans le domaine de la nanoélectronique, les biocapteurs, l'administration de médicaments, les super condensateurs, les piles à combustible, le stockage de l'hydrogène (H₂), les transistors, les nanocomposites polymères/graphène [43,72] et plus récemment dans le domaine de la catalyse hétérogène comme support catalytique.

Le développement de nanodispersions de graphène dans une matrice biopolymère a ouvert ces dernières années des applications intéressantes de la science des matériaux. En effet, ces matériaux nanohybrides montrent une amélioration considérable des propriétés physico-chimiques des matrices biopolymère qui ne peuvent normalement pas être obtenus dans les nanocomposites ou des biopolymères conventionnels vierges.

La qualité d'amélioration de ces propriétés est directement liée au degré de dispersion du graphène fonctionnalisé dans la matrice biopolymère. En effet, l'aspect le plus important de ces nanocomposites est qu'ils permettent d'obtenir des matériaux avec de d'excellentes propriétés à très faible teneur en graphène [73].

Dans notre travail, on va s'intéresser à l'utilisation du graphène comme support en catalyse hétérogène. De plus, la disponibilité récente des suspensions d'oxyde de graphène (GO), de GO réduit et d'autres matériaux à base de graphène (G) a fourni de nouvelles opportunités pour le développement de MNP supportés en tant que catalyseurs.

Première Partie : Etude bibliographie

Chapitre II: Nano-biocomposites hybrides à base de chitosane

Introduction

La stabilité limitée (thermique et mécanique) des polymères organiques constitue un frein pour leur utilisation en catalyse en particulier celles exigeant des conditions de température et de pression élevées. Dans cette perspective, la préparation de systèmes combinés « chitosane-argile » ou « chitosane-graphène » apparaît comme solution originale pour améliorer la stabilisation de supports catalytiques à base de chitosane.

I Nanobiocomposites hybrides

Comme cité précédemment, il est possible d'améliorer les propriétés mécaniques et thermiques des biopolymères par l'incorporation de nano-objets au sein de la matrice biopolymère afin de concevoir par exemple des matériaux hybrides organiques-inorganiques présentant des propriétés mécaniques, barrières, thermiques et optiques améliorées [74].

De manière générale, les nanocharges sont classées en 3 groupes suivant leurs facteurs de forme :

- Les nanocharges isodimensionnelles lorsque ses trois dimensions sont nanométriques comme les nanoparticules de la silice sphérique.
- Les nanocharges tubulaires lorsque ses deux dimensions sont nanométriques comme les nanotubes de carbone.
- Les nanocharges lamellaires lorsqu'une dimension est nanométrique comme les argiles plaquettaires et le graphène.

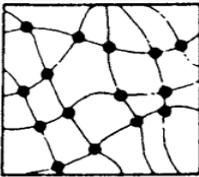
II Systèmes gélifiants

Dans un contexte économique et écologique, la préparation de nouveaux matériaux performants issus de la biomasse animale et végétale occupent aujourd'hui une place prioritaire dans les débats scientifiques et géostratégiques et continuent de mobiliser de nombreux efforts. Cette orientation trouve ses racines dans la possibilité de réduire notre dépendance aux énergies fossiles (pétrole) et de minimiser l'impact négatif de l'industrie chimique sur l'environnement.

Dans ce contexte, les polysaccharides sont des hydrocolloïdes qui possèdent la propriété de gélifier les systèmes aqueux. Lors de cette partie nous définissons dans un premier temps les gels organiques puis nous traiterons le cas du chitosane, le polysaccharide, qui fera l'objet du travail de ce mémoire. Nous étudierons également les paramètres, les techniques et les propriétés qui nous conduiront à obtenir des films et des microsphères qui serviront comme supports catalytiques de complexes organométalliques qui sont l'un des objectifs principaux de notre travail.

Les gels sont des réseaux tridimensionnels constitués par une faible quantité (0,1 à 10 %) d'une substance dans laquelle l'eau ou un autre solvant est retenue. Ils peuvent ainsi être obtenus à l'aide de tensioactifs, d'émulsions, de suspensions ou de polymères. Étant donnée la difficulté de définir de manière générale et universelle les gels, divers critères basés sur les propriétés du matériau ont été publiés dans la littérature. Ainsi, Guenet considère qu'un gel ne doit pas se dissoudre mais seulement gonfler dans son solvant de préparation [75,76].

Tableau I.3 : les types de gels selon leurs origines

Type de gel	Représentation schématique	Caractéristiques
Gels permanents ou irréversibles = gel chimique		Formation de liaisons covalentes qui conduit à la création d'un réseau permanent de type Caoutchoutique.
Gels non permanents ou réversibles = gel physique		Ces systèmes peuvent repasser à l'état liquide après modification de la température ou de pH, d'où les interactions sont électrostatiques de type Van der Waals,

III Mises en forme de gel de chitosane

Le chitosane est un biopolymère naturel, caractérisé par une forte affinité pour les métaux de transition et par la facilité de sa mise en oeuvre sous forme de colloïdes, flocons, perles de verre, fibres de gel, monolithes, membranes et microsphères. La complexité de son architecture macromoléculaire, sa réactivité chimique et la possibilité de sa mise en forme en font un candidat potentiel pour la préparation de supports catalytiques pour des transformations en phase hétérogène[77].

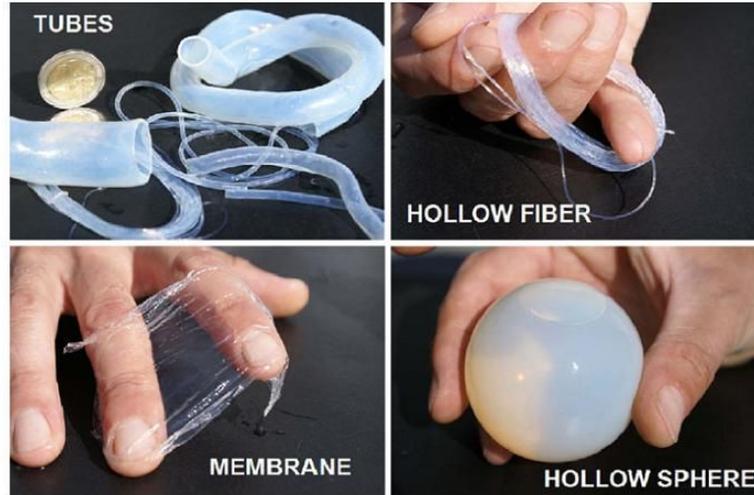


Figure I.12 : Des exemples de la mise en forme du chitosane

IV Préparation des films de chitosane

➤ Structure du nacre naturel

En effet, le chitosane se dissout uniquement en milieu acide par protonation des groupes amine présents sur la macromolécule. L'équilibre suivant décrit l'état d'ionisation du polyélectrolyte en solution [78].

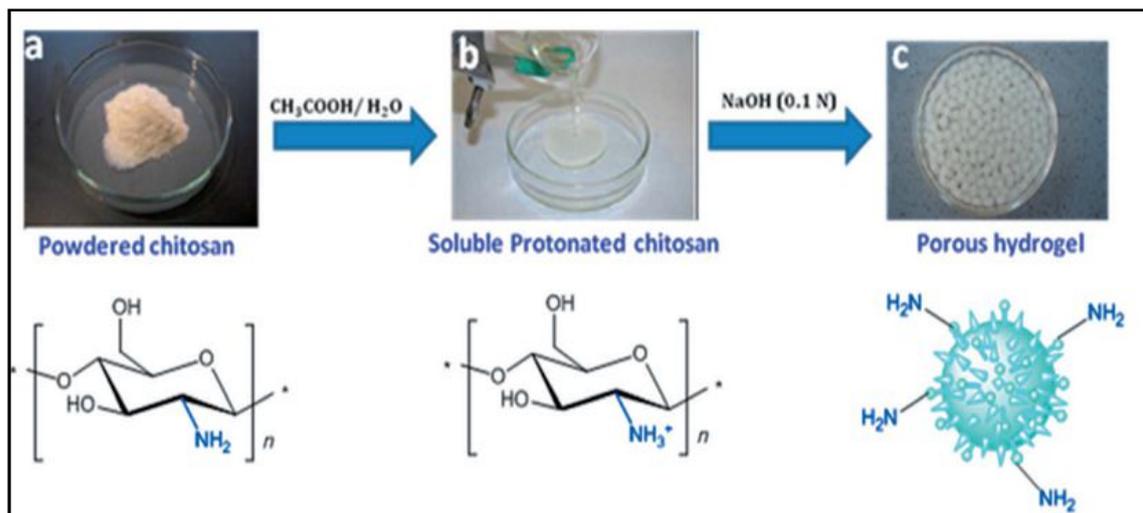
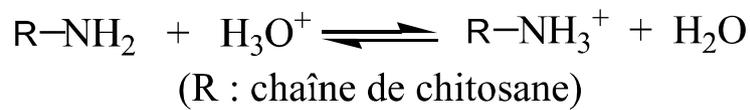


Figure I.13 : Préparation multi-étapes de l'hydrogel poreux en chitosane. a) poudre de chitosane (CS-NH₂). b) chitosane solubilisé dans l'acide acétique (CS-NH₃⁺). c) microsphères de chitosane (CS-NH₂)

V Préparation des microsphères de chitosane

La préparation des microsphères poreuses de chitosane se réalise en deux étapes : dans un premier temps par son solubilisation dans une solution acidifiée. En effet, cette étape conduit à la transformation des groupements amine en fonction ammoniums solubles en milieu aqueux. La deuxième étape qui consiste en l'introduction de cette solution dans un bain basique conduit à la déprotonation instantanée des groupements ammoniums en fonction amines conduisant ainsi à l'insolubilité du polymère, provoquant à l'enchevêtrement des fibres du polymère dans les trois dimensions et à la formation de microsphères poreuses. Ces microsphères d'hydrogels sont en général composées de 2% de matière organique et de 98% de solvant, en l'occurrence l'eau [79].

V.1 Les aérogels de chitosane

Les aérogels de chitosane sont des solides poreux de surface spécifique important avec une excellente accessibilité aux fonctions aminées des polymères. En effet, les aérogels de chitosane sont préparés par séchage de leurs hydrogels. Plusieurs méthodes d'élaboration des aérogels de chitosane ont été décrites dans la littérature nous présenterons ci-après les principales méthodes de séchage qui ont été rapportées dans la littérature ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

V.1.1 Séchage par évaporation

Lors de l'évaporation de l'hydrogel, le gel se contracte en perdant son volume initialement occupé par le liquide. Le gel devient de plus en plus rigide lors du séchage et la tension de surface du liquide augmente proportionnellement à la diminution du diamètre des pores de gel qui est dénommé xérogel. En effet, lorsque le réseau devient trop rigide sa tension de surface n'est plus capable de déformer le réseau, ainsi la probabilité de destruction du réseau devient très importante due à l'existence de traction capillaire liquide-gaz. Si on veut conserver la structure de l'hydrogel lors du séchage, il est donc nécessaire d'utiliser une autre méthode que l'évaporation [80].

V.1.2 Séchage à froid ou lyophilisation

C'est un procédé qui permet d'éliminer l'eau contenue dans un gel par congélation sous vide à basse température et basse pression, la glace sublime et se transforme en vapeur d'eau sans passer par la phase liquide ce qui permet la formation des cryogels secs qui conserve bien le volume de l'hydrogel initial [76].

V.1.3 Séchage supercritique

Cette technique consiste à sécher dans des conditions supercritiques le gel sans détruire sa porosité de façon à récupérer un matériel sec et qui représente la texture du gel intermédiaire. Un composé pur peut se trouver sous trois états physiques Q (Figure I.14) : liquide, solide et gaz, décrits par trois variables d'état, la température (T), la pression (P) et le volume molaire (V). Ces trois états sont séparés par des courbes de transition solide-gaz, liquides-gaz et solide-liquide ou les deux états coexistent. Le point critique correspond à la fin de la courbe de changement d'état liquide-gaz.

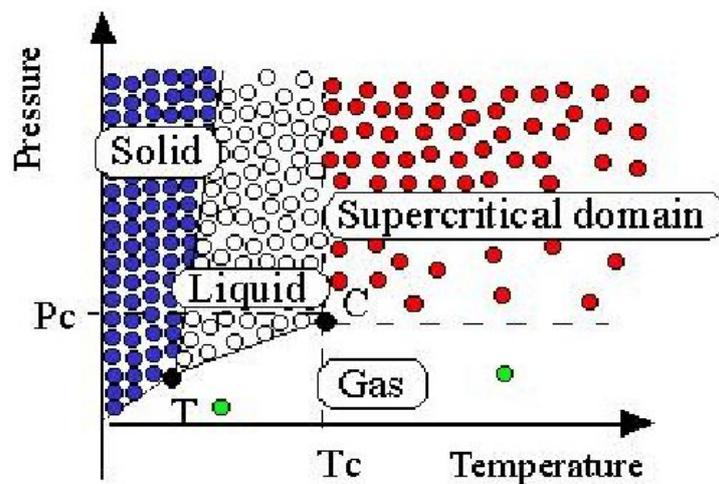


Figure I.14: Schéma du principe du séchage en milieu CO₂ supercritique

Au delà du point, défini par une pression critique (P_c) et une température (T_c) critique, se situe le domaine supercritique (SC). Il est possible de passer de l'état liquide à l'état gazeux de façon continue, c'est-à-dire sans franchir la ligne de transition liquide-gaz, en contournant le point critique. Le séchage supercritique se fait dans un autoclave à une température légèrement supérieure à la température critique du CO₂. Ainsi, le passage de la phase liquide à la phase vapeur se produit sans apparition d'interface. L'existence d'une interface dans un milieu poreux lors du séchage du gel par évaporation classique, développe des forces de tension superficielle énormes sur la paroi des pores entraînant l'effondrement de la structure[80].

Le fait que l'eau et le CO₂ liquide ne soient pas parfaitement miscibles rend le séchage en milieu CO₂ supercritique impossible. Par contre, l'éthanol est parfaitement miscible avec le CO₂ liquide. C'est pourquoi une étape de déshydratation dans des bains selon un gradient croissant de concentration en éthanol (10, 30, 50, 70, 90 et 100% (V/V)) [81]. Chaque bain dure quinze minutes. Après égouttage, les microsphères sont introduites dans un autoclave (Polaron critical point drier) (Figure I.15) et sont plongées dans du CO₂ liquide (50 bar, 20°C).

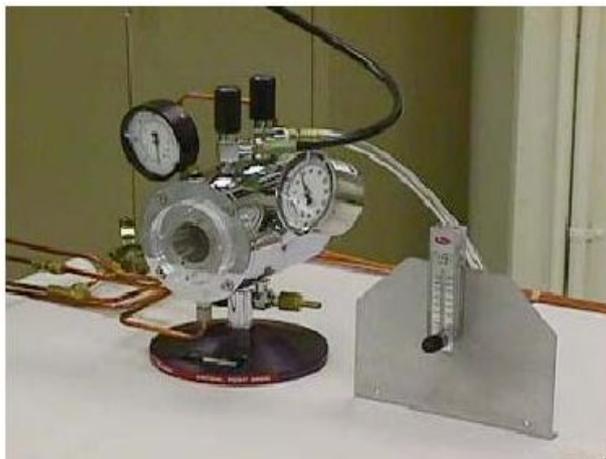


Figure I.15: photographie de l'autoclave *Critical point drier de polaron* utilisé pour le séchage en milieu CO₂ supercritique.

Cette étape permet d'échanger l'éthanol contenu dans les microsphères par du CO₂ liquide. Une purge permet ensuite d'éliminer l'éthanol du milieu. La montée en température jusqu'à 31°C augmente la pression à 37 bars ce qui a pour effet le changement d'état du CO₂ liquide à l'état supercritique. La dernière étape consiste à évacuer le CO₂ supercritique pour récupérer les microsphères sèches. Les hydrogels séchés en conditions supercritiques deviennent alors des aérogels.

V.2 Caractérisation texturale des aérogels :

La mesure du volume poreux et de la surface spécifique d'un solide sec est une caractérisation importante dans les domaines de l'adsorption et de la catalyse, parce qu'elle permet d'évaluer l'accessibilité des molécules au matériau étudié [82].

➤ La porosité des aérogels

L'accessibilité au support dépend étroitement de sa porosité. Il existe trois types de porosité : la microporosité (taille de pore < 2 nm) présente dans des supports comme les zéolithes et les matériaux carbonés. La mésoporosité (taille de pore entre 2 nm et 50 nm), typique pour les silices de type MCM-41 et SBA-15 et la macroporosité communément observés dans des monolithes destinés à la séparation chromatographique et aux polymères de type polystyrène.

Quant aux microsphères de chitosane, séchées dans des conditions supercritiques, elles forment un réseau continu de taille de pores allant de la mésoporosité à la macroporosité (Figure I.16).

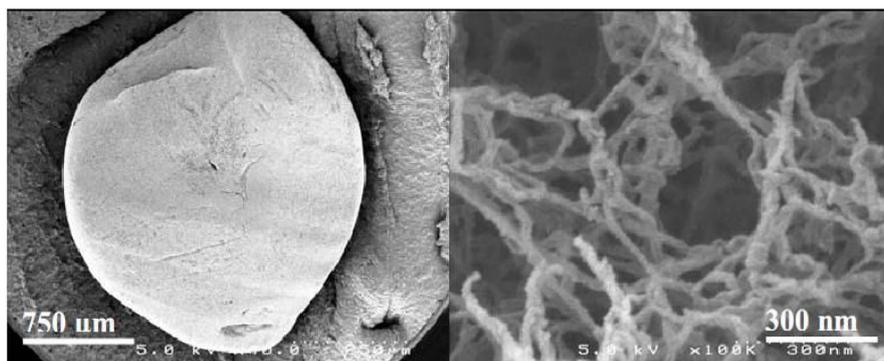


Figure I.16 : Le cliché d'une coupe de microsphère de chitosane

Les analyses par volumétrie d'adsorption d'azote à 77 K confirment la texture macroporeuse de ces microsphères. La surface spécifique obtenue par la méthode BET est proche de $150\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Alors que quand les microsphères de chitosane sont lyophilisées, leur surface spécifique ne dépasse guère $1\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Figure I.17) [83].

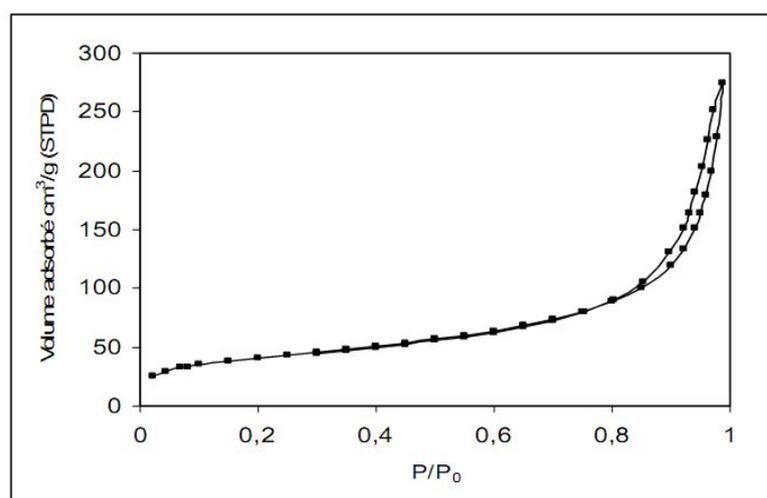


Figure I.17: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de microsphères de chitosane [83].

➤ Stabilité des aérogels

La stabilité des aérogels de chitosane a été largement étudiée. R. Valentin et al. ont rapporté les résultats d'étude sur deux isothermes du même échantillon effectuées à deux semaines d'intervalle. Il a été rapporté que la surface spécifique reste constante alors que les microsphères sont stockées sans protection particulière. La différence de surface spécifique entre les deux échantillons est dans le domaine de l'erreur d'analyse [83].

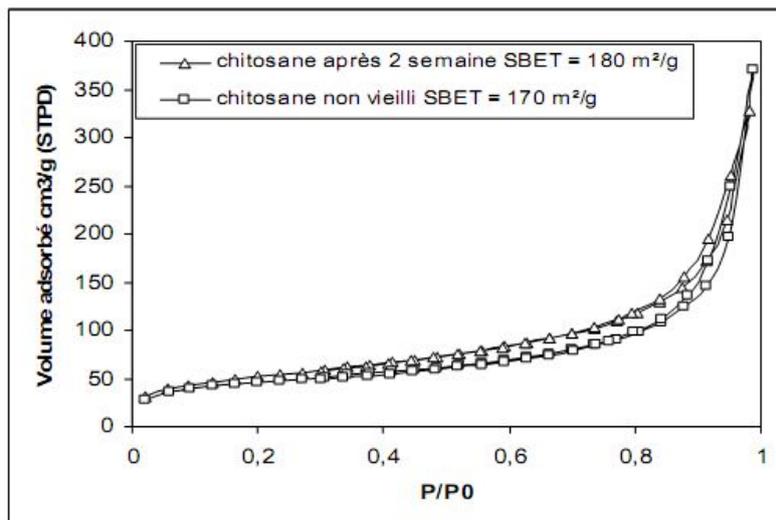


Figure I.18: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote d'aérogels de microsphères de chitosane après fabrication et après un vieillissement de deux semaines

VI Comparaison entre les polysaccharides appliqués en catalyse

Les polymères naturels ou biopolymères (cellulose, alginates, polyaminoacides...) possèdent un certain nombre de propriétés qui leur confèrent la qualité de supports potentiellement intéressants pour la catalyse. Particulièrement, la présence de groupes fonctionnels, une surface accessible et réactive, un caractère hydrophile modulable, une insolubilité quasi totale dans les solvants organiques et une stabilité thermique acceptable.

De plus, certains d'entre eux comme les polysaccharides et les polyaminoacides (Figure I.19) possèdent au sein même de la chaîne polymère des centres stéréogéniques largement exploitables dans des réactions sélectives par le biais de chiralité directe ou induite. Malgré la démonstration de leur capacité pour certains d'entre eux à complexer les ions métalliques [84] [85] et en dépit de leur grande disponibilité dans la nature, ces solides ont été très peu utilisés dans le domaine de la catalyse.

Les catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation ont été développés depuis plusieurs années par la chimie combinatoire. Leurs applications ont été récemment discutées dans plusieurs articles visant à remplacer les matériaux provenant de la chimie du pétrole par ceux provenant de la biomasse. Ceci est dû à la possibilité de les utiliser en phase liquide et qui pourrait faciliter la séparation, la récupération et la réutilisation des catalyseurs, et aussi améliorer la séparation des produits mélangés [86].

Akabori et coll. [87] en 1956 ont été les premiers à avoir utilisé des polysaccharides comme supports de catalyseurs en induction asymétrique. Ils ont immobilisé du palladium sur la soie pour des réactions d'hydrogénation visant la synthèse d'amines et d'acides aminés optiquement actifs. Des excès énantiomériques allant de 30% à 66% (Figure I.19) ont été obtenus.

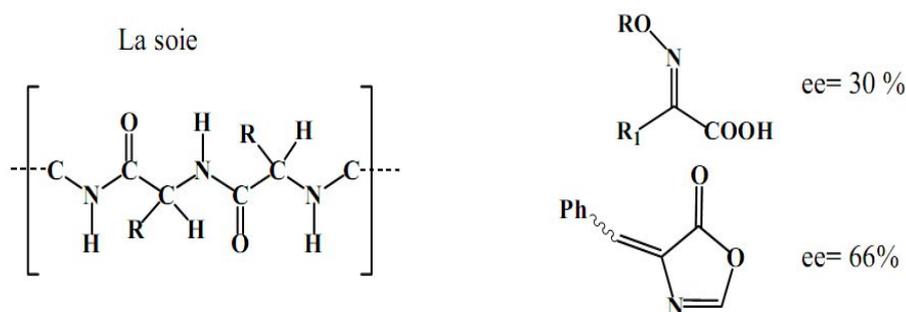


Figure I.19 : Hydrogénation asymétrique catalysée par Pd/soie

Alper et coll. [88] ont immobilisé du PdCl₂ sur le poly-L-leucine pour catalyser la réaction de carbonylation du but-2-èn-1-ol en lactone chirale correspondante (Figure I.20).

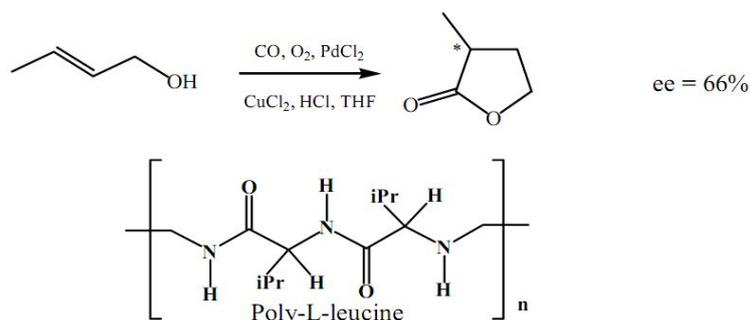


Figure I.20 : carbonylation asymétrique

VII Interactions « chitosane-argile » et « chitosane-graphène »

Dans des systèmes hybrides chitosane-argile et chitosane-graphène, la présence de chaque élément induit des effets considérables sur la topologie de l'autre composante mais également sur le matériau en entier, ce qui peut entraîner par exemple une densification (compaction) ou une expansion de chacune des phases mises en jeu (empilement des feuillets d'argile/graphène ou enchevêtrement polymérique du chitosane) et donc affecter la réponse du matériau hybride pour l'application recherchée. A titre d'exemple, la variante carboxyméthylée du chitosane peut modifier la microstructure, la rhéologie et la capacité de rétention d'eau d'une argile. Ceci permet d'entrevoir la possibilité d'obtenir des systèmes hydrophiles ou hydrophobes selon l'application recherchée [89].

Conclusion

En conclusion, la chitine et son produit de transformation le chitosane, sont des polymères de polysaccharide très abondants dans la nature, bioactifs et biodégradables et sont produits à faible coût. Ils sont souvent utilisés dans l'industrie alimentaire ou pharmaceutique grâce à leurs propriétés épaississantes et de gélification qui peuvent varier de manière très significative même pour des petites quantités de polymère.

La bibliographie concernant les nanocomposites à matrice biodégradable est très abondante. Les clefs de la réussite des nanocomposites sont la dispersion des charges et le contrôle des interactions polymère/particules. L'utilisation des argiles possédant des caractéristiques et des topologies différentes (la sépiolite étant une argile fibreuse, l'halloysite étant tubulaire et la montmorillonite étant lamellaire) en faible concentration permet d'améliorer énormément les propriétés des matrices polymères et de préparer de nouveaux supports catalytiques, verts et complètement biodégradables.

L'émergence de nouveaux matériaux et principalement le graphène pourraient faire de l'ombre aux phyllosilicates. Le graphène partage en effet, de nombreuses caractéristiques structurelles, des propriétés (physique, chimique, etc.) et des différentes voies de préparation de graphène. Leurs applications sont ensuite abordées avec une attention particulière portée à leur emploi comme support pour la catalyse hétérogène.

Première Partie : Etude bibliographie

Chapitre III: Applications en catalyse

Introduction

La formation de nouvelles liaisons carbone-carbone (C-C) ou carbone-hétéroatome (C-Het) pour la formation de nouveaux composés est un défi constant pour le chimiste organicien. La catalyse hétérogène utilisant des nanoparticules métalliques (MNP) a permis notamment l'avènement des réactions de couplage croisé qui ont révolutionné les techniques de formation des liaisons C-C et C-Het. Ces derniers peuvent être obtenus avec une large gamme de groupes fonctionnels sous des conditions de réaction douces [90–93].

Outre, près de 80 % des procédés que l'industrie chimique a mis en œuvre font appel à la catalyse hétérogène, du fait des avantages liés à la facilité de séparation des produits et du catalyseur d'une part et du recyclage efficace du catalyseur d'autre part. De plus, les catalyseurs hétérogènes sont relativement beaucoup plus écologiques que leurs analogues homogènes, sont facile à mettre en œuvre et à utiliser dans des réacteurs en continu et en absence de solvant. La méthode la plus communément utilisée étant le greffage d'un catalyseur homogène sur un support solide (polystyrène, silicate, charbon...). Le problème majeur associé à cette immobilisation concerne la perte de l'activité catalytique de l'entité immobilisée. En effet, ceci est dû à plusieurs raisons : (i) problème d'accessibilité au site catalytique, (ii) réaction limitée par la diffusion, (iii) désorption des réactifs et incompatibilité avec la polarité du support, (iv) perte d'un ou de plusieurs degrés de liberté de l'entité catalytique, (v) difficulté d'accommoder un état de transition énergétiquement favorable. Pour pallier cette problématique, de nouveaux supports ont été testés pour l'immobilisation. Alors l'objectif de notre étude est de développer de nouveaux supports de catalyseurs tout en maintenant l'activité catalytique du milieu homogène et en même temps de bénéficier des avantages de l'hétérogénéisation de ces systèmes catalytiques.

I Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une substance, solide, liquide ou gaz, qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux. Le catalyseur ouvre donc à la réaction un chemin nouveau, plus facile, et son choix pour une application industrielle, découle de trois propriétés fondamentales: son activité, sa sélectivité et sa stabilité [94].

II Catalyse hétérogène

Bien que la catalyse homogène offre des propriétés intéressantes, il est souvent nécessaire d'inclure un processus de séparation supplémentaire très coûteux à la fin de la réaction pour récupérer le métal catalytique, particulièrement dans le cas des métaux précieux et dans la synthèse des ingrédients pharmaceutiques [95].

Ce processus de séparation peut représenter un défi très difficile dans certains cas. Pour cette raison, de nombreux développements se sont focalisés sur l'immobilisation des métaux catalytiques sur des matériaux inertes, ou sur des solides fonctionnalisés [96]. Plusieurs supports peuvent être utilisés pour immobiliser les complexes métalliques, comme la silice, les particules de carbone, les polymères de type « Tantagel » et les polysaccharides, ces derniers présentent la particularité d'être non toxique, biodégradable et facilement manipulable.

Dans ce contexte, la complexité moléculaire des polysaccharides et leurs propriétés intrinsèques sont parues comme des atouts supplémentaires pour préparer de nouveaux catalyseurs supportés. Dans le cadre de cette continuité, notre contribution portera sur la préparation de catalyseurs de palladium ou de cuivre supportés sur des matériaux hybrides à base de chitosane qui ont une porosité, une structure bien définie ainsi qu'une stabilité accrue. Lors de cette étude nous testerons leur activité, sélectivité, efficacité et leur recyclage dans différentes réactions à savoir de couplage C-C de type Sonogashira ainsi que le couplage C-S arylation.

D'après une revue de la littérature on peut constater que pour avoir un bon catalyseur à base de chitosane il faut tout d'abord jouer sur des caractéristiques très importantes à savoir : la surface spécifique, l'activité catalytique, la sélectivité et la durée de vie [78,90,97-99].

III Etude de réaction de couplage Carbone-Carbone

Les réactions de couplages pallado-catalysés ont connu un grand développement depuis les années 70, en particulier suite à l'omniprésence des liaisons C-C dans de nombreuses applications en synthèse organique [100]. Cependant, la nécessité de diminuer les contaminations des produits de réaction par les espèces métalliques reste un véritable défi qui passe par le recyclage ou une élimination efficace des catalyseurs à la fin de la réaction. Ainsi, nous avons donc décidé d'investiguer dans ce domaine qui reste à ce jour moins bien exploré.

III.1 Réaction de Sonogashira

C'est un couplage entre un alcyne terminal et un dérivé halogéné pour former un alcyne disubstitué.

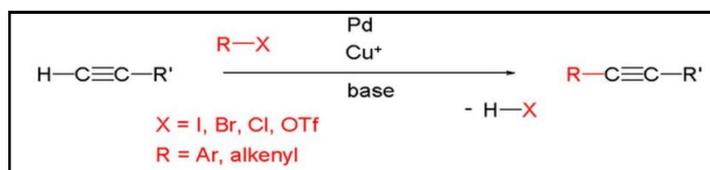


Figure I.21: Principe de couplage de Sonogashira

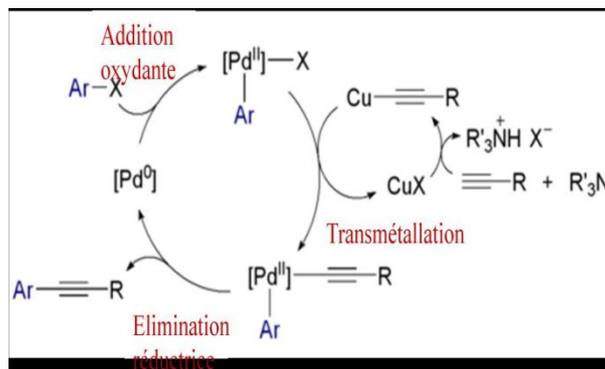


Figure I.22: Cycle catalytique de Sonogashira en présence de Cu

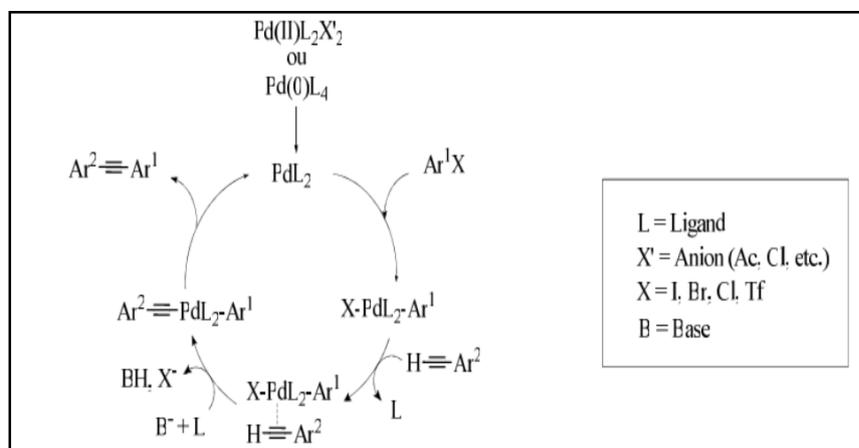


Figure I.23: Cycle catalytique de Sonogashira sans Cu

Le couplage de Sonogashira se déroule en trois étapes :

- Addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le complexe de palladium ;
- La transmétallation entre le complexe de palladium et l'arylacétylène ;
- Elimination réductrice permettant la libération du produit de couplage et la régénération de l'espèce catalytique [100,101].

IV Etude de réaction de couplage Carbone-hétéroatome

Une tendance générale à la catalyse est de remplacer les métaux précieux très coûteux, le Pd en particulier, par des métaux de transition de première rangée plus abondants et moins onéreux. Ainsi, il a été nécessaire de développer de nouveaux catalyseurs à base des métaux plus abondants pour des réactions de couplage croisé.

Par conséquent, pour des raisons économiques, il est urgent de trouver une alternative aux catalyseurs de Pd basés sur des métaux de transition de première rangée [91,102,103].

Il existe quelques travaux dans la littérature montrant que le Cu sous certaines conditions peut catalyser certains types de réaction d'Ullmann, C- X par couplages croisée entre les iodures d'aryle et les amides, les thiols ou les phénols [104].

Lors de notre présent travail nous sommes intéressés à l'utilisation du cuivre en tant que catalyseur principal dans la formation de liaisons carbone-hétéroatome.

En effet, ceci du fait que d'un point de vue chimique, le cuivre présente quatre degrés d'oxydations usuels, le cuivre moléculaire (natif) Cu (0) et les ions Cu (I) et Cu (II) sont communs alors que l'existence de l'ion Cu (III) n'a été démontrée que dans des intermédiaires réactionnels. Le cuivre est un élément de transition appartenant au même groupe du tableau périodique que l'or et l'argent. En solution, le cuivre se retrouve généralement à deux degrés d'oxydation : +1 et +2

Outre l'utilisation d'espèces métalliques solubles, l'utilisation de NP métalliques supportés sur un matériau de grande surface approprié est une stratégie générale pour développer des catalyseurs réutilisables hétérogènes [105]. La plupart des études sur les NP métalliques supportées ont utilisé des oxydes métalliques, amorphes ou poreux pour déposer les espèces de métaux actifs [106]. Outre les oxydes métalliques, les carbones actifs ont été parmi les solides préférés pour développer des catalyseurs hétérogènes à base de NP métalliques supportés [107].

Plus récemment, avec l'avènement du graphène (G) et des matériaux apparentés, il y a eu un grand intérêt à exploiter les propriétés de ces nanoformes de carbone comme support des NP métalliques [108].

Le graphène est constitué d'une couche d'atome de carbones sp^2 d'épaisseur en arrangement hexagonal. Le graphène en tant que support offre plusieurs avantages incluant une grande surface spécifique et un contrôle de l'activité catalytique du métal supporté par chevauchement de l'orbital p étendu du graphène avec les orbitales d des atomes métalliques à l'interphase. Ce recouvrement orbitaire p-d peut modifier la densité électronique des atomes métalliques des NP supportés. De plus, le graphène a une capacité d'adsorption élevée qui peut être utile pour amener les substrats et les réactifs à proximité immédiate des NP métalliques actifs. Nous avons récemment rapporté une méthodologie efficace pour la synthèse de graphène à partir de déchets de biomasse. Le traitement par pyrolyse d'une série de biopolymères comprenant l'alginate, le chitosane et le carragénane donne du graphène ou des graphènes dopés en N, B et S qui ont été utilisés avec succès comme catalyseurs sans métaux dans diverses transformations organiques [63,109,110].

IV.1 Formation de liaisons C-S

La formation de liaison C (aryl)-S constitue une étape-clé dans la synthèse de nombreuses molécules. En effet, ces liaisons sont présentes dans des molécules possédant des propriétés médicinales importantes comme le domaine thérapeutique tels que le diabète et les médicaments anti-inflammatoires et les maladies d'Alzheimer et de Parkinson et aussi industriellement[111,112].

Cependant, la formation de liaisons C(aryle)-S a été beaucoup moins bien étudiée que les autres liaisons carbone-hétéroatome correspondantes telles que C-N, C-O et C-P, en raison de la forte coordination de l'atome de soufre. De plus, il désactive complètement le catalyseur. Par ailleurs, la formation de disulfure en particulier par couplage oxydant de thiols est également un-facteur limitant dans ce domaine.

Afin de surmonter ces difficultés et de remplacer le procédé traditionnel de réaction de couplage croisé C-S qui nécessite habituellement des conditions réactionnelles dures et des solvants polaires fortement basiques, toxiques et à haut point d'ébullition, des efforts considérables ont été fait au cours des dernières décennies [113].

A cet effet, ces dernières années, les systèmes catalytiques métalliques ont été largement étudiés pour surmonter cette problématique, notamment les catalyseurs à base de métaux comme le Pd, le Ni, le Fe, le Cu et le Co. Très récemment, des catalyseurs à base de l'In et de Bi, ont également suscité beaucoup d'intérêt, ce qui a entraîné le développement de nouvelles méthodes de formation des liaisons C-S. De plus, avec ces catalyseurs, divers réactifs soufrés ont été utilisés avec succès comme substitués de soufre pour la synthèse des sulfures d'aryle [114].

Les systèmes catalytiques à base de palladium nécessitent d'utilisation des phosphines ou des ligands organophosphorés qui sont généralement difficiles à préparer et peu respectueux de l'environnement [115]. En outre, les systèmes catalytiques récents utilisant le Ni, le Fe, le Co et le In ont permis la formation de liaisons thioéther par réaction entre les halogénures d'aryle et les thiols [116].

➤ Couplage de C-S

C'est un couplage entre les halogénures d'aryles et les thiols pour former des sulfures de diaryle.

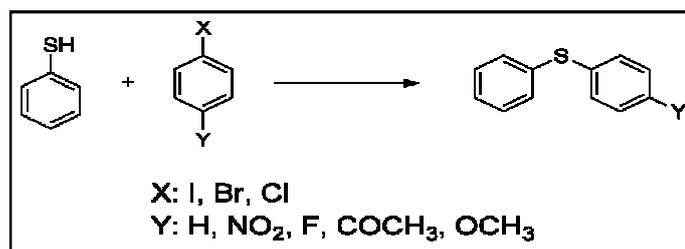


Schéma I.6: Couplage C-S de thiophénol et d'halogénures d'aryle pour former des sulfures de diaryle.

IV.1.1 Etude mécanistique de couplage C-S

Le cycle catalytique globale de la réaction de couplage carbone-soufre qui est généralement admis est constitué de trois principales étapes. La première étape de ce cycle catalytique est l'addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le complexe cuivre (I) générant une espèce de cuivre (II). Ensuite, l'étape dite de transmétallation permet de former le complexe cuivre-thiolate. Enfin, l'élimination réductrice mène à la formation du thioéther de diaryle et à la régénération de l'espèce cuivre(I) [91].

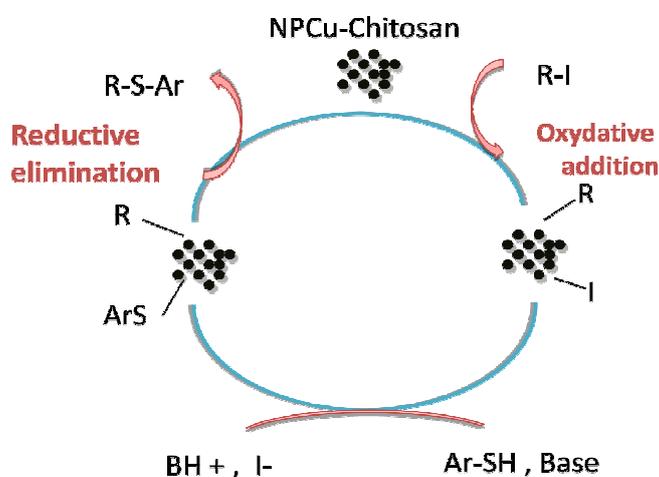


Schéma I.7: Mécanisme proposé pour la synthèse des thioéthers aryliques.

IV.2 Réaction de couplage de Manich A₃

Le couplage A₃ est une réaction de type Mannich qui trouve une application synthétique pour la préparation de propargylamines en combinant en une seule étape les trois précurseurs. Certaines propargylamines présentent une activité biologique intéressante et sont utilisées comme médicaments tels que la rasagiline pour la prévention ou le traitement des troubles cardiovasculaires.

L'utilisation de graphène comme support des NP métalliques est un sujet d'actualité dans la catalyse hétérogène essayant de déterminer les avantages que le graphène peut offrir pour améliorer l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs[108,117]. Souvent, une activité catalytique plus élevée pour les NP métalliques supportés par G a été observée et l'effet bénéfique de G attribué à sa grande surface, une grande accessibilité, une dispersion facile en phase liquide, une capacité d'adsorption élevée et surtout une forte interaction métal-G. Il est donc important de déterminer si éventuellement pour la réaction A₃, l'utilisation de G comme support de Cu abondant conduit à un catalyseur de haute activité [118].

IV.2.1 Intérêt des amines propargyliques

La préparation de propargylamines, molécules à hautes valeurs ajoutées, par une voie de catalyse hétérogène est très importante. On désigne par propargylamine tout composé organique contenant une fonction amine en position β d'un alcyne. Ces propargylamines sont des réactifs polyvalents pour la synthèse organique. Ils sont généralement utilisés en tant que précurseurs pour la préparation de produits biologiquement actifs tels que des β -lactames, des peptides, des analogues des produits naturels, et des produits à usage thérapeutique [119].

Quelques exemples de biomolécules à motif propargylamines, sont représentés ci-dessous (Schéma I.8)

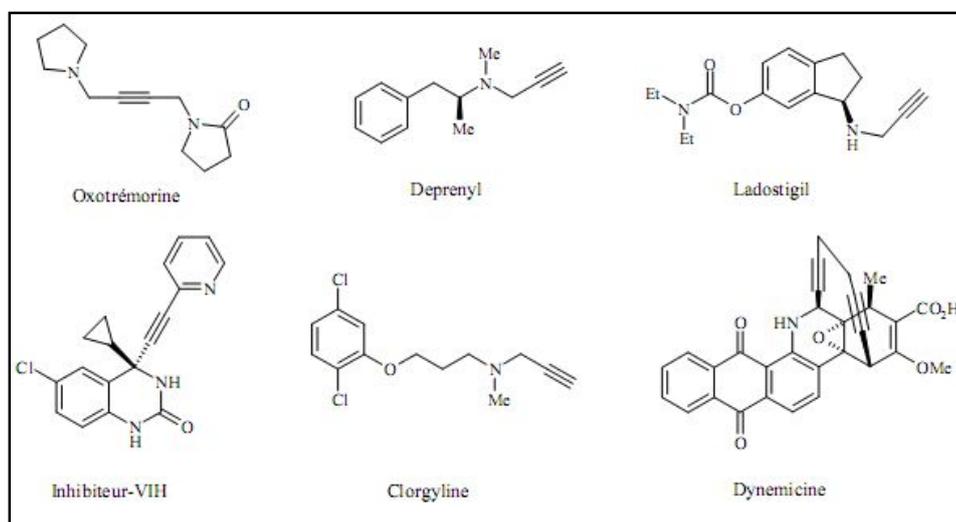


Schéma I.8: Exemples de biomolécules à motif propargylamines

En raison de ces intérêts, la découverte de nouvelles méthodologies de synthèse, efficaces et rapides, de ce type de molécules est devenue un challenge très important en synthèse organique. A cet effet, diverses stratégies de synthèse ont été mises au point pour accéder aux amines propargyliques.

IV.2.2 Méthodes de Synthèse

Les procédures de synthèses classiques étaient l'amination de propargyle électrophilique [120], puis il y a eu l'addition directe d'un alcyne terminal sur une imine catalysée par un métal.

Récemment plusieurs équipes ont décrit des synthèses de propargylamines par la réaction de trois composants « réaction A₃ » est réalisée en présence de catalyseurs métalliques. Elle fait intervenir l'addition d'un alcyne métal sur l'imine intermédiaire produite par la réaction de l'amine avec l'aldéhyde [121,122]. Il a été aussi décrit par plusieurs auteurs que la réaction de couplage A₃ peut avoir lieu *in situ* entre l'aldéhyde, l'alcyne et l'amine (schéma I.9).

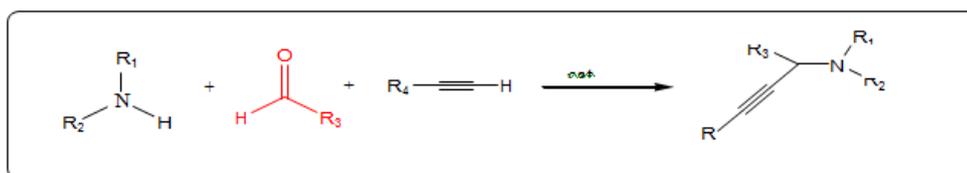


Schéma I.9: Couplage A₃ entre une amine, un aldéhyde et un alcyne.

L'avantage de ce procédé de synthèse réside dans le fait d'utiliser des faibles quantités catalytiques de métaux d'une part (moins de déchets, avantage écologique) et d'autre part, ne nécessitant pas l'isolation de l'imine qui présente un problème inhérent pour le chimiste. De nombreux catalyseurs métalliques ont été utilisés pour cette synthèse, le tableau I.4 résume les catalyseurs homogènes les plus utilisés en réactions de couplages A₃.

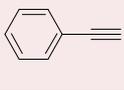
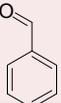
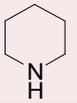
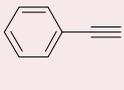
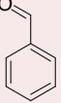
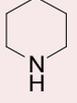
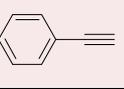
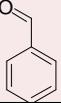
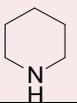
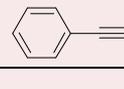
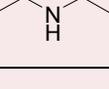
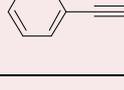
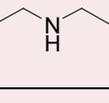
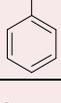
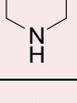
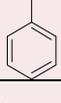
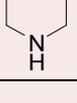
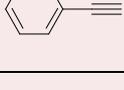
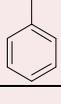
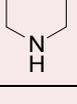
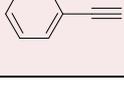
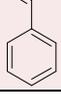
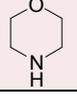
Tableau I.4: Catalyseurs homogènes utilisés en réactions de couplages A₃

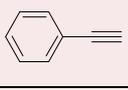
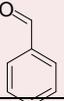
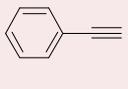
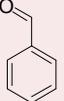
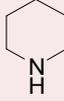
Catalyseur	conditions	R ^{dt}	référence
CuCl	MW, sans solvant	56%	[123]
CuBr	70°C, toluène, 5h, N ₂	41-91%	[124]
Zn poudre	CH ₃ CN reflux	95%	[125]
MnCl₂	Sans solvant, 90°C	98%	[126]
nano MgO	sous toluène, 100°C	91-98%	[127]
AgI	dans H ₂ O, 100°C, N ₂	47-99%	[128]
ZnS	CH ₃ CN, reflux 4-6 h	98%	[129]
NiCl₂	sous toluène, Argon, 110°C	78-95%	[130]

D'autres catalyseurs comme Fe-I₂-CuBr [131], CuI [132] ont été aussi utilisés dans le couplage A₃ en catalyse homogène, ainsi que différents complexes de cuivre [133], d'indium InCl₃ [134] et InBr₃ [135] et des complexes d'argent [136], de bismuth BiCl₃ [137], de nickel NiCl [130] et les complexes d'Iridium [138]. Le Zinc quant à lui a été utilisé sous forme de ZnCl₂ [139], Me₂Zn [140], ZnI₂ [141].

Le couplage A₃ a été aussi réalisé avec des catalyseurs hétérogènes. Le tableau I.5 résume certains de ces catalyseurs ainsi que les conditions dans lesquelles les réactions ont été réalisées.

Tableau I.5: Catalyseurs hétérogènes utilisés en réactions de couplages A₃

Alcyne	Aldehyde	Amine	Catalyseur	% de cuivre (mol %)	Temps (h)	R ^{dt} (%)	référence
			Cu-(2-pymo) ₂ (MOFs)	10	21	71	[142]
			Au/IRMOF-3	4.5	10	98	[143]
			Cu/MOFs(Glu 4.3 mol%)	0.33	12	80	[144]
	(CH ₂ O) _n		Ag/diatomite	0.34	3	82	[145]
			Ag/diatomite	0.34	11	63	[145]
	(CH ₂ O) _n		Ag/Ni MOF	0.3	0.5	93	[145]
			Pd/MOF(base Zn(II))	0.36	24	41	[146]
			Cu/SBA15	1.8	12	80	[147]
			Au/SHCNC	4.4	24	92	[148]
			Cu/OG	0.6	8	96	[149]

			Ag/K10	0.8	20	52	[150]
			Cu/MPTA-1	0.1	24	65	[151]

IV.2.3 Mécanisme du couplage A₃

Le mécanisme généralement proposé met en jeu la formation d'un intermédiaire iminium par réaction de l'amine sur le carbonyle de l'aldéhyde. Ensuite, la condensation de l'iminium avec l'alcyne conduit au produit final. L'addition d'un catalyseur métallique est nécessaire pour la formation d'un complexe π entre le métal et la triple liaison afin de l'activer et de faciliter sa déprotonation.

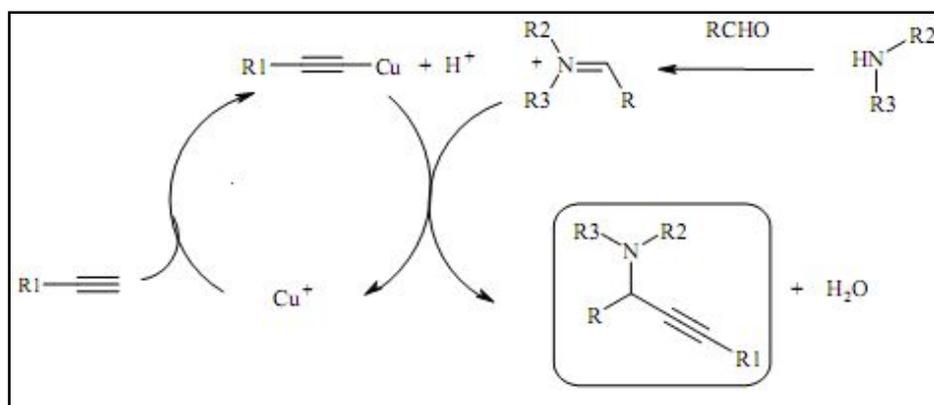


Schéma I.10: Mécanisme de synthèse catalysée par Cu(I)

IV.3 Formation de liaisons C-O

Les carbamates organiques sont des motifs structuraux importants dans de nombreux produits naturels biologiquement actifs, tel que de les médicaments pharmaceutiques et les produits agrochimiques [152].

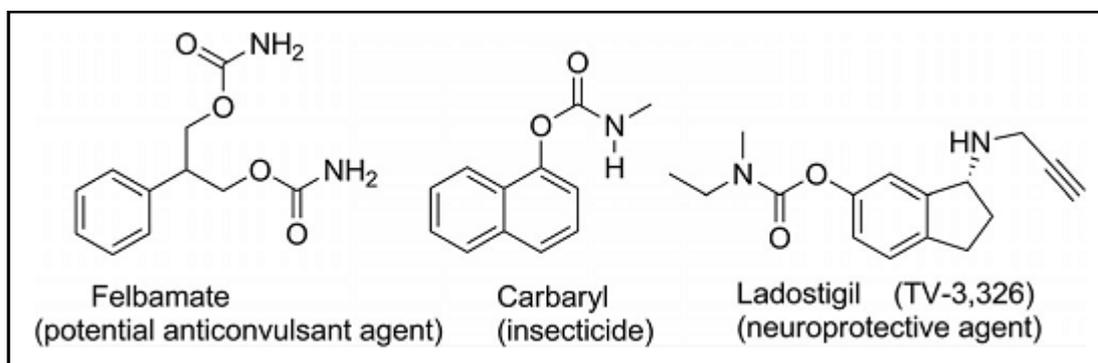


Schéma I.11: Exemples de biomolécules à motif carbamates

Ils jouent également un rôle important dans la chimie organique comme intermédiaires réactionnels précieux et comme groupes protecteurs [153]. Les carbamates possèdent d'excellentes activités pharmacologiques en tant qu'agents neuroprotecteurs, antibactériens et antinéoplasiques.

Les carbamates sont traditionnellement préparés à partir de chloroformiates ou d'isocyanates en employant du phosgène ou ses substitués comme matières de départ [154,155].

Cependant, ces réactions de couplage classiques présentent certains inconvénients, tels que l'utilisation de métaux de transition coûteux avec une toxicité considérable, des coûts élevés associés à la préparation de matières de départ et une économie d'atomes médiocre. L'activation directe des liaisons C-H est apparue comme une voie alternative dans la synthèse organique permettant de surmonter les inconvénients des réactions de couplage traditionnelles [156,157].

Peux de travaux dans la littérature ont décrit la formation de la liaison C-O via l'activation de C-H des éthers. Dans une récente étude, Reddy et al. ont rapporté la formation de liaison C-O par réaction de β -cétoesters ou de phénols 2-céto-substitués avec des éthers catalysée par des complexes de cuivre [158].

D'autres travaux publiés par Kumar et al [159] et Barve et al [152] ont récemment montré que divers sels de cuivre peuvent catalyser la réaction de couplage oxydant en C-O de dialkylformamides (a) avec soit des β -cétoesters (a') soit de phénols 2-céto-substitués (b) en utilisant de l'hydroperoxyde de tert-butyle (TBHP) comme oxydant (schéma I.12).

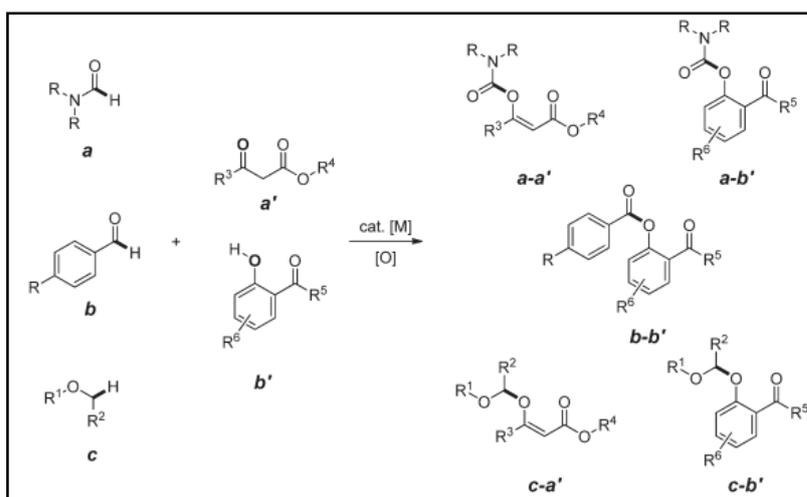


Schéma I.12: Couplage C-O de dialkylformamides (a) avec soit des β -cétoesters (a') soit de phénols 2-céto-substitués (b')

Cette voie de synthèse conduisant aux énols (a-a') et aux carbamates de phénol (a-b') implique une activation directe de la liaison C-H du formamide, elle a été ainsi proposée comme une alternative sans phosgène à l'utilisation d'amines et d'isocyanates ou de chloroformiates. Les auteurs ont conclu que la présence d'un groupe carbonyle adjacent au groupe hydroxyle est essentielle pour le succès du couplage oxydant C-O. Ceci a été en effet, attribué à la tendance des composés dicarboxylés à former un complexe bidentate avec les ions cuivres qui facilitent le clivage homolytique de la liaison TBHP O-O[158,160].

IV.3.1 Etude mécanistique de couplage C-O

La réaction qui a été proposée pour procéder à la formation d'une espèce de radical formamide, est présentée dans le schéma I.13

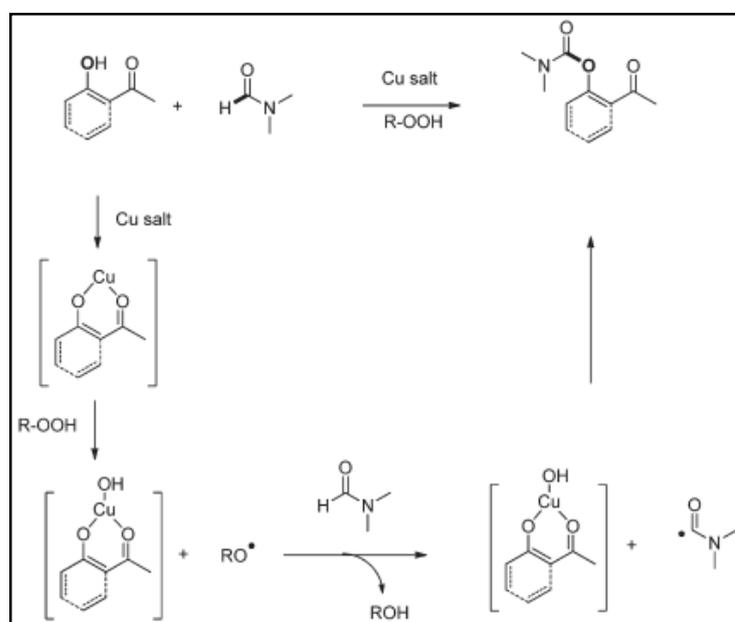


Schéma I.13: Mécanisme proposé pour la synthèse des carbamates.

Kumar et al. ont également démontré que les deux β -céto-esters (a') et les phénols substitués en 2-carbonyle (b') peuvent être couplés soit avec des aldéhydes (b) soit avec des éthers (c), conduisant respectivement à des esters phénoliques (b-b') ou des éthers (c-b') et des acétals asymétriques (c-a'), impliquant également dans les deux cas une activation directe de la liaison C-H de l'aldéhyde (b) ou de la liaison α -C-H de l'éther (c) (schéma I.13).

Bien que le développement de nouvelles réactions de couplage oxydant catalysées par des métaux basés sur l'activation C-H directe soit une étape significative vers des procédés plus respectueux de l'environnement, il est évident que l'utilisation de catalyseurs hétérogènes introduit des avantages supplémentaires concernant l'isolement des produits, la récupération et la réutilisation des catalyseurs.

Dans ce sens, il a été démontré que l'utilisation de NP métalliques supportés sur un matériau a grande surface approprié est une stratégie générale pour développer des catalyseurs hétérogènes réutilisables [105].

La plupart des études sur les NP métalliques supportées ont utilisé des oxydes métalliques, amorphes ou poreux pour déposer NP métalliques actifs [106].

Outre que les oxydes métalliques, les carbones actifs ont été parmi les solides préférés pour développer des catalyseurs hétérogènes à base de NP métalliques supportés [107,161].

Plus récemment, avec l'avènement du graphène (G) et des matériaux apparentés, il y a eu un grand intérêt à exploiter les propriétés de ces nanofformes de carbone comme support des NP métalliques [108].

Récemment il a été rapporté que les NP de cuivre supportés sur le graphène ou des graphènes dopés en N, B et S ont été utilisés avec succès comme catalyseurs dans diverses transformations organiques[108,162].

IV.4 Réaction de guanylation

La guanidine est une molécule importante contenant un noyau C-N possédant une large gamme de propriétés intéressantes, puisqu'elle a été préparée pour la première fois par la dégradation oxydante de la guanine par Strecker en 1861[163,164].

De plus, les guanidines sont encore considérées comme parmi les structures les plus attractives pour les chimistes organiciens dans la recherche de molécules relativement simples et polyvalentes présentant des activités biologiques et pharmaceutiques [165–167]

IV.4.1 Applications de la guanidine

En fait, Les dérivés de guanidine ont trois applications caractéristiques dans de nombreux domaines.

Tout d'abord, ils servent de base dans divers produits pharmaceutiques, produits naturels, produits agrochimiques, édulcorants, explosifs, etc. (Schéma I.14) [168].

Plusieurs produits à applications très importantes à base de la guanidine ont été commercialisés : par exemple, en 2012, la rosuvastatine est l'un des médicaments les plus vendus aux États-Unis et elle est utilisée pour traiter le taux de cholestérol élevé et prévenir les maladies cardiovasculaires [169].

La cimétidine a été le premier médicament utilisé avec succès pour traiter les ulcères peptiques [170]. Le zanamivir était le premier inhibiteur de la neuraminidase à être commercialement développé [171].

Un exemple notable est Lugduname, qui fait partie d'une famille d'édulcorants extrêmement puissants qui contiennent des groupes fonctionnels acide acétique attachés à la guanidine. Ce composé est l'un des édulcorants les plus puissants signalés à ce jour [172].

Les dérivés de nitroguanidine sont utilisés comme propulseurs explosifs et insecticides et ils ont un effet comparable à celui de la nicotine[173].

Deuxièmement, les dérivés de la guanidine sont des superbases organiques dues à la stabilisation par résonance de leurs acides conjugués. En fait, les guanidines sont des bases plus fortes que d'autres composés azotés tels que les pyridines, les amines, les diamines et les amidines, et certains dérivés de la biguanidine sont encore plus basiques que l'éponge classique de Proton[174].

Ainsi, les guanidines ont été largement explorées dans de nombreuses réactions et quelques guanidines se sont révélés avantageux par rapport à d'autres types de bases organiques[175,176].

Les catalyseurs chiraux de guanidine ont attiré beaucoup d'attention dans la synthèse asymétrique ces dernières années. Ils montrent une bonne énantio-sélectivité dans les réactions de Michael, Henry, Diels-Alder, Mannich, etc [177,178].

Enfin, les guanidines neutres sont de bons ligands de support dans la chimie organométallique et de coordination. Plus important encore, les anions guanidinate hautement polyvalents et facilement disponibles jouent un rôle critique dans la stabilisation de nombreux complexes de divers éléments à travers le tableau périodique[179].

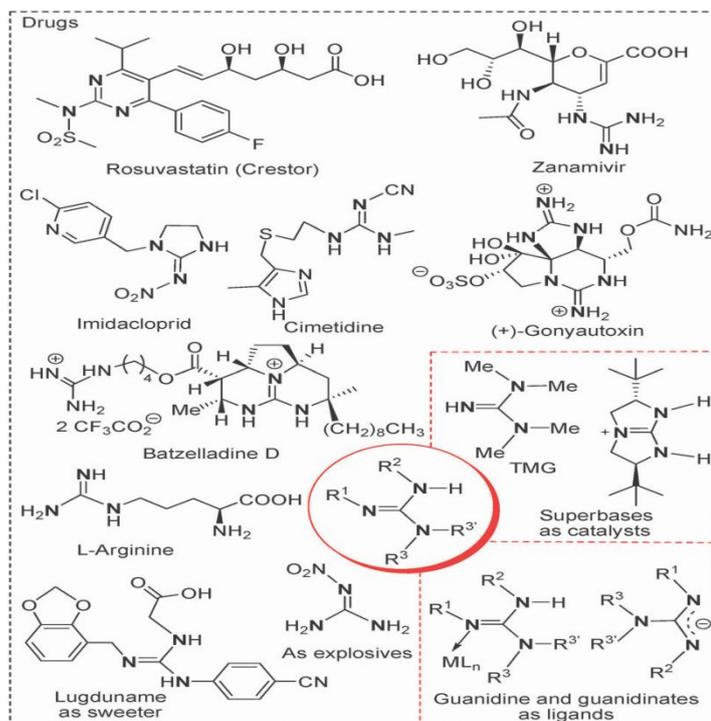


Schéma I.14: Applications caractéristiques de dérivés de guanidine

En raison de l'importance des dérivés de la guanidine, une trentaine de revues sur la chimie guanidine sont apparues dans la littérature [164,169,180–182]. Ces revues couvrent de nombreux aspects des guanidines, comme l'isolement, la synthèse et la réaction, les applications catalytiques, la chimie de coordination et les activités biologiques. Dans le cas de la synthèse de guanidine, les références [175,183,184] présentent les principales voies pour la préparation de divers dérivés de guanidine. Ces études portent essentiellement sur le développement de réactifs de guanylation ou la dérivatisation du noyau «CN». Très récemment, une revue intitulée «Guanidines: des approches classiques aux synthèses catalytiques efficaces» par Carrillo-Hermosilla et al. axée sur la réaction de guanylation catalytique à deux composants pour la synthèse de la guanidine a été publiée [182].

IV.4.2 Etude mécanistiques de synthèse de la guanidine

Les N-arylguanidines peuvent être préparées par addition d'anilines à des carbodiimides (Schéma I.15). C'est un procédé qui nécessite une catalyse, d'où le grand intérêt actuel pour le développement de catalyseurs efficaces pour cette réaction [185,186].

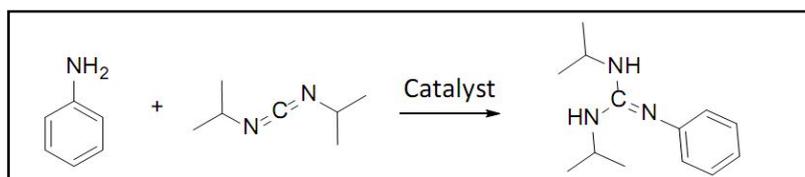


Schéma I.15: Réaction de guanylation conduisant à des N-arylguanidines

La plupart des catalyseurs rapportés jusqu'à présent sont des systèmes homogènes, Il existe en effet, une large gamme de métaux de transition, tels que, le Ti, V, Y, Yb, La, Pd, et Cu .pour ce type de catalyse.

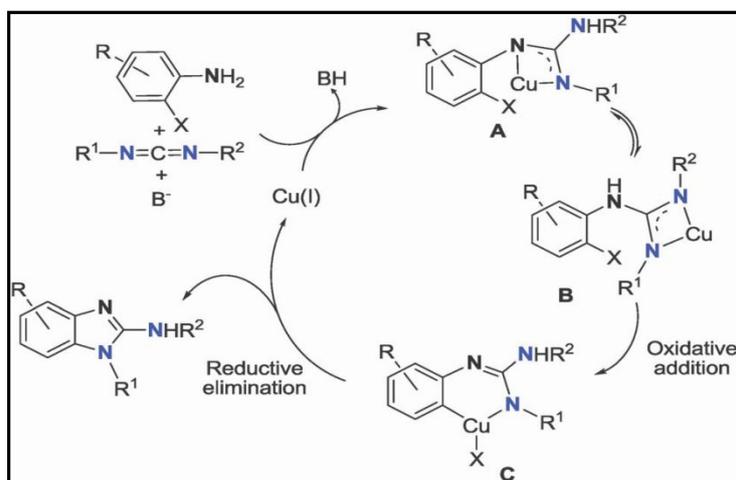


Schéma I.16: Mécanisme de guanylation / N-arylation catalysée par Cu de O-halo anilines avec carbodiimides.

En revanche, peu d'exemples concernant l'utilisation de catalyseurs hétérogènes et qui ne sont limités qu'aux nanoparticules de Pd supportées et à l'oxyde de zinc ont été pour cette addition [187,188].

Compte tenu de l'efficacité du cuivre pour cette réaction dans la catalyse homogène et de sa large disponibilité, le développement de catalyseur Cu supporté comme catalyseur hétérogène serait d'un grand intérêt. Hermenegildo et al ont été démontrés que les nanoparticules de Cu (NP) supportées sur le graphène (G) constituent un catalyseur efficace pour ce processus [118,167].

Conclusion

A travers cette étude bibliographique, nous avons abordé différentes réactions de couplage croisée qui reposent sur la formation des liaisons C-C, C-S, C-O ou C-N impliquant leur liaison par des catalyseurs en général à base de métaux de transition. Ces approches présentent l'avantage d'être très directes, permettant l'élaboration de molécules complexes à partir de substrats accessibles, et conduisent généralement à la réduction de la quantité des sous produits des réactions.

Pour le développement de nouveaux procédés catalytiques efficaces et économique la communauté scientifique porte un intérêt croissant au développement catalyseurs hétérogène en utilisant des polymères biosourcés comme supports. En effet, le principe consiste à « ancrer » des catalyseurs ou des sites catalytiques solubles sur un biopolymère facilement récupérable. Ce concept allie les avantages de chacun des systèmes et les catalyseurs se veulent à la fois sélectifs, aisément récupérables et réutilisables.

Références bibliographie

- [1] N.E. Suyatma, Développement de films biodégradables à base de chitosane: Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation, (2006).
- [2] W. Camirand, J.M. Krochta, A.E. Pavlath, D. Wong, M.E. Cole, Properties of some edible carbohydrate polymer coatings for potential use in osmotic dehydration, *Carbohydr. Polym.* 17 (1992) 39–49.
- [3] S. Dumitriu, *Polymeric biomaterials*, revised and expanded, CRC Press, 2001.
- [4] I. Aranaz, M. Mengíbar, R. Harris, B. Miralles, N. Acosta, L. Calderón, Á. Sánchez, Á. Heras, Role of physicochemical properties of chitin and chitosan on their functionality, *Curr. Chem. Biol.* 8 (2014) 27–42.
- [5] A. Tolaimate, J. Desbrieres, M. Rhazi, A. Alagui, Contribution to the preparation of chitins and chitosans with controlled physico-chemical properties, *Polymer (Guildf)*. 44 (2003) 7939–7952.
- [6] B. Krajewska, Membrane-based processes performed with use of chitin/chitosan materials, *Sep. Purif. Technol.* 41 (2005) 305–312.
- [7] G. Crini, Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Prog. Polym. Sci.* 30 (2005) 38–70.
- [8] D. Dupins, O. Mathieu, S. Boucard, S. Jeol, J. Duchet-Rumeau, O. MATHIEU, J. Stéphane, S. BOUCARD, D. DUPUIS, J. DUCHET-RUMEAU, *Nanocomposites à nanocharges lamellaires*, Ed. Techniques Ingénieur, 2007.
- [9] J.-M. Gloaguen, J.-M. Lefebvre, *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*, Tech. L'ingénieur. *Plast. Compos.* (2007).
- [10] M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, *Mater. Sci. Eng. R Reports*. 28 (2000) 1–63.
- [11] D. Zaarei, A.A. Sarabi, F. Sharif, S.M. Kassiriha, Structure, properties and corrosion resistivity of polymeric nanocomposite coatings based on layered silicates, *J. Coatings Technol. Res.* 5 (2008) 241–249.
- [12] S. Drouin, *Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique±pétrologène±*, (2007).
- [13] A. Benchabane, *Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères: Effets de l'ajout de polymères*, (2006).
- [14] M.F. Can, M. Çınar, B. Benli, O. Özdemir, M.S. Çelik, Determining the fiber size of nano structured sepiolite using Atomic Force Microscopy (AFM), *Appl. Clay Sci.* 47 (2010) 217–222.
- [15] E. Bilotti, H.R. Fischer, T. Peijs, Polymer nanocomposites based on needle-like sepiolite clays: Effect of functionalized polymers on the dispersion of nanofiller, crystallinity, and mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.* 107 (2008) 1116–1123.
- [16] W.O. Yah, A. Takahara, Y.M. Lvov, Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 1853–1859.
- [17] M. Liu, Y. Zhang, C. Wu, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan/halloysite nanotubes bionanocomposites: structure, mechanical properties and biocompatibility, *Int. J. Biol. Macromol.* 51 (2012) 566–575.
- [18] M. Liu, Y. Zhang, J. Li, C. Zhou, Chitin-natural clay nanotubes hybrid hydrogel, *Int. J. Biol. Macromol.* 58 (2013) 23–30.
- [19] J. Vartiainen, M. Tuominen, K. Nättinen, Bio-hybrid nanocomposite coatings from sonicated chitosan and nanoclay, *J. Appl. Polym. Sci.* 116 (2010) 3638–3647.

-
- [20] J.D. Bernal, The structure of graphite, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 106 (1924) 749–773.
- [21] E. Garrido, *Fonctionnalisation de nanotubes de carbone pour leur incorporation dans des matrices métalliques*, (2010).
- [22] K.S. Novoselov, A.K. Geim, Sv. Morozov, D. Jiang, Mi. Katsnelson, Iv. Grigorieva, Sv. Dubonos, Aa. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature.* 438 (2005) 197–200.
- [23] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V. V Khotkevich, S. V Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 102 (2005) 10451–10453.
- [24] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [25] M. Bourourou, *Conception des bioélectrodes enzymatiques à base de nanomatériaux dans des piles à combustible et des capteurs*, (2015).
- [26] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [27] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907.
- [28] M.D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R.S. Ruoff, Graphene-based ultracapacitors, *Nano Lett.* 8 (2008) 3498–3502.
- [29] S. V Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 16602.
- [30] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid State Commun.* 146 (2008) 351–355.
- [31] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Carbocatalysis by graphene-based materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6179–6212.
- [32] A. Ambrosi, C.K. Chua, A. Bonanni, M. Pumera, Electrochemistry of graphene and related materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 7150–7188.
- [33] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong*, Layer area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 3087.
- [34] X. Wang, H. You, F. Liu, M. Li, L. Wan, S. Li, Q. Li, Y. Xu, R. Tian, Z. Yu, Large-scale synthesis of few-layered graphene using CVD, *Chem. Vap. Depos.* 15 (2009) 53–56.
- [35] E. Rollings, G.-H. Gweon, S.Y. Zhou, B.S. Mun, J.L. McChesney, B.S. Hussain, A. V Fedorov, P.N. First, W.A. De Heer, A. Lanzara, Synthesis and characterization of atomically thin graphite films on a silicon carbide substrate, *J. Phys. Chem. Solids.* 67 (2006) 2172–2177.
- [36] D. V Kosynkin, A.L. Higginbotham, A. Sinitskii, J.R. Lomeda, A. Dimiev, B.K. Price, J.M. Tour, Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons, *Nature.* 458 (2009) 872–876.
- [37] C.-D. Kim, B.-K. Min, W.-S. Jung, Preparation of graphene sheets by the reduction of carbon monoxide, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 1610–1612.
- [38] C. emsp14N emsp14R Rao, A. emsp14K Sood, K. emsp14S Subrahmanyam, A. Govindaraj, Graphene: the new two-dimensional nanomaterial, *Angew. Chemie Int. Ed.* 48 (2009) 7752–7777.
- [39] T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee, Chemical functionalization of graphene and its applications, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 1061–1105.
-

-
- [40] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, properties and potential of graphene, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 2127–2150.
- [41] V. Georgakilas, M. Otyepka, A.B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K.C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, K.S. Kim, Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6156–6214.
- [42] L. Chen, Y. Hernandez, X. Feng, K. Müllen, From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis, *Angew. Chemie Int. Ed.* 51 (2012) 7640–7654.
- [43] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271.
- [44] R. Muñoz, C. Gómez-Aleixandre, Review of CVD synthesis of graphene, *Chem. Vap. Depos.* 19 (2013) 297–322.
- [45] H.-P. Boehm, E. Stumpp, Citation errors concerning the first report on exfoliated graphite, (2007).
- [46] C. Schafhaeutl, LXXXVI. On the combinations of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron, *London Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.* 16 (1840) 570–590.
- [47] M. Acik, C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, Y.J. Chabal, The role of intercalated water in multilayered graphene oxide, *ACS Nano.* 4 (2010) 5861–5868.
- [48] T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, I. Dékány, Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2740–2749.
- [49] J. Li, X. Zeng, T. Ren, E. Van Der Heide, The preparation of graphene oxide and its derivatives and their application in bio-tribological systems, *Lubricants.* 2 (2014) 137–161.
- [50] J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascon, Graphene oxide dispersions in organic solvents, *Langmuir.* 24 (2008) 10560–10564.
- [51] Z. Li, W. Zhang, Y. Luo, J. Yang, J.G. Hou, How graphene is cut upon oxidation?, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6320–6321.
- [52] Y. Jiang, Y. Lu, X. Lv, D. Han, Q. Zhang, L. Niu, W. Chen, Enhanced catalytic performance of Pt-free iron phthalocyanine by graphene support for efficient oxygen reduction reaction, *ACS Catal.* 3 (2013) 1263–1271.
- [53] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565.
- [54] J.R. Lomeda, C.D. Doyle, D. V Kosynkin, W.-F. Hwang, J.M. Tour, Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 16201–16206.
- [55] S. Stankovich, D.A. Dikin, G.H.B. Dommett, K.M. Kohlhaas, E.J. Zimney, E.A. Stach, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Graphene-based composite materials, *Nature.* 442 (2006) 282–286.
- [56] G. Wang, J. Yang, J. Park, X. Gou, B. Wang, H. Liu, J. Yao, Facile synthesis and characterization of graphene nanosheets, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 8192–8195.
- [57] Y. Si, E.T. Samulski, Synthesis of water soluble graphene, *Nano Lett.* 8 (2008) 1679–1682.
- [58] W. Chen, L. Yan, P.R. Bangal, Chemical reduction of graphene oxide to graphene by sulfur-containing compounds, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 19885–19890.
- [59] X. Fan, W. Peng, Y. Li, X. Li, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, Deoxygenation of exfoliated graphite oxide under alkaline conditions: a green route to graphene preparation, *Adv. Mater.* 20 (2008) 4490–4493.
-

- [60] D. Chen, L. Li, L. Guo, An environment-friendly preparation of reduced graphene oxide nanosheets via aminoacid, *Nanotechnology*. 22 (2011) 325601.
- [61] Z.-S. Wu, W. Ren, L. Gao, B. Liu, C. Jiang, H.-M. Cheng, Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers, *Carbon N. Y.* 47 (2009) 493–499.
- [62] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539.
- [63] A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J.M. Delgado, H. García, From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9254–9256.
- [64] A. Primo, A. Forneli, A. Corma, H. García, From biomass wastes to highly efficient CO₂ adsorbents: graphitisation of chitosan and alginate biopolymers, *ChemSusChem*. 5 (2012) 2207–2214.
- [65] P. Atienzar, A. Primo, C. Lavorato, R. Molinari, H. García, Preparation of graphene quantum dots from pyrolyzed alginate, *Langmuir*. 29 (2013) 6141–6146.
- [66] H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, Review on recent progress in nitrogen-doped graphene: synthesis, characterization, and its potential applications, *Acs Catal.* 2 (2012) 781–794.
- [67] L.S. Panchakarla, K.S. Subrahmanyam, S.K. Saha, A. Govindaraj, H.R. Krishnamurthy, U. V Waghmare, C.N.R. Rao, Synthesis, structure and properties of boron and nitrogen doped graphene, *arXiv Prepr. arXiv0902.3077.* (2009).
- [68] X. Li, H. Wang, J.T. Robinson, H. Sanchez, G. Diankov, H. Dai, Simultaneous nitrogen doping and reduction of graphene oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 15939–15944.
- [69] R. Lv, M. Terrones, Towards new graphene materials: doped graphene sheets and nanoribbons, *Mater. Lett.* 78 (2012) 209–218.
- [70] A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 7547–7554.
- [71] P.M. Barna, Carbohydrate Phosphorylation with Phosphoric Acid, Polyphosphoric Acid, Pyrophosphoric Acid, and Anhydrous Phosphoric Acid, *Synth. Commun.* 1 (1971) 207–214.
- [72] S. Ansari, E.P. Giannelis, Functionalized graphene sheet—Poly (vinylidene fluoride) conductive nanocomposites, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 47 (2009) 888–897.
- [73] T. Kuila, S. Bose, P. Khanra, A.K. Mishra, N.H. Kim, J.H. Lee, Recent advances in graphene-based biosensors, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 4637–4648.
- [74] T.T. Van Ngo, Elaboration de mousses nanocomposites polystyrène/silicates lamellaires en milieu supercritique, (2007).
- [75] E. Bourgeat-Lami, M. Lansalot, Organic/inorganic composite latexes: the marriage of emulsion polymerization and inorganic chemistry, in: *Hybrid Latex Part.*, Springer, 2010: pp. 53–123.
- [76] S. Thomas, D. Durand, C. Chassenieux, P. Jyotishkumar, *Handbook of biopolymer-based materials: from blends and composites to gels and complex networks*, John Wiley & Sons, 2013.
- [77] E. Guibal, Interactions of metal ions with chitosan-based sorbents: a review, *Sep. Purif. Technol.* 38 (2004) 43–74.
- [78] A. El Kadib, Chitosan as a sustainable organocatalyst: a concise overview, *ChemSusChem*. 8 (2015) 217–244.
- [79] M. Francis, S.U.N. Lian-Ming, *Adsorption Aspects théoriques*, (2003).

- [80] N. Hüsing, F. Schwertfeger, W. Tappert, U. Schubert, Influence of supercritical drying fluid on structure and properties of organically modified silica aerogels, *J. Non. Cryst. Solids*. 186 (1995) 37–43.
- [81] A. Martinsen, I. Storrø, G. Skjærk-Bræk, Alginate as immobilization material: III. Diffusional properties, *Biotechnol. Bioeng.* 39 (1992) 186–194.
- [82] P. LLEWELLYN, J. ROUQUEROL, L. LUCIANI, R. DENOYEL, F. ROUQUEROL, *Texture des Matériaux Pulvérulents ou Poreux*, Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
- [83] R. Valentin, K. Molvinger, C. Viton, A. Domard, F. Quignard, From hydrocolloids to high specific surface area porous supports for catalysis, *Biomacromolecules*. 6 (2005) 2785–2792.
- [84] K.L.B. Chang, G. Tsai, J. Lee, W.-R. Fu, Heterogeneous N-deacetylation of chitin in alkaline solution, *Carbohydr. Res.* 303 (1997) 327–332.
- [85] E. Piron, Fixation des ions des éléments actinides et des produits de fission sur de la chitine et du chitosane, (1997).
- [86] F. Fajula, D. Brunel, Unique surface and catalytic properties of mesoporous aluminosilicates, *Microporous Mesoporous Mater.* 48 (2001) 119–125.
- [87] S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi, Y. Fujii, An asymmetric catalyst, *Nature*. 178 (1956) 323–324.
- [88] H. Alper, N. Hamel, Poly-L-leucine as an added chiral ligand for the palladium catalysed carbonylation of allylic alcohols, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1990) 135–136.
- [89] G. Crini, P.-M. Badot, E. Guibal, *Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application*, Presses Univ. Franche-Comté, 2009.
- [90] S. Frindy, A. Primo, M. Lahcini, M. Bousmina, H. Garcia, A. El Kadib, Pd embedded in chitosan microspheres as tunable soft-materials for Sonogashira cross-coupling in water–ethanol mixture, *Green Chem.* 17 (2015) 1893–1898.
- [91] S. Frindy, A. el Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García, Copper Nanoparticles Stabilized in a Porous Chitosan Aerogel as a Heterogeneous Catalyst for C–S Cross-coupling, *ChemCatChem*. 7 (2015) 3307–3315.
- [92] P. Rani, R. Srivastava, Cu (I) metal organic framework catalyzed C–C and C–N coupling reactions, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 5256–5260.
- [93] A.R. Hajipour, F. Mohammadsaleh, Sonogashira reactions catalyzed by a new and efficient copper (I) catalyst incorporating N-benzyl DABCO chloride, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 3459–3462.
- [94] E. Bordes-Richard, J.C. Védrine, Catalyse sélective redox, *Tech. Ingénieur*. 1215 (2013) 1–30.
- [95] A. Kamal, V. Srinivasulu, B.N. Seshadri, N. Markandeya, A. Alarifi, N. Shankaraiah, Water mediated Heck and Ullmann couplings by supported palladium nanoparticles: importance of surface polarity of the carbon spheres, *Green Chem.* 14 (2012) 2513–2522.
- [96] V.M. Wall, A. Eisenstadt, D.J. Ager, S.A. Laneman, The Heck reaction and cinnamic acid synthesis by heterogeneous catalysis, *Platin. Met. Rev.* 43 (1999) 138–145.
- [97] A. El Kadib, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, Decoration of chitosan microspheres with inorganic oxide clusters: Rational design of hierarchically porous, stable and cooperative acid–base nanoreactors, *J. Catal.* 273 (2010) 147–155.
- [98] W. Xie, J. Wang, Immobilized lipase on magnetic chitosan microspheres for transesterification of soybean oil, *Biomass and Bioenergy*. 36 (2012) 373–380.
- [99] M. Zeng, X. Zhang, L. Shao, C. Qi, X.-M. Zhang, Highly porous chitosan microspheres supported palladium catalyst for coupling reactions in organic and aqueous solutions, *J. Organomet. Chem.* 704 (2012) 29–37.

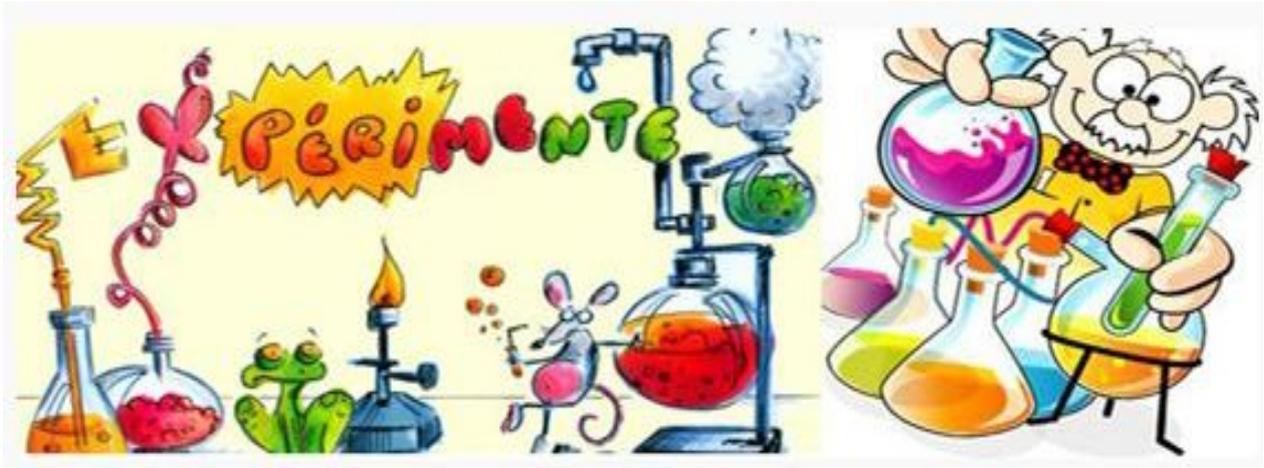
- [100] E. Negishi, Overview of the Negishi protocol with Zn, Al, Zr, and related metals, *Handb. Organopalladium Chem. Org. Synth.* (2002) 229–247.
- [101] J. Clayden, S. Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Chimie organique*, De Boeck Supérieur, 2002.
- [102] N. Miyaura, A. Suzuki, Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, *Chem. Rev.* 95 (1995) 2457–2483.
- [103] F.-S. Han, Transition-metal-catalyzed Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions: a remarkable advance from palladium to nickel catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 5270–5298.
- [104] A. Shafir, S.L. Buchwald, Highly selective room-temperature copper-catalyzed C–N coupling reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8742–8743.
- [105] R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, Dendrimer-encapsulated metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications to catalysis, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 181–190.
- [106] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts, *Science* (80-.). 301 (2003) 935–938.
- [107] M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, F. Epron, Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N₂, *Appl. Catal. B Environ.* 138 (2013) 141–148.
- [108] J.F. Blandez, A. Primo, A.M. Asiri, M. Álvaro, H. García, Copper nanoparticles supported on doped graphenes as catalyst for the dehydrogenative coupling of silanes and alcohols, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 12581–12586.
- [109] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan, *Carbon N. Y.* 68 (2014) 777–783.
- [110] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García, Nanosized Copper Supported on Graphene as Catalyst for the Oxidative C–O Cross-Coupling of Phenols, *ChemistrySelect.* 1 (2016) 157–162.
- [111] K. Zine, Synthèse régio-et stéréosélective du 4, 4, 4-trifluorobut-2-énoate d'éthyle porteur d'un groupement tributylstannyl en position alpha ou bêta: réactivité cupro-catalysée des vinylétains en l'absence de complexes du palladium, (2011).
- [112] S.M. Islam, N. Salam, P. Mondal, A.S. Roy, K. Ghosh, K. Tuhina, A highly active reusable polymer anchored copper catalyst for CO, CN and CS cross coupling reactions, *J. Mol. Catal. A Chem.* 387 (2014) 7–19.
- [113] C.C. Eichman, J.P. Stambuli, Transition metal catalyzed synthesis of aryl sulfides, *Molecules.* 16 (2011) 590–608.
- [114] K.H.V. Reddy, V.P. Reddy, J. Shankar, B. Madhav, B.S.P.A. Kumar, Y.V.D. Nageswar, Copper oxide nanoparticles catalyzed synthesis of aryl sulfides via cascade reaction of aryl halides with thiourea, *Tetrahedron Lett.* 52 (2011) 2679–2682.
- [115] M.A. Fernández-Rodríguez, Q. Shen, J.F. Hartwig, Highly Efficient and Functional-Group-Tolerant Catalysts for the Palladium-Catalyzed Coupling of Aryl Chlorides with Thiols, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 7782–7796.
- [116] A. Saxena, A. Kumar, S. Mozumdar, Ni-nanoparticles: A mild chemo-selective catalyst for synthesis of thioethers, *Appl. Catal. A Gen.* 317 (2007) 210–215.
- [117] J. Albero, H. Garcia, Doped graphenes in catalysis, *J. Mol. Catal. A Chem.* 408 (2015) 296–309.
- [118] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. García, Copper nanoparticles supported on graphene as an efficient catalyst for A₃ coupling of benzaldehydes, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 4306–4317.

- [119] M.B.H. Youdim, O. Binah, Z.A. Abassi, Y. Barac, *Methods for treatment of cardiovascular disorders and diseases*, (2012).
- [120] C. Gronnier, F. Gagosz, *Développement de nouvelles réactions catalysées par l'or, l'argent ou le cuivre pour la synthèse de molécules hétérocycliques*, (2013).
- [121] M. Syamala, *Recent progress in three-component reactions. An update*, *Org. Prep. Proced. Int.* 41 (2009) 1–68.
- [122] D. Aguilar, M. Contel, E.P. Urriolabeitia, *Mechanistic Insights into the One-Pot Synthesis of Propargylamines from Terminal Alkynes and Amines in Chlorinated Solvents Catalyzed by Gold Compounds and Nanoparticles*, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 9287–9296.
- [123] W.-Q. Du, J.-M. Zhang, R. Wu, Q. Liang, S.-Z. Zhu, *One-pot preparation of fluorinated propargylamines under microwave irradiation and solvent-free conditions*, *J. Fluor. Chem.* 129 (2008) 695–700.
- [124] V.A. Peshkov, O.P. Pereshivko, E. V Van der Eycken, *A walk around the A³-coupling*, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 3790–3807.
- [125] Y.R.F. DALI, *SYNTHESE DE PROPARGYLAMINES PAR DES CATALYSEURS Au-Co SUPPORTES SUR CeO₂*, (2015).
- [126] S.N. Afraj, C. Chen, G.-H. Lee, *Manganese (II) chloride catalyzed highly efficient one-pot synthesis of propargylamines and fused triazoles via three-component coupling reaction under solvent-free condition*, *RSC Adv.* 4 (2014) 26301–26308.
- [127] K. Layek, R. Chakravarti, M.L. Kantam, H. Maheswaran, A. Vinu, *Nanocrystalline magnesium oxide stabilized gold nanoparticles: an advanced nanotechnology based recyclable heterogeneous catalyst platform for the one-pot synthesis of propargylamines*, *Green Chem.* 13 (2011) 2878–2887.
- [128] Z. Li, C. Wei, L. Chen, R.S. Varma, C.-J. Li, *Three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amine catalyzed by silver in ionic liquid*, *Tetrahedron Lett.* 45 (2004) 2443–2446.
- [129] C. Mukhopadhyay, S. Rana, *Nanopowder zinc titanate in aqueous medium: An expeditious catalyst for the synthesis of propargylamines via C–H bond activation*, *Catal. Commun.* 11 (2009) 285–289.
- [130] S. Samai, G.C. Nandi, M.S. Singh, *An efficient and facile one-pot synthesis of propargylamines by three-component coupling of aldehydes, amines, and alkynes via C–H activation catalyzed by NiCl₂*, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 5555–5558.
- [131] K. Zhang, Y. Huang, R. Chen, *A novel efficient method for synthesis of propargylamines via three-component coupling of aryl azide, aldehyde, and alkyne promoted by iron–iodine–copper (I) bromide*, *Tetrahedron Lett.* 51 (2010) 5463–5465.
- [132] B. Sreedhar, P.S. Reddy, B.V. Prakash, A. Ravindra, *Ultrasound-assisted rapid and efficient synthesis of propargylamines*, *Tetrahedron Lett.* 46 (2005) 7019–7022.
- [133] N. Guo, J.-X. Ji, *A novel and convenient copper-catalyzed three-component coupling of aldehydes, alkynes, and hydroxylamines leading to propargylamines*, *Tetrahedron Lett.* 53 (2012) 4797–4801.
- [134] Y. Zhang, P. Li, M. Wang, L. Wang, *Indium-catalyzed highly efficient three-component coupling of aldehyde, alkyne, and amine via C–H bond activation*, *J. Org. Chem.* 74 (2009) 4364–4367.
- [135] J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, A.V.H. Gopal, K.S. Patil, *InBr₃-catalyzed three-component reaction: a facile synthesis of propargyl amines*, *Tetrahedron Lett.* 50 (2009) 3493–3496.
- [136] M. Trose, M. Dell'Acqua, T. Pedrazzini, V. Pirovano, E. Gallo, E. Rossi, A. Caselli, G. Abbiati, *[Silver (I)(Pyridine-Containing Ligand)] Complexes As Unusual Catalysts for A³-Coupling Reactions*, *J. Org. Chem.* 79 (2014) 7311–7320.

- [137] A. Teimouri, A.N. Chermahini, M. Narimani, A Simple and Efficient One-Pot Three-Component Synthesis of Propargylamines Using Bismuth (III) Chloride, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 1556–1560.
- [138] S. Sakaguchi, T. Mizuta, M. Furuwan, T. Kubo, Y. Ishii, Iridium-catalyzed coupling of simple primary or secondary amines, aldehydes and trimethylsilylacetylene: preparation of propargylic amines, *Chem. Commun.* (2004) 1638–1639.
- [139] E. Ramu, R. Varala, N. Sreelatha, S.R. Adapa, Zn (OAc)₂·2H₂O: a versatile catalyst for the one-pot synthesis of propargylamines, *Tetrahedron Lett.* 48 (2007) 7184–7190.
- [140] L. Zani, T. Eichhorn, C. Bolm, Dimethylzinc-Mediated, Enantioselective Synthesis of Propargylic Amines, *Chem. Eur. J.* 13 (2007) 2587–2600.
- [141] R. Gurubrahamam, M. Periasamy, Copper (I) halide promoted diastereoselective synthesis of chiral propargylamines and chiral allenes using 2-dialkylaminomethylpyrrolidine, aldehydes, and 1-alkynes, *J. Org. Chem.* 78 (2013) 1463–1470.
- [142] I. Luz, F.X.L. i Xamena, A. Corma, Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis with MOFs: Cu-MOFs as solid catalysts for three-component coupling and cyclization reactions for the synthesis of propargylamines, indoles and imidazopyridines, *J. Catal.* 285 (2012) 285–291.
- [143] L. Lili, Z. Xin, G. Jinsen, X. Chunming, Engineering metal–organic frameworks immobilize gold catalysts for highly efficient one-pot synthesis of propargylamines, *Green Chem.* 14 (2012) 1710–1720.
- [144] J. Yang, P. Li, L. Wang, Postsynthetic modification of metal–organic framework as a highly efficient and recyclable catalyst for three-component (aldehyde–alkyne–amine) coupling reaction, *Catal. Commun.* 27 (2012) 58–62.
- [145] S. Wang, X. He, L. Song, Z. Wang, Silver Nanoparticles Supported by Novel Nickel Metal–Organic Frameworks: An Efficient Heterogeneous Catalyst for an A³ Coupling Reaction, *Synlett.* 2009 (2009) 447–450.
- [146] K. Jayaramulu, K.K.R. Datta, M. V Suresh, G. Kumari, R. Datta, C. Narayana, M. Eswaramoorthy, T.K. Maji, Honeycomb Porous Framework of Zinc (II): Effective Host for Palladium Nanoparticles for Efficient Three-Component (A³) Coupling and Selective Gas Storage, *Chempluschem.* 77 (2012) 743–747.
- [147] M. Srinivas, P. Srinivasu, S.K. Bhargava, M.L. Kantam, Direct synthesis of two-dimensional mesoporous copper silicate as an efficient catalyst for synthesis of propargylamines, *Catal. Today.* 208 (2013) 66–71.
- [148] J.-L. Huang, D.G. Gray, C.-J. Li, A³-Coupling catalyzed by robust Au nanoparticles covalently bonded to HS-functionalized cellulose nanocrystalline films, *Beilstein J. Org. Chem.* 9 (2013) 1388–1396.
- [149] X. Xiong, H. Chen, R. Zhu, Highly efficient and scale-up synthesis of propargylamines catalyzed by graphene oxide-supported CuCl₂ catalyst under microwave condition, *Catal. Commun.* 54 (2014) 94–99.
- [150] M. Jeganathan, A. Dhakshinamoorthy, K. Pitchumani, One-pot synthesis of propargylamines using Ag (I)-exchanged K10 montmorillonite clay as reusable catalyst in water, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 781–787.
- [151] N. Salam, S.K. Kundu, A.S. Roy, P. Mondal, S. Roy, A. Bhaumik, S.M. Islam, Cu-grafted mesoporous organic polymer: a new recyclable nanocatalyst for multi-component, N-arylation and S-arylation reactions, *Catal. Sci. Technol.* 3 (2013) 3303–3316.
- [152] B.D. Barve, Y. Wu, M. El-Shazly, D. Chuang, Y. Chung, Y. Tsai, S. Wu, M. Korinek, Y. Du, C. Hsieh, Synthesis of Carbamates by Direct C–H Bond Activation of Formamides, *European J. Org. Chem.* 2012 (2012) 6760–6766.

- [153] E.M. Dangerfield, M.S.M. Timmer, B.L. Stocker, Total synthesis without protecting groups: pyrrolidines and cyclic carbamates, *Org. Lett.* 11 (2008) 535–538.
- [154] L. Pasquato, G. Modena, L. Cotarca, P. Delogu, S. Mantovani, Conversion of bis (trichloromethyl) carbonate to phosgene and reactivity of triphosgene, diphosgene, and phosgene with methanol, *J. Org. Chem.* 65 (2000) 8224–8228.
- [155] N.V. Reddy, G.S. Kumar, P.S. Kumar, M.L. Kantam, K.R. Reddy, Ligand-assisted copper-catalyzed oxidative cross-coupling of simple phenols with formamides for the synthesis of carbamates, *Synlett.* 25 (2014) 2133–2138.
- [156] C.S. Yeung, V.M. Dong, Catalytic dehydrogenative cross-coupling: forming carbon–carbon bonds by oxidizing two carbon–hydrogen bonds, *Chem. Rev.* 111 (2011) 1215–1292.
- [157] O. Baudoin, Transition metal-catalyzed arylation of unactivated C (sp³)–H bonds, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4902–4911.
- [158] G.S. Kumar, B. Pieber, K.R. Reddy, C.O. Kappe, Copper-Catalyzed Formation of C–O Bonds by Direct α -C–H Bond Activation of Ethers Using Stoichiometric Amounts of Peroxide in Batch and Continuous-Flow Formats, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 6124–6128.
- [159] G.S. Kumar, C.U. Maheswari, R.A. Kumar, M.L. Kantam, K.R. Reddy, Copper-Catalyzed Oxidative C–O Coupling by Direct C–H Bond Activation of Formamides: Synthesis of Enol Carbamates and 2-Carbonyl-Substituted Phenol Carbamates, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50 (2011) 11748–11751.
- [160] I. Luz, A. Corma, F.X.L. i Xamena, Cu-MOFs as active, selective and reusable catalysts for oxidative C–O bond coupling reactions by direct C–H activation of formamides, aldehydes and ethers, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1829–1836.
- [161] B.D. Barve, Y.-C. Wu, M. El-Shazly, M. Korinek, Y.-B. Cheng, J.-J. Wang, F.-R. Chang, Iron-Catalyzed Oxidative Direct α -C–H Bond Functionalization of Cyclic Ethers: Selective C–O Bond Formation in the Presence of a Labile Aldehyde Group, *Org. Lett.* 16 (2014) 1912–1915.
- [162] M.-M. Titirici, Green Carbon Nanomaterials, in: *Prod. Fuels Fine Chem. from Biomass Using Nanomater.*, CRC Press, 2013: pp. 7–58.
- [163] A. Strecker, Untersuchungen über die chemischen beziehungen zwischen guanin, xanthin, theobromin, caffèin und kreatinin, *European J. Org. Chem.* 118 (1861) 151–177.
- [164] E.D. Raczyńska, M.K. Cyrański, M. Gutowski, J. Rak, J. Gal, P. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, Consequences of proton transfer in guanidine, *J. Phys. Org. Chem.* 16 (2003) 91–106.
- [165] R.G.S. Berlinck, Natural guanidine derivatives, *Nat. Prod. Rep.* 19 (2002) 617–649.
- [166] S. Takishima, A. Ishiyama, M. Iwatsuki, K. Otoguro, H. Yamada, S. Omura, H. Kobayashi, R.W.M. van Soest, S. Matsunaga, Merobatzelladines A and B, anti-infective tricyclic guanidines from a marine sponge *Monanchora* sp., *Org. Lett.* 11 (2009) 2655–2658.
- [167] S. Frindy, A. El Kadib, M. Lahcini, A. Primo, H. Garcia, Isotropic and oriented copper nanoparticles supported on graphene as aniline guanylation catalysts, *ACS Catal.* 6 (2016) 3863–3869.
- [168] R.G.S. Berlinck, A.C.B. Burtoloso, M.H. Kossuga, The chemistry and biology of organic guanidine derivatives, *Nat. Prod. Rep.* 25 (2008) 919–954.
- [169] W.-X. Zhang, L. Xu, Z. Xi, Recent development of synthetic preparation methods for guanidines via transition metal catalysis, *Chem. Commun.* 51 (2015) 254–265.
- [170] M. Yoshimoto, The action of the blood serum of animals in tetania parathyreopriva on motor nerve and striated muscle, *Q. J. Exp. Physiol.* 13 (1922) 41–53.
- [171] Y. Hiraga, T. Kinoshita, Post-column derivatization of guanidino compounds in high-performance

- liquid chromatography using ninhydrin, *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* 226 (1981) 43–51.
- [172] H. Jansen, E.G. Van der Velde, U.A.T. Brinkman, R.W. Frei, H. Veening, Liquid chromatographic determination of guanidines with an anion exchange column used simultaneously as separator and postcolumn reagent generator, *Anal. Chem.* 58 (1986) 1380–1383.
- [173] E.P. Burrows, E.E. Brueggeman, S.H. Hoke, Chromatographic trace analysis of guanidine, substituted guanidines and s-triazines in water, *J. Chromatogr. A.* 294 (1984) 494–498.
- [174] J.B. Collip, The extraction of a parathyroid hormone which will prevent or control parathyroid tetany and which regulates the level of blood calcium, *J. Biol. Chem.* 63 (1925) 395–438.
- [175] T. Ishikawa, T. Kumamoto, Guanidines in organic synthesis, *Synthesis (Stuttg.)* 2006 (2006) 737–752.
- [176] M.P. Coles, Bicyclic-guanidines,-guanidates and-guanidinium salts: wide ranging applications from a simple family of molecules, *Chem. Commun.* (2009) 3659–3676.
- [177] D. Leow, C.-H. Tan, Catalytic reactions of chiral guanidines and guanidinium salts, *Synlett.* 2010 (2010) 1589–1605.
- [178] M. Terada, Chiral Phosphoric Acids as Versatile Catalysts for Enantioselective Carbon–Carbon Bond Forming Reactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 83 (2010) 101–119.
- [179] M.P. Coles, Application of neutral amidines and guanidines in coordination chemistry, *Dalt. Trans.* (2006) 985–1001.
- [180] R.G.S. Berlinck, Natural guanidine derivatives, *Nat. Prod. Rep.* 16 (1999) 339–365.
- [181] L. Peterlin-Mašič, D. Kikelj, Arginine mimetics, *Tetrahedron.* 57 (2001) 7073–7105.
- [182] C. Alonso-Moreno, A. Antinolo, F. Carrillo-Hermosilla, A. Otero, Guanidines: from classical approaches to efficient catalytic syntheses, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 3406–3425.
- [183] T. Suhs, B. König, Synthesis of guanidines in solution, *Mini. Rev. Org. Chem.* 3 (2006) 315–331.
- [184] T.R.M. Rauws, B.U.W. Maes, Transition metal-catalyzed N-arylations of amidines and guanidines, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2463–2497.
- [185] A. Baishya, M.K. Barman, T. Peddarao, S. Nembenna, Catalytic C–N bond formation in guanylation reaction by N-heterocyclic carbene supported magnesium (II) and zinc (II) amide complexes, *J. Organomet. Chem.* 769 (2014) 112–118.
- [186] W.-X. Zhang, Z. Hou, Catalytic addition of alkyne C–H, amine N–H, and phosphine P–H bonds to carbodiimides: an efficient route to propiolamidines, guanidines, and phosphoguanidines, *Org. Biomol. Chem.* 6 (2008) 1720–1730.
- [187] T. Ishikawa, Guanidine chemistry, *Chem. Pharm. Bull.* 58 (2010) 1555–1564.
- [188] J.E. Taylor, S.D. Bull, J.M.J. Williams, Amidines, isothiouras, and guanidines as nucleophilic catalysts, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2109–2121



TECHNIQUES de MESURE



Deuxième Partie: Techniques expérimentales

Introduction

Cette partie présente les différents matériaux utilisés dans notre étude ainsi que les procédures expérimentales que nous avons suivi afin d'obtenir le matériau souhaité. Ensuite, nous allons décrire l'ensemble des techniques d'analyse et de caractérisation des différents matériaux élaborés ainsi que leurs procédures catalytique dans différentes réactions.

I Matériaux utilisés

➤ Le chitosane de poids moléculaire moyen (viscosité: 200-800 cps et un degré de désacétylation de 80%) et le sel de sodium d'acide alginique ont été achetés chez Sigma Aldrich.

Le chitosane et le sel de sodium d'acide alginique ont été utilisés à la fois comme support catalytique et précurseurs de graphène.

➤ La montmorillonite naturelle (MMT) a été achetée chez Southern Clay Product Inc. (Gonzales, Texas) sous la dénomination commerciale de Cloisite-Na⁺. Il a été reçu sous forme de poudre de particules fines (avec une capacité d'échange cationique CEC = 95 méquiv. /100 g et un espacement intercalaire $d_{001} = 1,2$ nm).

➤ La sépiolite (SP) a été achetée auprès de TOLSA. Son degré de pureté est supérieur à 85%. Il est construit à partir de fibres légèrement agrégées avec une longueur de quelques micromètres.

➤ Les nanotubes Halloysite (HNT) avec les paramètres (Longueur: 0,2-2 μ m, Diamètre extérieur 50-70 nm, Diamètre Intérieur 15-45 nm) ont été mis à disposition par l'entreprise Dragonites.

➤ Les dispersions de différentes argiles ont été préparées par sonication (bioblock scientific - vibra cell 75115).

➤ Des réactifs et des solvants commercialement disponibles ont été achetés chez Across et Aldrich et utilisés sans purification.

➤ Tous les produits des mélanges réactionnels de différents couplages ont été rapportés dans la littérature et ont été caractérisés par GC-MS et spectroscopie RMN ¹H et ¹³C.

II Techniques d'analyse des matériaux

II.1 L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique permettant de déterminer les pertes de masse d'un matériau tout au long d'un cycle de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. Ainsi, cette technique permet d'étudier la stabilité thermique d'un matériau et de déterminer les taux de charge. Les thermogrammes ATG ont été réalisés sur un Q500 une machine de marque TA instruments, modèle SDTQ500, en utilisant un système de chauffage de 20°C/min depuis la température ambiante à 800°C sous air.

II.2 La spectroscopie Infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge (FT-IR) (en anglais, Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (Figure II. 1), permet de révéler de façon qualitative la structure chimique d'un échantillon inconnu. Dans cette étude, les analyses FTIR ont été réalisées avec un spectromètre infrarouge "Nicolet FTIR iS10 spectrometer" en utilisant des pastilles de KBr de poudre pressée.

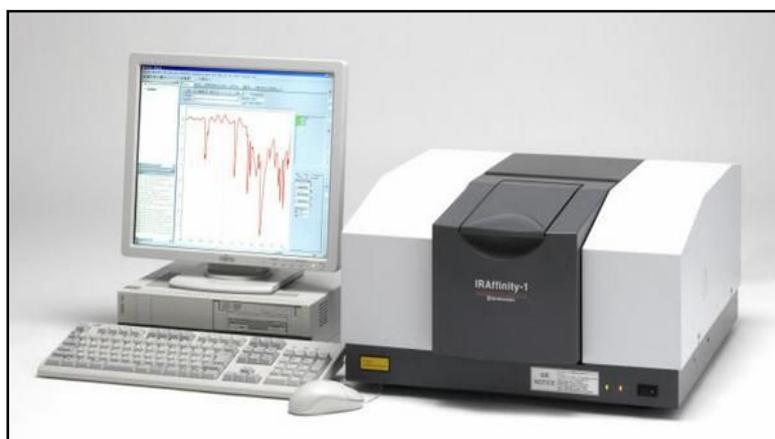


Figure II. 1 : Appareillage infrarouge à transformée de fourrier

II.3 La spectrométrie photo électronique X (XPS)

La spectrométrie photo électronique X ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy XPS) est une méthode physique d'analyse des surfaces pour connaître des informations quantitatives et qualitatives d'une surface modifiée. Nos analyses XPS ont été faites par un spectromètre SPECS équipé d'un détecteur Phoibos 150 9MCD en utilisant une source de rayons X non monochromatique (Al et Mg) à 200 W. Les échantillons ont été évacués dans la préchambre du spectromètre à 1×10^{-9} mbar. Certains des échantillons ont été activés in situ par écoulement de N_2 au 450 °C pendant 3 h, suivie d'une

évacuation à 10^{-8} mbar. Ce test d'analyse élémentaire a été réalisé sur une poudre à base de chitosane ou bien de graphène fonctionnalisé dans le but de déterminer sa composition ainsi de l'état d'oxydation de différents métaux sur la surface.

II.4 La spectroscopie de RAMAN

La spectrométrie Raman permet de caractériser les feuillets de graphène fonctionnalisés. Elle est basée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique permet de déterminer l'épaisseur des feuillets de graphène empilés, à l'aide des différentes bandes suivantes:

- La bande G (ou bande Graphite) située généralement autour de 1590 cm^{-1} correspond aux liaisons des carbones sp^2 dans un réseau de carbone conjugué.
- La bande D (ou bande Diamant) observée généralement autour de 1300 cm^{-1} n'est observée qu'en présence de défauts correspondant au signal des carbones sp^3 présents dans un cristal de carbone comme le diamant. Dans le cas du graphite ou des nanotubes de carbone, cette bande correspond aux carbones sp^3 présents dans la structure de carbones sp^2 du nanotube ou du feuillet de graphène empilé.
- La bande 2D est observée autour de 2600 cm^{-1} et correspond à la seconde harmonique de la bande D.

Les rapports des intensités des bandes D et G permet d'évaluer qualitativement le greffage sur la structure graphitique, voire de dénombrer le nombre de feuillets contenus dans les empilements.

II.5 La diffraction des rayons-X (DRX)

La technique d'analyse par diffraction des rayons-X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière a pour objectif de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

Dans notre étude, les analyses par DRX ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre 'Philips X'Pert MPD' avec une source de radiation $\text{CuK}\alpha$ qui fonctionne à un voltage d'accélération de 45 kV et un courant d'intensité de 100 mA.

II.6 Mesure de la surface spécifique

Les isothermes d'adsorption d'azote ont été enregistrées à 77 K sur un Micromeritics ASAP 2410. Les échantillons sont dégazés sous vide à 200°C pendant 15h. Les surfaces spécifiques ont été calculées en utilisant la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET).

II.7 La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des images de surface des matériaux solides à l'échelle micro- et nano-métrique. Dans le domaine des matériaux hybrides à base de chitosane, cette technique peut nous renseigner sur l'état de dispersion, la taille des nanoparticules ou encore la distribution des charges dans une matrice.

Pour effectuer l'analyse par MEB, les échantillons sont préalablement métallisés par une couche très fine d'Or en utilisant une machine de métallisation sous vide (pour assurer la conductivité de la surface à observer).

Le MEB JEOL JSM 6300 est réglé sur 10 KV lors des manipulations (Figure II.2).



Figure II.2 : Microscope électronique à balayage

II.8 La microscopie électronique à transmission (TEM)

Le microscope électronique à transmission (TEM) permet de caractériser la structure des nanoobjets et en particulier les nanostructures de carbone comme les nanotubes de carbone et les nanofeuillets de graphène, Cette technique permet l'observation à l'échelle atomique et la caractérisation de la morphologie des nanostructures. Dans le microscope électronique à transmission (TEM), un faisceau d'électrons accéléré à plusieurs centaines de kV traverse un

échantillon de faibles épaisseurs (< 100 nm). L'interaction entre l'électron et la matière permet de visualiser le matériau analysé à fort grossissement et de déterminer sa morphologie et leurs dimensions structurales. Dans notre étude, les analyses ont été effectuées avec un « Philips CM-300 » à une tension de fonctionnement de 100 kV.

II.9 Microscope à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) permet de caractériser l'état de surface d'un échantillon à l'échelle atomique et de mesurer la taille des particules dans certains cas. Cette technique est basée sur la mesure de différentes forces d'interactions entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). Les mesures par AFM ont été réalisées sur un équipement de type Veeco NanoHead en mode Tapping.

II.10 Mesures de la viscosité

Les viscosités de la solution de chitosane-argile et la solution de chitosan-oxyde de graphène ont été mesurées à température ambiante à l'aide de la machine à traction (INSTRON) en mode compression, équipé d'une seringue pour simuler un rhéomètre capillaire, l'équation Poiseuille (1) a été utilisée pour déterminer la viscosité.

$$\left. \begin{array}{l} \frac{8\eta L}{\pi r^4} D \\ \Delta P = \frac{F}{S} \\ D = V S \end{array} \right\} \Delta P =$$

$$= \frac{\pi F r^4}{8 S^2 V L} \rightarrow \eta$$

Avec η , F, r, S, L et V sont la viscosité, la charge (extraite de la machine), le rayon de l'aiguille, la section de la seringue, la longueur de l'aiguille et le taux de compression réglé, respectivement. Trois mesures pour chaque échantillon ont été effectuées et les données moyennes de viscosité ont été utilisées.

II.11 Tests mécaniques de traction

Les tests mécaniques de films chitosane-argile et chitosane-oxyde de graphène ont été réalisés sur un rhéomètre RSA G2 équipé d'un appareil de traction pour évaluer les propriétés mécaniques dynamiques (DMA). Les tests sont effectués à la température ambiante ($T = 23^{\circ}\text{C}$). Tous les films ont été coupés en rectangulaire ($50 * 5 \text{ mm}^2$) et l'épaisseur de chaque échantillon a été mesurée à trois endroits différents et la valeur moyenne a été utilisée.

II.12 Mesure de l'angle de contact

Les mesures d'angle de contact obtenues avec l'appareil (Dataphysics, Allemagne) équipé d'une caméra à dispositif à couplage de charge et à l'aide d'un programme de capture d'image utilisant un logiciel Scat. La mesure d'angle de contact (θ) rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle formé entre la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat et la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du liquide ou du solide. La mesure de l'angle de contact permet d'accéder à l'énergie libre d'une surface. Elle permet aussi la distinction entre la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface.

Dans notre travail nous avons effectué uniquement une étude qualitative pour comparer le caractère hydrophile/hydrophobe de nos matériaux. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser uniquement l'eau. Le comportement de ce liquide à la surface des matériaux permet d'évaluer qualitativement le caractère de nos matériaux hybrides.

II.13 Analyses chimiques par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS)

La spectrométrie de masse est une technique instrumentale d'analyse reposant sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments constitutifs d'un échantillon en fonction de leur masse. Les éléments métalliques tel que (Pd,Cu ...) ont été analysés par la technique ICP-MS avec un instrument Varian 715-ES au centre de recherche (ITQ) de Valencia, Espagne.

II.14 Chromatographie Phase Gazeuse (GC)

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur un chromatographe HP 6890 Series équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et couplé à une spectrométrie de masse. La colonne apolaire HP-5MS (30 m x 0,25 mm x 0,25 mm) possède une phase stationnaire composée de 5% de phénylméthylsilicone. Les échantillons (5 µl) ont été injectés selon les conditions suivantes :

- température de l'injecteur = température du détecteur = 250°C

- gaz vecteur = azote

- méthode : 1^{er} pallier = 50°C pendant 1 min

gradient de température = 20°C/min

2^{ème} pallier = 230°C pendant 5 min

II.15 Spectrométrie de Masse (MS)

Les analyses de spectrométrie de masse (GC-MS) ont été effectuées sur un instrument Agilent 6890N équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID), d'une colonne HP-5MS (30 x 0,25 mm x 0,25 mm) et d'un détecteur de masse 5973N. La température du gaz de désolvatation a été fixée à 250 °C.

II.16 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les rendements du produit ont été déterminés par spectroscopie RMN du proton ¹H et du carbone ¹³C du mélange réactionnel après l'addition de p-diméthoxybenzène comme étalon interne et CDCl₃ comme solvant, en utilisant un instrument Varian Gemini 300 MHz.

Pour RMN du carbone ¹³C MAS à l'état solide ont été réalisées sur un spectromètre solide Varian VNMRS 400 MHz équipé d'un champ magnétique 9,4 T à l'aide des rotors de ZrO₂ de diamètre 2,5 mm a été utilisé comme support d'échantillon.

III Procédures expérimentales

III.1 Préparation de films à base de chitosane

L'élaboration de matériaux à base de chitosane pur et de mélange chitosane-argile ou bien chitosane-oxyde de graphène sous forme de films s'effectue par des pourcentages variés des deux produits. Selon l'étude bibliographique qui a montré que la solution aqueuse de l'acide acétique est le solvant le plus approprié pour solubiliser le chitosane.

III.1.1 Préparation de films de chitosane pur

Les films de chitosane pur sont fabriqués selon la procédure suivante: une solution de chitosane est préparée en solubilisant 1g de chitosane en poudre dans 60 ml d'acide acétique 1% (v/v) sous agitation magnétique. La solution obtenue est coulée dans une boîte de pétri et séchée à la température ambiante.

Les films formés sont démoulés puis stockés. Les films du chitosane pur obtenues ont une belle apparence, lisses, flexibles, et transparentes avec une couleur légèrement jaunâtre.

III.1.2 Préparation de films du mélange chitosane-argile

Pour réaliser les mélanges de chitosane-argile, nous avons effectué les différentes compositions sont: chitosane/argile (poids/poids) = 100/2; 90/5; 80/10; 60/20. Les différentes particules d'argile (MMT, SP ou HNT) ont été gonflées dans de l'eau distillée et soniquées pendant 30 minutes (29 kHz, 150 W). Ensuite, La suspension d'argile a été ajoutée graduellement à la solution du chitosane afin d'assurer une bonne dispersion des argiles dans la solution. Des solutions d'argile de chitosane obtenues ont ensuite été versées dans des boites de pétri et séchées à température ambiante pour former des films minces.

III.1.3 Préparation de films du mélange chitosane-oxyde de graphène

De la même manière, La suspension d'oxyde de graphène a été ajoutée progressivement à la solution de chitosane avec des teneurs en oxyde de graphène de (2, 5, 10, 20 et 50% en poids), puis elles ont été agitées à température ambiante pendant 2 h. Des solutions de chitosane-oxyde graphène ont été versées dans des boites de pétrie et séchées à température ambiante pour former des films.

III.2 Elaboration des microsphères à base de chitosane

Les microsphères à base de chitosane sont préparées en introduisant goutte à goutte une solution de polymères, à l'aide d'une seringue munie d'une aiguille de 0,8 mm de diamètre, dans une solution de gélification.

III.2.1 Microsphères du chitosane pur

- *Hydrogel des microspheres de chitosane*

Une solution aqueuse de chitosane est obtenue en dissolvant 500 mg de chitosane dans 28 ml d'une solution d'acide acétique à 1% (v / v) (excès d'acide acétique pour dissoudre complètement le polymère). La dissolution totale a été obtenue par agitation pendant 3 h à température

ambiante. Cette solution a été ajoutée goutte à goutte à travers une aiguille de seringue de 0,8 mm dans la solution de NaOH (4 M).

Les microsphères de chitosane résultantes sont laissées 2 h dans la solution alcaline, puis lavées abondamment avec l'eau distillé jusqu'à une solution de pH neutre. Les perles mûries dans ces conditions sont appelées hydrogel.

- *Alcogel des microsphères du chitosane*

Les microsphères sont ensuite immergées successivement dans des solutions d'eau : Éthanol (10/90; 30/70; 50/50; 70/30; 90/10) jusqu'à 100% d'éthanol. La durée d'immersion dans chaque bain est de 15 min. les microsphères d'alcogel sont ensuite séchées soit à l'air, pour obtenir un xérogel, soit en conditions supercritiques pour obtenir un aérogel.

III.2.2 Microsphères de chitosane modifié

➤ Réticulation des billes de chitosane par le glutaraldéhyde

Afin de préparer des microspheres de chitosane réticulée, on a eu recours aux produits suivants : le chitosane (5,8 mmol(NH₂)/g), l'agent de réticulation (glutaraldéhyde) et le solvant approprié qui est l'eau.

La réticulation est initiée par l'ajout d'une solution aqueuse de glutaraldéhyde (4%) à des microsphères de chitosane sous agitation magnétique à une température pendant 72 h dans un système fermé. Par la suite, les microsphères sont filtrées et lavées intensivement par l'eau distillée pour éliminer les produits chimiques adsorbés.

➤ Modification des microsphères de chitosane par greffage avec des thiols

Dans un ballon monocol de 250 mL, on introduit 1,25 g (7,25 mmol) de microsphères de chitosane et 50 mL de toluène, puis on ajoute sous azote 3,5 mL (36,25mmol) de g-thiobutyrolactone. On porte le mélange réactionnel sous agitation a température 80°C pendant 96 h. Les microsphères ainsi obtenus (CS-SH) sont filtrées et lavées abondamment par l'éthanol.

III.2.3 Microsphères de Chitosane-Argile

La suspension homogène de l'argile de chitosane a été ajoutée goutte à goutte dans un cristalliseur contenant une solution aqueuse de soude. La gélification se produit instantanément, dès contact de la solution basique. L'écoulement doit être assez régulier, afin d'obtenir une bonne reproductibilité et dispersion dans toute la surface du cristalliseur. Ceci, afin d'éviter que les billes ne s'agglutinent ensemble lors de leur formation. Les microsphères sont laissées 2 h dans la solution caustique puis lavées abondamment avec l'eau distillé jusqu'à neutralité (PH=7). Les échantillons ont été dénommés CS-MMT, CS-SP et CS-HNT.

III.2.4 Microsphères de chitosane-oxyde graphène

La suspension homogène de chitosane-oxyde graphène a été ajoutée goutte à goutte dans une solution de NaOH (0,1 M). Les microsphères de chitosane résultantes ont été stockées dans la solution alcaline pendant 2 h, filtrées et lavées jusqu'à une solution de pH neutre. Les perles mûries dans ces conditions sont appelées «hydrogel». Les microsphères Alcolgel ont été obtenues par leur immersion dans le rapport de solution améliorée de l'éthanol: l'eau (respectivement: 10/90; 30/70; 50/50; 70/30; 90/10) jusqu'à une solution à 100% d'éthanol. Les échantillons ont été désignés par CS-GO-X% -m où X indique la quantité de GO dans le mélange initial.

III.3 Evaluation de la stabilité des microsphères de chitosane

III.3.1 Stabilité dans des conditions acides

On a mis en contact 40 mg de chaque échantillon de microsphères de chitosane, chitosane-argile et chitosane-oxyde de graphène dans 3 ml d'une solution d'acide acétique (0,1 N) sous une agitation à température ambiante. Le temps correspondant à la dissolution des microsphères a été évalué.

III.3.2 Stabilité sous traitement hydrothermal

On a introduit 100 mg de microsphères à base de chitosane dans une solution aqueuse neutre (3 ml) et soumis à un reflux d'eau à 100 °C pendant 3 heures. Après cela, les billes ont été enlevées, lavées abondamment avec de l'acétone et séchées à température ambiante. La stabilité des matériaux dans des conditions hydrothermales a été évaluée par l'évaluation de la taille de rétrécissement se produisant par rapport aux microsphères à base de chitosane naturels non traités.

IV Préparation du graphène à partir du chitosane

Afin de synthétiser le graphène G et le graphène dopé tel que N dopé G [(N) G], B dopé G [(B) G] et B, N dopé G [(N, B) G]. Nous avons effectué la pyrolyse d'alginate (G), de chitosane [(N) G] et alginate ou chitosane modifié par d'ester de borate [(B) G et (B, N) G] à 1000 °C sous l'atmosphère argon (Ar). Après la pyrolyse, les résidus de carbone graphitique ont été soumis à une sonification dans l'eau. Les résidus ont été séparés par décantation et séchées pour obtenir les échantillons G en poudre. L'analyse élémentaire de combustion des échantillons a montré que la teneur résiduelle en O de G était de 11,5%. (N) G et (B, N) G contiennent 5,3 et 4,8 N et 10,3 et 12,8% O, respectivement. La teneur en bore de (B) G et (B, N) G était de 1,5 et 0,8%, respectivement.

V Préparation des catalyseurs hétérogènes supportés

V.1 Immobilisation d'acétate de palladium sur les microsphères de chitosane

Les trois types de microsphères de chitosane (CS, CS-Glu et CS-SH) subissent le même protocole d'immobilisation d'acétate de palladium.

Les microsphères de chitosane sont imprégnés dans une solution éthanolique de Pd (oAc)₂. Par exemple, 625 mg (3,625 mmol) de microsphère de chitosane sont imprégnées dans 20 mL de solution d'acétate de palladium (0,203g de Pd (oAc)₂ dans 20 mL d'éthanol). On laisse le mélange sous agitation magnétique et sous atmosphère d'azote pendant 10 h à température ambiante. On observe que la couleur des microsphères de chitosane est immédiatement transformée de blanc en orange ou en noir selon les microsphères utilisées (CS, CS-Glu ou CS-SH). Ensuite les microsphères supportées ont été filtrées et lavées plusieurs fois à l'éthanol absolu pour éliminer le palladium physisorbés ou faiblement lié au support. Les microsphères d'alcogel ont ensuite été utilisées directement en catalyse (catalyseurs alcogel) ou tout d'abord séchés dans des conditions supercritiques pour donner des microsphères d'aérogel catalytiques.

V.2 Préparation des NP de cuivre au sien du chitosane

Les NP de Cu ont été synthétisés par une réduction solvothermique dans l'éthylèneglycol. En bref, du Cu (NO₃)₂ (0,054 g) a été dissous dans de l'éthylène glycol (0,5 ml). La solution mélangée a été chauffée pendant 24 h à 150 °C sous reflux. Après refroidissement de la solution, une solution de chitosane (0,5 g de chitosane dans 28 ml d'une solution d'acide acétique à 1% v / v) a été ajoutée goutte à goutte, et le mélange a été agité jusqu'à la dispersion totale de Cu. Ensuite, Cette solution a été ajoutée goutte à goutte à travers une aiguille de seringue de 0,8 mm dans la solution de NaOH (4M). Les microsphères de Cu-chitosane sont laissées 2 h dans la solution alcaline puis filtrées et lavées abondamment avec l'eau distillé jusqu'à une solution de pH neutre. Les microsphères d'hydrogel sont ensuite immergées successivement dans des solutions d'eau : Éthanol (10/90; 30/70; 50/50; 70/30; 90/10) jusqu'à 100% d'éthanol. La durée d'immersion dans chaque bains est de 15 min. Enfin, les microsphères d'aérogel de Cu-chitosane ont été formées par séchage par CO₂ supercritique (73,8 bar, 31,5 8C) en utilisant un appareil Polaron 3100.

V.3 Préparation des NP de cuivre supportés

V.3.1 Formation des nanoparticules de cuivre NPCu

Les NP de Cu ont été synthétisés par une réduction solvothermique dans l'éthylèneglycol. On dissout 9,2 mg de Cu (NO₃)₂ dans 9 ml d'éthylèneglycol. La solution mélangée a été chauffée pendant 24 h à une température de 150 ° C dans un système de reflux.

V.3.2 Préparation des NP de cuivre supportées au graphène

Lorsque la solution de (9,2 mg de Cu (NO₃)₂ dans 9 ml d'éthylèneglycol) devient rouge, on ajoute 100 mg de support graphène G sous agitation pendant 24 h. Ensuite, la solution a été refroidie à température ambiante et le catalyseur Cu-G a été séparé par centrifugation, lavé quatre fois avec de l'eau distillée, séché à 100 ° C et réduit avec H₂ (200 °C pendant 3 h).

Les autres catalyseurs ont été préparés de manière similaire en utilisant des supports commerciaux de carbone actif, nanotube de carbone, TiO₂, MgO, Al₂O₃, CeO₂ ainsi que le MMT comme supports catalytiques.

V.3.3 Préparation des NP de Cu supportés aux composites graphène-chitosane

Dans une synthèse typique, on dissout 1 mg de chitosane dans 10 ml d'une solution acide aqueuse (pH = 4) sous agitation constante, puis on ajoute 100 mg de G. Les NP de Cu (9,2 mg de Cu (NO₃)₂ dissous dans 3 ml d'EG) ont été ajoutés à ce mélange et agités pendant 3 h à température ambiante, puis réduit à H₂ (200 °C pendant 3 h). Cette procédure donne un échantillon de G-chitosane (1% en poids).

V.3.4 Préparation des catalyseurs hétérogènes à base de graphène

Les échantillons de Cu / G ont été synthétisés à partir d'une solution aqueuse (4,78 mg de CuCl₂ dans 10 ml d'eau), puis on ajoute une suspension contenant 100 mg de G, (N) G, (B, N) G ou (B) G dans 40 ml d'éthylèneglycol. Par la suite, le mélange a été chauffé au reflux à 120 ° C pendant 24 h. Le catalyseur de Cu a été récupéré par centrifugation, lavé quatre fois avec de l'eau distillée, séché à 100 °C puis réduit avec H₂ (200 °C pendant 3h).

V.3.5 Préparation des films orientés Cu/fl-G

Une solution aqueuse de chitosane est obtenue en dissolvant 500 mg dans une solution aqueuse de nitrate de cuivre (II) (18 mg de Cu (NO₃)₂, 2H₂O dans 25 ml d'eau). Une petite quantité d'acide acétique (0,23 g) est nécessaire pour la dissolution complète du chitosane. Cette solution a été filtrée à travers une seringue de pore de diamètre de pores de 0,45 µm pour éliminer les impuretés solides présentes dans le chitosane commercial. Les films ont été

supportés sur une plaque de quartz (2 x 2 cm²) par revêtement. La pyrolyse de ces films a été effectuée en chauffant à 5 °C jusqu'à 900 °C et en maintenant cette température pendant 2 h. La quantité de cuivre présent sur les films a été déterminée par ICP-OES après immersion des plaques dans aqua regia à température ambiante pendant 3 h.

VI Test de l'activité catalytique et recyclage

VI.1 Réaction de Sonogashira

Pour les trois types des catalyseurs hétérogènes (CS, CS-Glu et CS-SH), le protocole de réaction de couplage de Sonogashira sera procédé comme suit :

Dans un ballon de 50 ml, on introduit 0,054 g (0,07 mmol) de catalyseur Pd supporté, (1 mmol, 0,204 g) d'halogénure d'aryle, 0,056ml (2,56 mmol, 0,122 g) de phénylacétylène et (3 mmol, 0,414 g) de K₂CO₃ dans 6 mL (éthanol : eau=5 :1v /v). On porte le mélange réactionnel au reflux à 65°C sous agitation pendant un temps fixé. Après l'arrêt de la réaction, les microsphères sont filtrées puis lavées par une solution aqueuse d'éthanol (éthanol : eau=5 :1v /v) et conservées dans l'éthanol pour la réutilisation. D'autre part, le solvant a été évaporé sous vide, puis le produit a été extrait trois fois avec 15 ml d'éther éthylique.

➤ Recyclage des catalyseurs de palladium hétérogènes

Après achèvement du premier cycle comme décrit ci-dessus, le Pd supporté sur le chitosane ou modifié ont été séparées du mélange réactionnel par une simple filtration. Les microsphères ont été lavées avec de l'éthanol et de l'eau (nécessaire pour éliminer les sels sous forme d'excès de base). Le catalyseur au palladium recyclé a de nouveau été utilisé dans la prochaine étape de la réaction de couplage sonogashira dans les mêmes conditions réactionnelles.

VI.1.2 Réaction de couplage C-S

Typiquement, l'iodobenzène (1 mmol), le thiophénol (1,2 mmol) et l'Et₃N (3 mmoles) ont été dissous dans 3 ml du toluène. Ensuite, on a ajouté le catalyseur (2% en moles de Cu par rapport à l'iodobenzène). Le mélange réactionnel sous pression avec Ar (5 bar) a été agité et placé dans un bain de silicium préchauffé et chauffé à 130 °C pendant 60 h. Le progrès de la réaction a été surveillé par analyse périodique d'aliqotes de la phase liquide par GC en utilisant du n-dodécane comme étalon externe.

➤ **Réutilisabilité des catalyseurs hétérogènes de Cu-chitosane**

Après l'achèvement du premier cycle comme décrit ci-dessus, les microsphères de Cu-chitosane ont été récupérées du mélange réactionnel par filtration et lavées trois fois avec du toluène. Le catalyseur recyclé de Cu-chitosane a de nouveau été utilisé dans la réaction de couplage suivante dans les mêmes conditions réactionnelles.

VI.1.3 Réaction de couplage A₃

Dans une réaction typique, du phénylacétylène (1 mmol), du benzaldéhyde (1,2 mmol) et de la pyrrolidine (1,2 mmol) sont dissous dans 3 ml de toluène. Ensuite, on ajoute le catalyseur (0,5% en moles de Cu par rapport au phénylacétylène). Le mélange réactionnel mis sous pression avec Ar (5 bar) a été agité et placé dans un bain de silicium préchauffé à 100 °C pendant 24 h. Ensuite, le Cu / Gr a été filtré, lavé trois fois avec du NaOH (1 M) et du toluène et utilisé pour la prochaine réaction.

➤ **Recyclage de catalyseurs Cu-Gr hétérogènes**

Après achèvement de la première réaction telle que décrite ci-dessus, le Cu / G a été récupéré à partir du mélange réactionnel par filtration et lavé avec une solution 0,1 M de NaOH et du toluène pendant 3 fois. Le catalyseur Cu / G recyclé a de nouveau été utilisé dans une réaction de couplage suivante dans les mêmes conditions réactionnelles.

VI.1.4 Réaction du couplage C-O

Dans une réaction typique, 1 mmol de 2-hydroxyacétophénone et 4 éq ROOH sont dissous dans 2 ml de DMF. Ensuite, le catalyseur (0,5% en moles de Cu par rapport à la 2-hydroxyacétophénone) est ajouté dans un ballon chargé avec une barre d'agitation et chauffé à 80 °C pendant 1 heure. TBHP = hydroperoxyde de tert-butyle

Ensuite, le Cu / Gr a été filtré et lavé trois fois avec l'acétone et utilisé pour la prochaine réaction. La progression de la réaction a été par GC en utilisant du n-hexadécane comme étalon interne. Une procédure légèrement modifiée, dans laquelle le DMSO et le dioxane ont été utilisés comme solvant pour la synthèse d'éthers de phénol par activation directe C-H d'aldéhyde et d'éthers.

➤ **Recyclage de catalyseurs Cu-Gr hétérogènes**

Après achèvement de la première réaction comme décrit ci-dessus, le Cu / G a été récupéré à partir du mélange réactionnel par filtration et lavé avec de l'acétone pendant 3 fois. Le catalyseur Cu / G recyclé a de nouveau été utilisé dans une réaction oxydante suivante dans les mêmes conditions réactionnelles.

VI.1.5 Réaction de guanylation

➤ Pour le catalyseur Cu / G

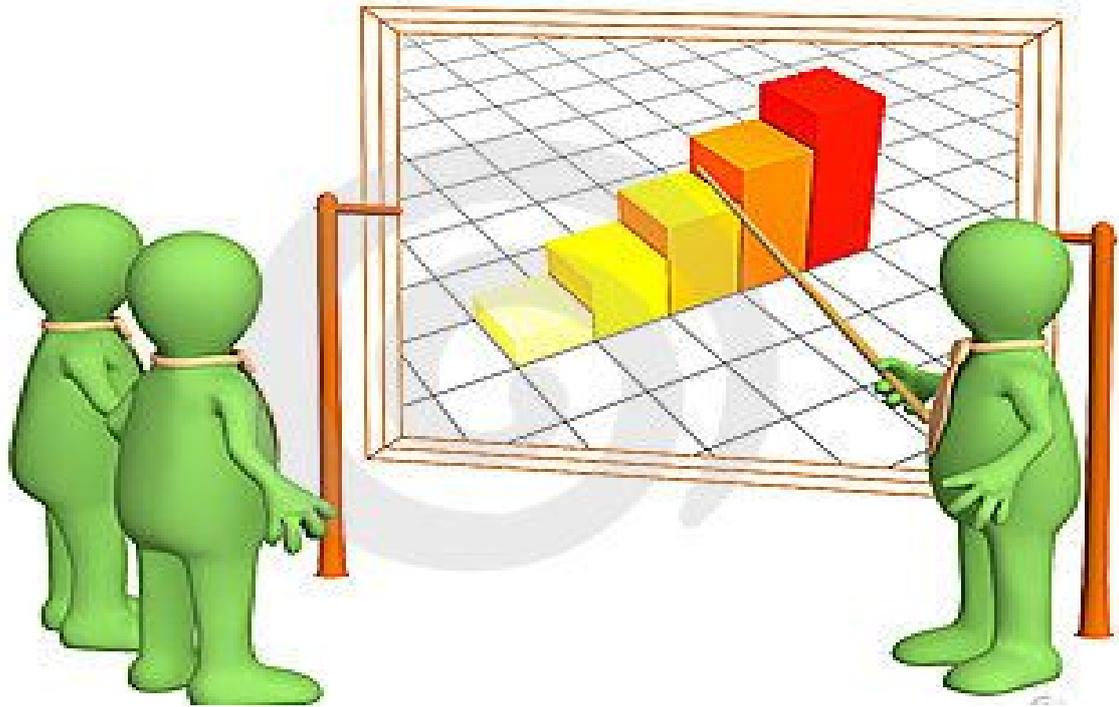
Dans une réaction typique, (0,15 mmol) de l'aniline et (0,24 mmol) du 1,3-disopropylcarbodiimide ont été dissous dans 0,5 ml de toluène. Le léger excès de carbodiimide était utilisé pour maximiser la conversion de l'aniline et le rendement en guanidine. Ensuite, on a ajouté le catalyseur (8% en moles de Cu par rapport à l'aniline). Le mélange réactionnel a été mis sous pression avec Ar (5 bar) pour éviter que la présence d'humidité et d'oxygène ne soit agitée, placée dans un bain de silicium préchauffé et chauffée à 150 C pendant 5 h. L'identification des produits a été évaluée par GC-MS en utilisant du n-dodécane comme standard.

➤ Pour des films oriente Cu/fl-G

Les conditions de réaction suivantes ont été utilisées: Cu/ fl-G sur une plaque de quartz, l'aniline (0,57 mmol) et le 1,3-diisopropylcarbodiimide (1 mmol) ont été dissous dans 2 ml de toluène. Les plaques Cu / fl-G contiennent $0,609 \mu\text{g de Cu} \times \text{cm}^{-2}$ ont été ajoutées dans un réacteur en verre renforcé scellé qui a été pressurisé avec Ar (5 bar) pour éviter la présence d'humidité et d'oxygène. Le mélange réactionnelle a été mis sous agitation magnétique à 150 °C pendant 48 h.

➤ **Recyclage des catalyseurs Cu / G hétérogènes**

Après achèvement de la première réaction du couplage C-N, le Cu / G a été récupéré à partir du mélange réactionnel par filtration, lavé 3 fois avec du toluène et séché à 60 ° C. Le catalyseur récupéré a été utilisé à nouveau dans une réaction de guanylation suivante dans les mêmes conditions réactionnelles. La quantité de Cu lessivée de Cu / G a été déterminée par analyse ICP-OES de la phase liquide après élimination de Cu / G.



Troisième Partie: Résultats et discussions

Chapitre I :

Elaboration des nouveaux matériaux hybrides à base de chitosane sous forme de films minces et microsphères poreuses

Introduction

L'ajout de charge nanométrique à un polymère permet d'élaborer des nano-composites qui se distinguent naturellement des polymères parents par une amélioration des performances. Divers renforts ont été développés jusqu'à présent tels que: les silicates, les nano-fibres et nano-cristaux de cellulose, les couches ultra fine de titanate, les nanotubes de carbone [1,2] et le graphène. Récemment, ce dernier a attiré une attention considérable, comme en témoigne l'augmentation du nombre de rapports traitant de ses propriétés [3,4]. Sa morphologie unique, la délocalisation électronique, la légèreté et l'hydrophobicité ont été massivement explorées pour concevoir de nouveaux nano-composites à base de polymères [5].

Comparés aux polymères pétroliers, le renforcement des bio-polymères par des nanomatériaux n'a été abordé que ces dernières années, en raison de l'intérêt grandissant porté à la valorisation de la biomasse et à la conception de nouveaux éco-matériaux. Nous nous sommes donc proposé de renforcer le chitosane avec deux types de nanomatériaux, les argiles et le graphène. Bien que de nombreux hybrides «chitosane-argile» ont été précédemment rapportés [6,7,8], aucun accent particulier n'est mis sur le rôle joué par la topologie argileuse lors de la préparation des films de chitosane-argile ou de microsphères poreuses a été décrite jusqu'à présent [9,10]. Pour cela, trois sous-structures inorganiques d'argile ayant des topologies différentes, à savoir la montmorillonite lamellaire, l'halloysite nanotubulaire et la sépiolite microfibrillaire ont été sélectionnées pour être couplées au biopolymère de chitosane. La montmorillonite avec sa structure lamellaire peut induire une intercalation ou une exfoliation en fonction du degré d'interaction du polymère [11]. Les nanotubes d'halloysite présentent une composition différente dans leur surface interne et externe, offrant ainsi des possibilités passionnantes de concevoir des réacteurs catalytiques amphiphiles et des transporteurs de drogues ajustables [12]. Dans cette contribution, nous avons cherché à comprendre l'effet de la topologie sélectionnée (lamellaire, tubulaire ou fibrillaire) sur la solution formant un gel sur les films minces solides résultants et les microsphères d'aérogel poreux séchées par du CO₂.

En parallèle, bien qu'un ensemble de matériaux chitosane-oxyde de graphène ont été précédemment décrits dans la littérature [13,14], peu d'études se sont concentrées sur le comportement de ces phases à la fois en solution, pour l'élaboration de films denses et pour la conception de microsphères poreuses. Dans ce but, nous avons décrit ici des solutions de formation de gel CS-GO, les films moulés résultants et des microsphères d'aérogel séchées au CO₂. Nous avons ensuite étudié la réduction in situ de l'oxyde de graphène enchevêtré dans le réseau fibrillaire du polymère, permettant une réduction sélective des plaquettes d'oxyde de graphène sans altérer ni les propriétés interfaciales ni la structure chimique du matériau hybride. La stabilité de ces matériaux hybrides (thermique, hydrothermale et chimique) a été étudiée et comparée avec leurs analogues de chitosane-argile.

Partie A : Matériaux de type chitosane-argile

I Formation d'un gel à base du chitosane-argile

On commence par la préparation de deux solutions séparément : la première consiste à solubiliser le chitosane dans une solution aqueuse acide, et la seconde à disperser l'argile dans une solution aqueuse neutre. La solution finale a été obtenue par mélange des deux phases sous une agitation douce à température ambiante pendant une période de 2h. Bien que la solution acide pure de chitosane soit transparente, l'addition des particules d'argile fait apparaître une suspension et ceci pour des mélanges contenant jusqu'à 20% d'argile (figure III.1). Cependant, la solution colloïdale s'est révélée stable pendant plusieurs mois et n'induit pas de séparation de phase ni de précipitation ou sédimentation ce reflète le mélange intime du biopolymère de chitosane et de son renfort inorganique, quelque soit la sous-structure minérale d'argile.

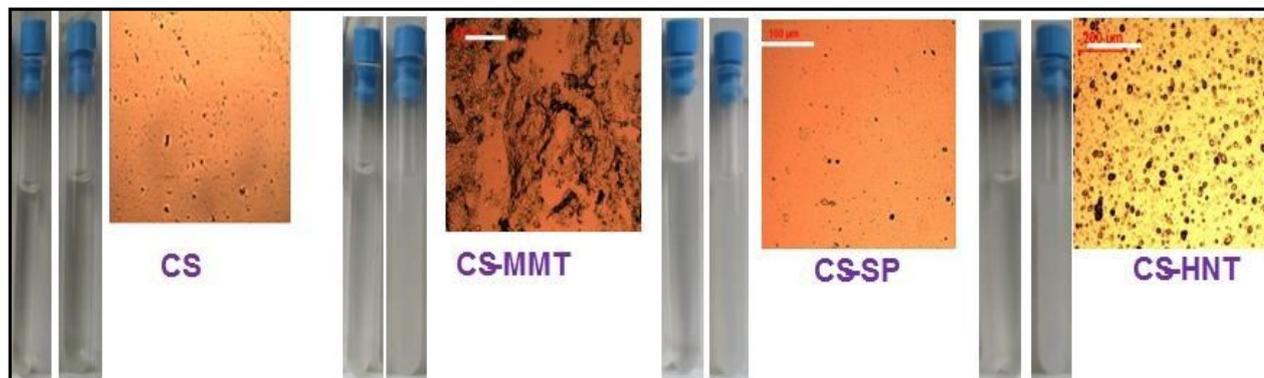


Figure III.1: Photos numériques et microscopie optique des solutions préparées. De gauche à droite: CS, CS-MMT, CS-SP et CS-HNT. Les photos numériques concernent CS-argile-2% (gauche) et CS-argile-20% (à droite). La microscopie optique concerne CS-argile-20%. Echelle : 100 µm pour CS-MMT et CS-SP et 200 µm pour CS-HNT

I.1 La viscosité des gels de nano-biocomposites chitosane-argile

La viscosité normalisée des hybrides à 5% de charge par rapport à celle du chitosane (CS) est de 0,95 pour CS-MMT-5%, 0,82 pour CS-SP-5% et 0,6 pour CS-HNT-5 % (Tableau III.1). Cette diminution du mélange CS-argile reflète l'effet lubrifiant comme a été démontré précédemment [15]. En fait, l'incorporation des nanoparticules minérales entre les chaînes de polymères rompt les interactions inter et intra macromoléculaires, ce qui se traduit par un mouvement accentué des chaînes macromoléculaires dans le milieu. Cette diminution de la viscosité pourrait s'expliquer en outre par l'adsorption des ammoniums appartenant au polymère sur la surface argileuse via des fonctions hydroxyles (Si-OH) au détriment de l'interaction mutuelle du squelette polymère. Bien que la liaison hydrogène entre les chaînes soit connue pour stabiliser la structure secondaire du biopolymère [16], l'adhésion interfaciale est prédominante pendant l'interaction polymère-argile. La différence observée entre les viscosités normalisées CS-SP-5% et CS-HNT-5% pourrait être également attribuée à la taille des particules formées. En effet, l'analyse par microscopie optique de la suspension de CS-HNT révèle la présence de particules sphériques de taille de 12 μm tandis que celles observées pour CS-SP sont plus petites avec une taille de 5 μm (Figure III.1 et Figure III.2).

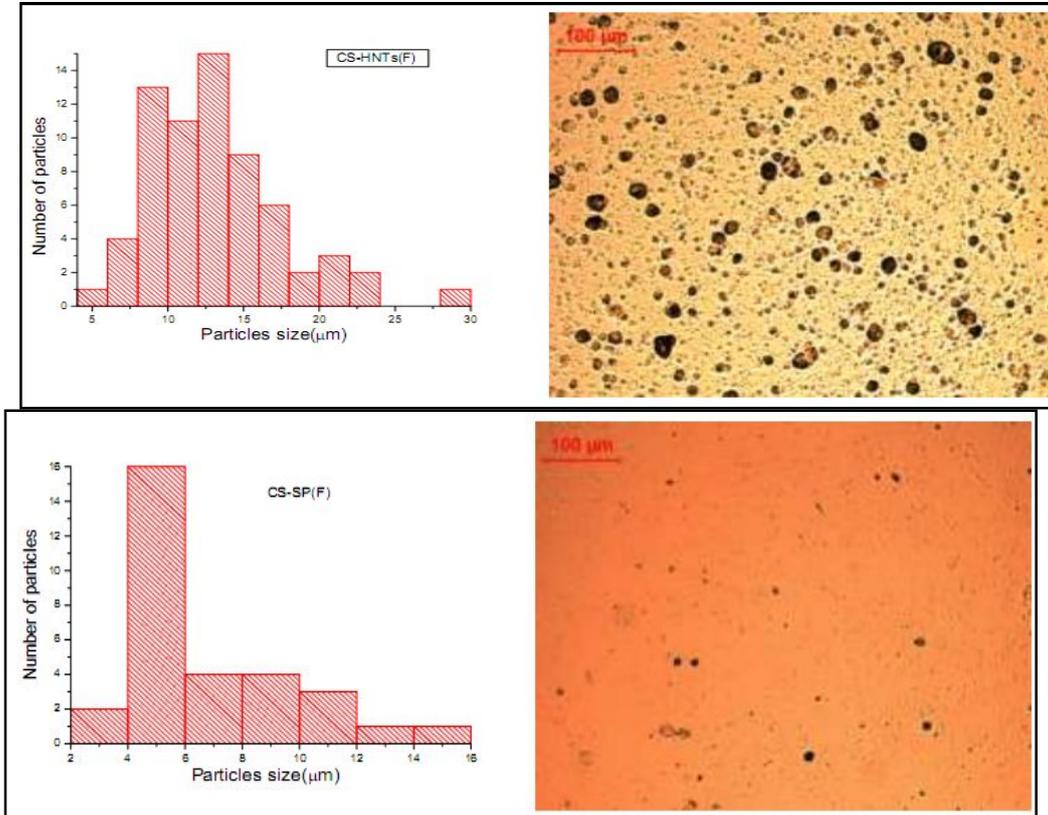


Figure III.2 : Microscopie optique de CS-HNT et CS-SP et la taille moyenne des particules observées

Ainsi, plus les agrégats formés sont volumineux, plus le processus de rupture des interactions entre les chaînes du polymère est efficace. De façon surprenante, HNT et SP possèdent respectivement une morphologie tubulaire et fibrillaire ; leur interaction avec le chitosane donne des objets plutôt sphériques ce qui indique qu'au-delà d'une adsorption triviale sur les surfaces externes des particules, des objets polymère-argile multicouches beaucoup plus complexes sont formés dans le milieu. En revanche, le gel CS-MMT n'offre pas de particules sphériques semblables mais conduit plutôt à un réseau micro-fibrillaire interconnecté (Figure III.1). Comme on le verra par la suite, l'espace interfoliaire de la montmorillonite permet la diffusion du biopolymère à l'intérieur des galeries. Différents scénarios peuvent être envisagés en fonction du degré de cette pénétration, parmi lesquels on peut distinguer facilement l'intercalation et l'exfoliation de la MMT (Tableau III.1).

Tableau III.1: propriétés physicochimiques des mélanges et des films hybrides de chitosane-argile

	Viscosité normalisée ^a	Forme de particules ^b	Taille de particules (μm) ^b	Angle de contact (degré) ^c	E' (MPa) ^d
CS	1	----	----	88.5	137.02
CS-SP	0.82	sphères	5 μm	68.6	690.49
CS-HNT	0.6	sphères	12 μm	78.25	253.84
CS-MMT	0.95	fibrilles	----	83.75	393.09

^a Viscosité normalisée par rapport au polymère non modifié à 5% de charge d'argile (la mesure d'erreur est estimée à environ 8%). ^b La forme et la taille des particules de chitosane-argile-20% observée par microscopie optique. ^c Angle de contact mesuré pour CS et CS-argile-5%. ^d Module d'Young mesuré pour les films correspondant à CS et CS-argile-5% (mesure d'erreur = 5%)

II Elaboration de films chitosane-argile nanostructurés

Nous avons ensuite porté notre attention sur l'évaluation de leurs conséquences sur deux matériaux ciblés et qui sont des films minces et des microsphères poreuses. Des films de bonne qualité, d'épaisseur contrôlée, peuvent être obtenus par évaporation du solvant.

II.1 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

Quelle que soit la quantité et la nature de la microstructure d'argile, on a obtenu des films qui sont totalement transparents sans zones hétérogènes, ce qui indique la bonne dispersion et la distribution homogène de l'argile dans les fibrilles de chitosane. Ces matériaux présentent une certaine stabilité et sont souples et flexibles, ce qui permet leur utilisation dans différents domaines (Figure III.3).

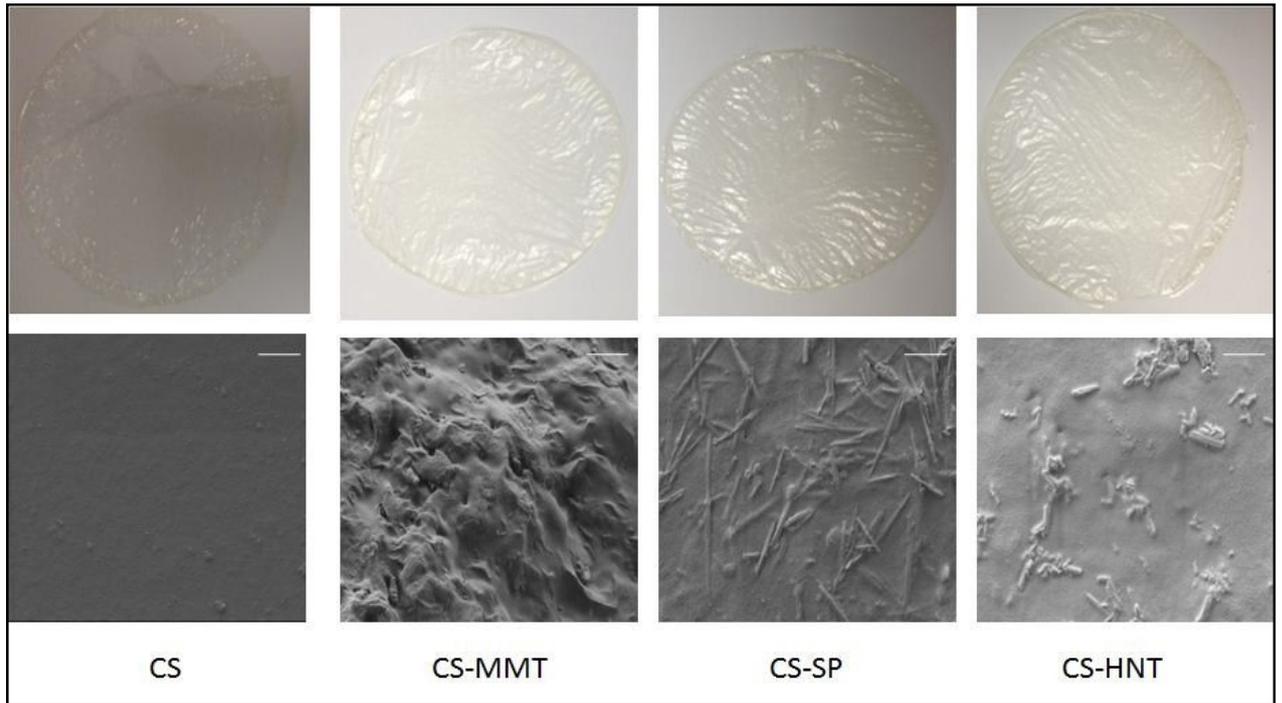


Figure III.3 : Photos numériques (haut) et analyse MEB (bas) des films minces hybrides obtenus. De gauche à droite: CS, CS-MMT, CS-SP et CS-HNT avec une charge d'argile de 20% en poids. (Échelle = 1 μm)

La surface du chitosane est lisse. Ceci est dû probablement à la bonne solubilité du polymère de départ (valeur de pH ~ 3) qui a permis une protonation totale des groupes amines. Après l'addition des particules d'argile, on observe une surface rugueuse typique pour CS-MMT, tandis qu'un aspect légèrement différent est observé pour CS-SP et CS-HNT. En effet, dans ces deux matériaux, la surface lisse est préservée, mais un enchevêtrement en forme d'aiguille micro-fibrillaire du SP et des agrégations significatives de HNT sont également visibles dans tout le polymère. Cependant, pour tous ces matériaux, on n'observe pas de vides, de séparation de phase ou de réseau poreux. Ceci reflète un mélange intime des deux phases conduisant à un réseau empilé dense pendant l'évaporation du solvant.

II.2 Analyse par spectroscopie IR

Les spectres IR des films nanobiocomposites chitosane-argile et chitosane pure sont illustrés dans les Figure III.4 et Figure III.5.

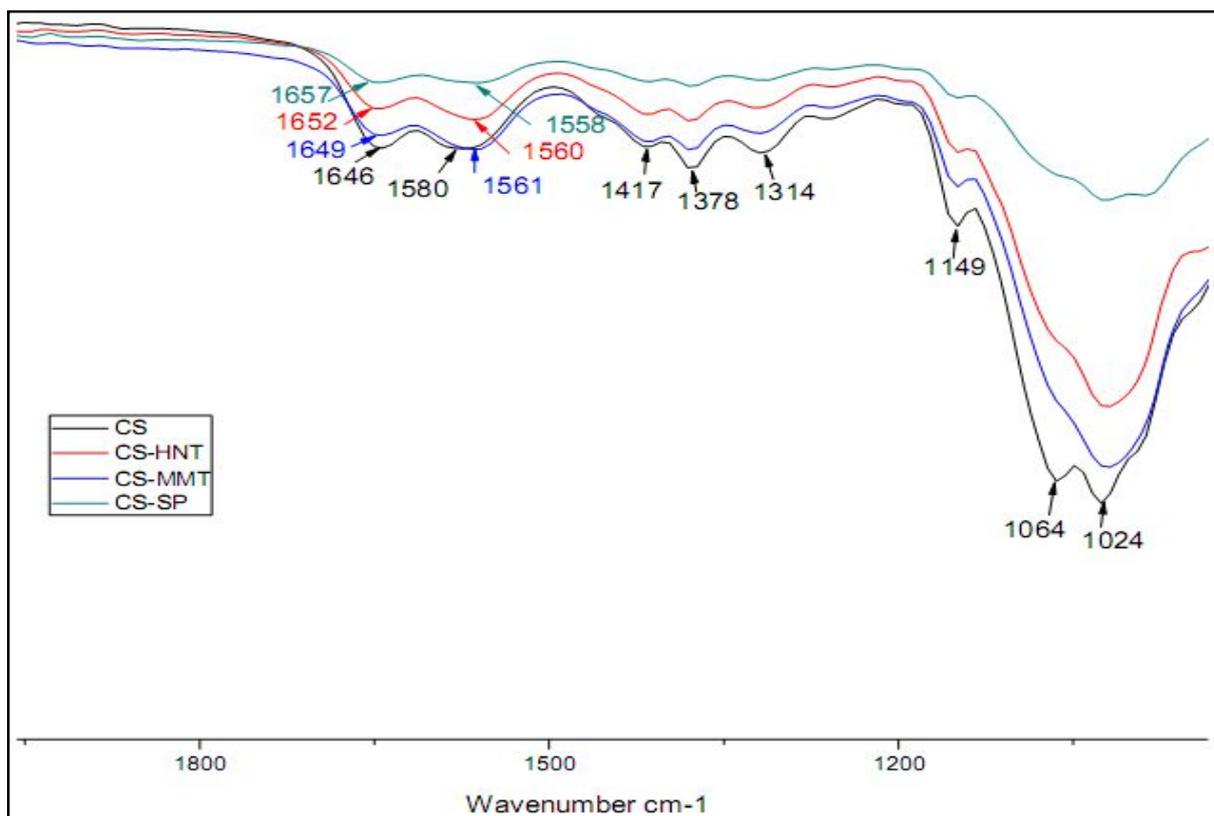


Figure III.4 : Analyse DRIFT du chitosane et des hybrides CS-argile-5% avec un zoom sur 1000 à 1800 cm^{-1}

Par comparaison des spectres IR des films de chitosane pur et chitosane-argile, on observe un léger changement dans les vibrations de déformation du NH (δNH_3) des groupes amino protonés dans le biopolymère. Elle est passée de 1580 cm^{-1} pour CS à 1561, 1560 et 1558 cm^{-1} respectivement pour CS-MMT, CS-HNT et CS-SP.

Ceci confirme qu'il y a eu une apparition de liaisons hydrogènes et d'interactions électrostatiques entre les groupes amino et hydroxy du chitosane et de nombreux Si-OH et Al-OH situés à la surface des différentes microstructures d'argile [9,15]. L'observation d'une bande large de 3000 à 3400 cm^{-1} montre la présence de groupes OH polaires ainsi que des molécules d'eau à l'interface des matériaux (Figure III.5). Ceci indique que le chitosane et l'argile ne sont pas liés par des liaisons covalentes telles que Si-O-C mais plutôt par des liaisons hydrogènes.

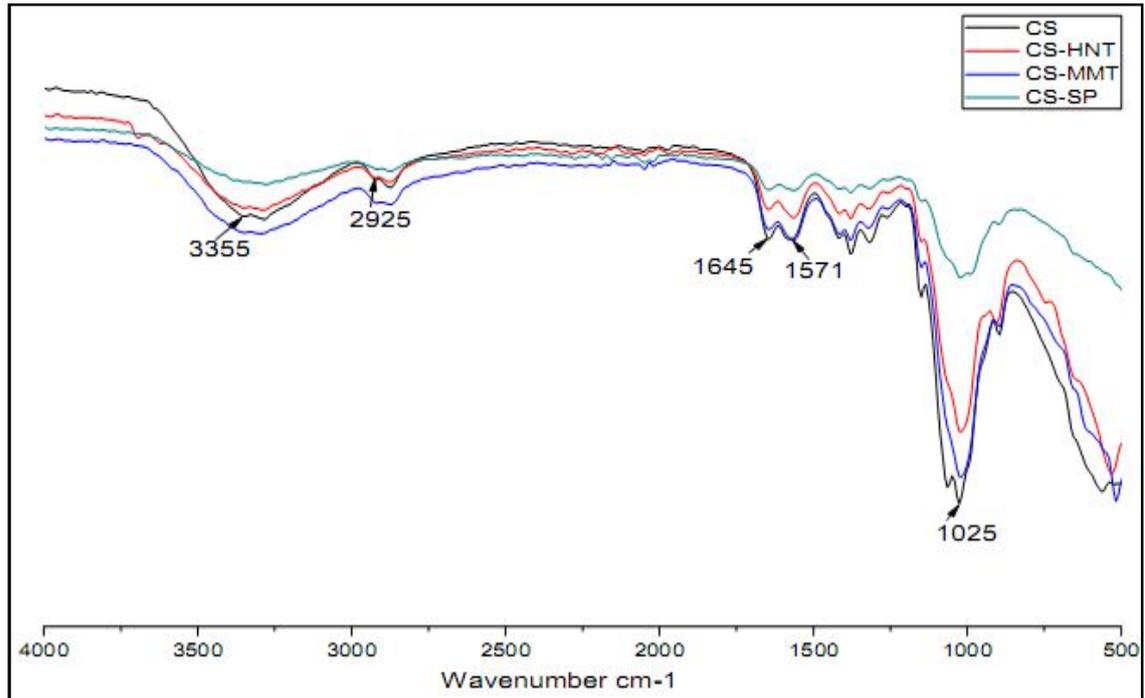


Figure III.5 : Analyse DRIFT du chitosane et des matériaux hybrides CS-argile

II.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les spectres de diffraction des rayons X de poudre d'argile brute et des films chitosane-argile sont représentés sur la Figure III.6. Les caractéristiques des pics cristallins des trois microstructures minérales sont visibles dans les films préparés, sans changement notable par rapport à leur structure initiale, ce qui indique qu'elles ne sont pas altérées durant l'étape de fabrication du film. On observe également l'apparition d'un pic large supplémentaire à 20° qui est clairement attribué au biopolymère amorphe.

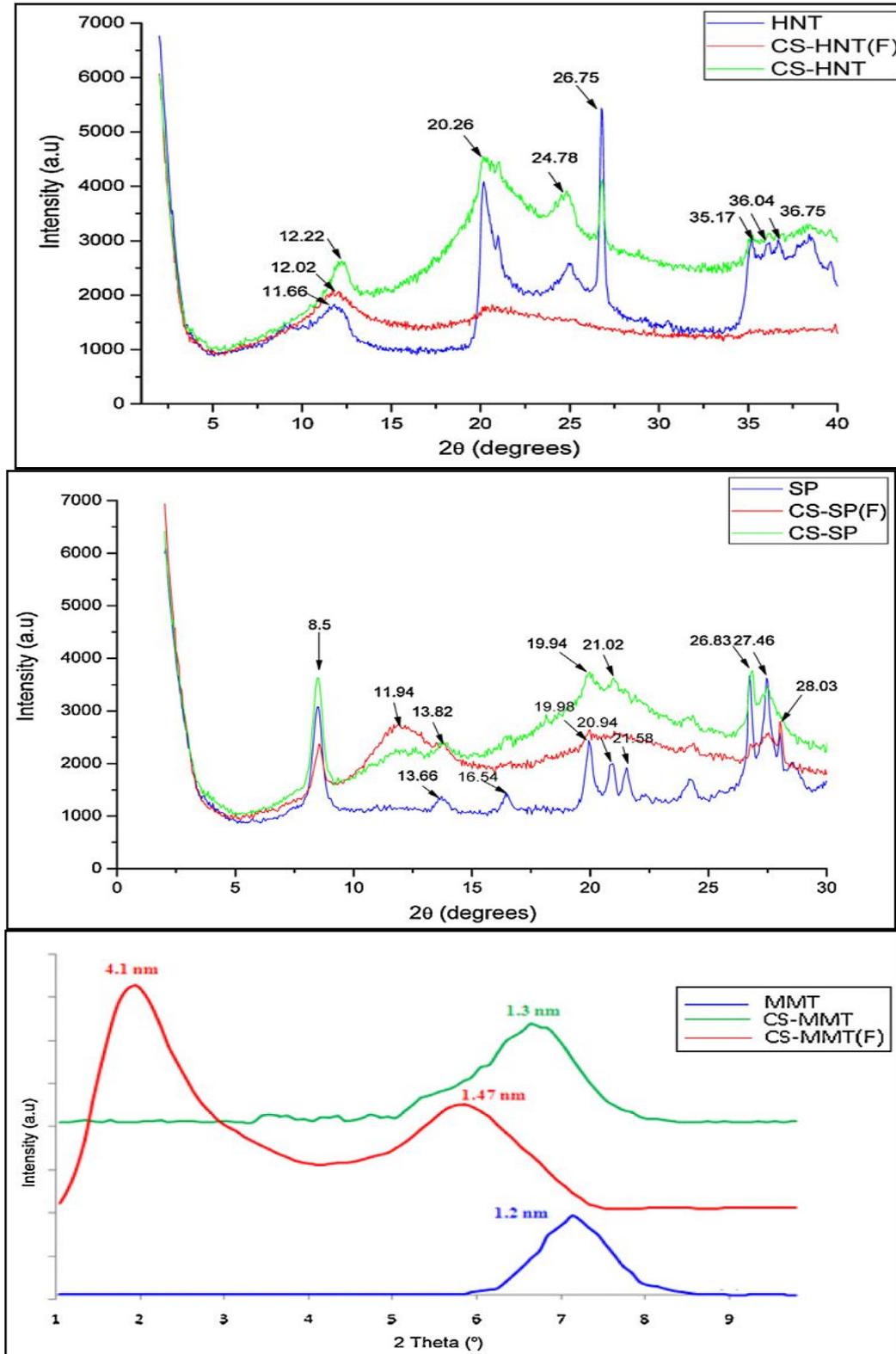


Figure III.6 : Analyse de diffraction des rayons X des argiles, des films minces CS-argile (CS-argile-F) et des microsphères CS-argile.

Dans le cas de CS-HNT, on observe des pics de diffraction à $2\theta = 12^\circ$, 20° et 25° correspondant respectivement aux plans [001], [02,11] et [020] de HNT brute. On peut noter que l'intensité de la réflexion de la bande [001] à la bande [02,11] est inversée dans le film CS-HNT par rapport à l'argile brute, indiquant une orientation partielle des HNT dans les films par des interactions interfaciales avec le chitosane. Un comportement similaire a été précédemment rapporté dans la littérature pour d'autres composites polymère-HNT [15,17].

Dans le cas de CS-SP, les pics cristallins de la phase minérale sont conservés dans le film polymère. Le pic intense à $8,5^\circ$ attribué aux réflexions à partir du plan [110] dans la structure sépiolitique n'est pas décalé lors de l'adsorption du chitosane. Toutefois, dans le cas de CS-MMT, on observe en particulier le changement de structure lamellaire vers les petits angles ($5,5^\circ$ au lieu à $6,9^\circ$ pour le MMT échangé de sodium) avec l'apparition simultanée d'un second pic cristallin à $2,1^\circ$. L'ajout de l'argile a probablement permis la diffusion d'une quantité plus élevée de chaînes macromoléculaires du chitosane à l'intérieur des galeries de l'argile. Ceci est dû à la meilleure compatibilité entre les plaquettes d'argile et le biopolymère provoquant une augmentation de l'espace interfoliaire de l'argile dans les nano-biocomposites. Ceci est indiqué par un décalage du pic vers de petits angles ($d = 1,47$ nm et $d = 4,1$ n) [6,18].

II.4 Analyse d'angle de contact pour les films chitosane-argile

L'addition de 5% de poids de MMT, de HNT ou de SP augmente encore le caractère hydrophile des films hybrides résultants. Ceci a été mis en évidence par la diminution significative de l'angle de contact des films de chitosane-argile par rapport à celle mesurée pour les films CS non modifiés ($88,5^\circ$) (Tableau III.1). On peut constater que le plus hydrophile étant CS-SP atteignant un angle de contact minimale comme valeur 68° . Cela peut être attribué à l'abondance des groupes Si-OH sur la surface externe de la sépiolite (SP), tandis que pour l'halloysite (HNT) et la montmorillonite (MMT), une grande partie des groupes hydroxyliques polaires est située à l'intérieur de leurs nanopores ou galeries confinées.

II.5 Effet de l'ajout d'argile sur les propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des films de chitosane-argiles et chitosane pure sont présentées dans le Tableau III.1. Les résultats obtenus montrent que le module de Young augmente avec la charge. Ceci entraîne un effet de renforcement dans tous les films hybrides chitosane-argile. Pour une charge de 5%, la valeur la plus élevée a été trouvée pour CS-SP atteignant 690 MPa, tandis que le CS affiche une valeur de 138 MPa. CS-MMT et CS-HNT enregistrent respectivement 393 et 253 MPa mais continuent d'augmenter avec 10% de chargement. Au-delà

de 10%, le module diminue encore probablement dû à l'effet de l'agglomération des particules d'argile qui se produit dans le bio-polymère. La valeur la plus élevée dans le CS-SP peut être attribuée au module élastique élevé des cristaux de la sépiolite (690 MPa) et à leur surface externe élevée disponible pour l'interaction avec les chaînes polaires du biopolymère [19].

L'efficacité du renforcement de la sépiolite par rapport à la palygorskite a été récemment rapportée pour une variété d'hybrides polymère-argile comprenant du chitosane-argile, de l'alginate-argile et de l'amidon-argile. Elle a été attribuée à la différence dans le niveau d'interaction argile-polymère, principalement associée à la surface d'argile externe exposée à l'adsorption du polymère. Ce phénomène ultérieur semble être liée au degré de dispersion / distribution du mélange et donc à la viscosité de la solution initiale dans laquelle CS-SP et CS-MMT forment des agrégats plus petits par rapport aux encombrants générés pour CS-HNT.

III Elaboration des microsphères poreuses de chitosane-argile

L'un des objectifs du présent travail était de répondre aux questions suivantes:

i) comment se comporterait la solution initiale chitosane-argile suite à un échange de pH? Et est-ce que la présence des microstructures d'argile dans la solution initiale pourrait gêner ou plutôt favoriser la formation d'un réseau tridimensionnel enchevêtré d'hydrogel ?

ii) comment les microstructures d'argile affectent le processus de séchage, considérant que les argiles sont de très bons adsorbants d'eau. La présence d'eau est souvent associée à un effondrement de la porosité lors d'un séchage dans des conditions supercritiques ?

Dans ce contexte, les solutions chitosane-argile mentionnées ci-dessus ont été ajoutées à une solution basique de NaOH. Quelle que soit l'argile utilisée, toutes ces combinaisons ont donné des billes homogènes, de forme sphérique. Après maturation, les microsphères sont lavées avec de l'eau distillée pour donner formation aux hydrogels (microsphères à pH=7). Les hydrogels ont ensuite été transformés en alcogels par immersion dans l'éthanol avant de les sécher au CO₂ supercritique afin d'obtenir des microsphères d'aérogel poreux.

La Figure III.7 illustre cette synthèse à différentes étapes de préparation et montrent clairement un rétrécissement marginal du volume des microsphères au cours du processus. Les pourcentages de rétrécissement sont fournis pour lors des les deux étapes successives pendant la transition hydrogel-à-alcogel et alcogel-à-aérogel sont rapportés sur le Tableau III.2.

A partir de ces valeurs, on peut conclure que le plus grand rétrécissement de taille s'est produit pour CS à cause de sa nature vulnérable bien établie et qui atteint 29% pour les deux transitions. Les résultats montrent également que, indépendamment de la microstructure des argiles, le rétrécissement semble être réduit par rapport au CS non modifié. Le maximum de rétrécissement s'est produit pour le mélange CS-SP le plus hydrophile, atteignant 10% pendant la transition hydrogel-à-alcogel et 23% pendant le séchage supercritique. Le matériau le plus résistant contre le retrait dans cette série est CS-MMT où un 4% marginal s'est produit pour la transition hydrogel-à-alcogel et de 12% seulement pendant le séchage CO₂.

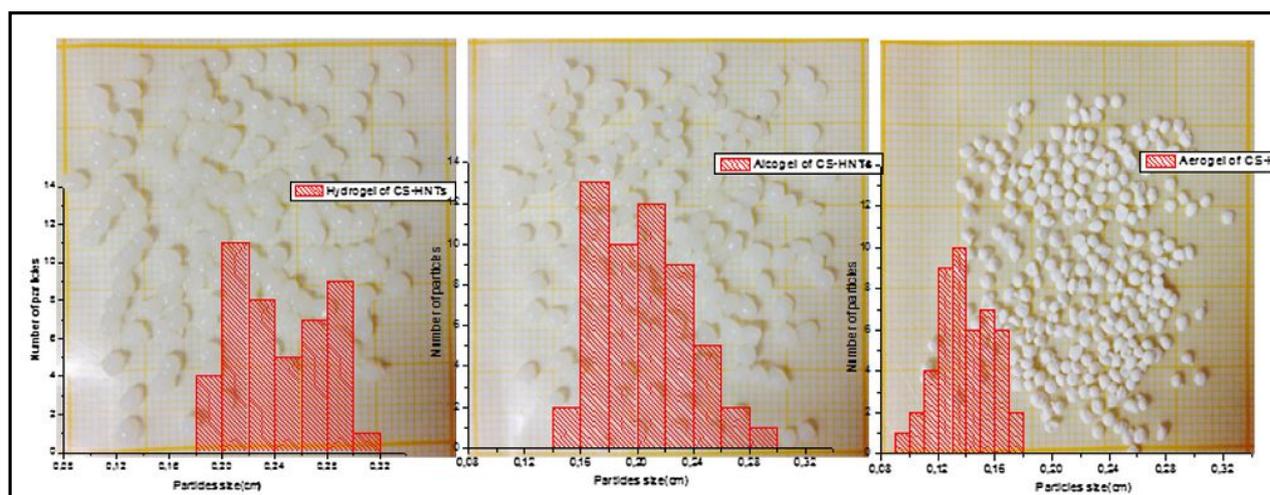


Figure III.7 : Illustration de la synthèse multi-étapes de microsphères poreuses CS-HNT à partir d'hydrogels (à gauche), à des alcogels (moyens) à des aérogels séchés au CO₂ (à droite). Dans chaque photo, l'histogramme de la taille moyenne est présenté.

Tableau III.2: Paramètres texturales des microsphères poreuses CS-argile

	Rétrécissement de la taille(%) ^a	Rétrécissement de la taille(%) ^b	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^c	ATG(%) ^d	Temps de dissolution (min) ^e	Rétrécissement de la taille(%) ^f
CS	29	29	285	60	15	25
CS-SP	10	23	127	30	30	68
CS-HNT	19	21	232	40	25	52
CS-MMT	4	12	170	53	45	29

^a Rétrécissement se produisant pendant la transition hydrogel vers alcogel. ^b Rétrécissement se produisant lors d'une transition d'alcogel vers aerogel. ^c Surfaces spécifiques déterminées à partir de l'analyse d'adsorption-désorption d'azote. ^d Pourcentage de dégradation du poids mesuré à 300 °C. ^e Temps de dissolution (min) des microsphères lors de leur traitement acide. ^f Rétrécissement se produisant dans des conditions hydrothermales (eau, 100 °C, 3h)

III.1 Études texturales des aérogels chitosane–argile

Les analyses par volumétrie d'adsorption d'azote permettent d'estimer les surfaces accessibles de ces aérogels à base de chitosane (Figure III.8).

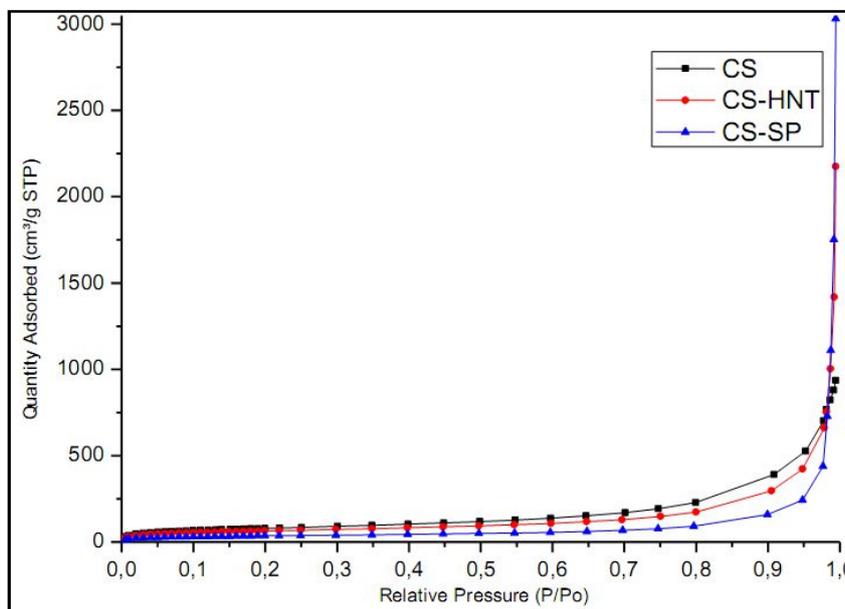


Figure III.8 : Analyse d'adsorption-désorption d'azote des aérogels poreux de CS et CS-argile

Il est intéressant de noter que tous ces hybrides chitosane-argile présentent des surfaces spécifiques supérieures à $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Comparé au chitosane (CS), les matériaux chitosane-argile présentent des surfaces réduites, décroissantes dans l'ordre **CS > CS-HNT > CS-MMT > CS-SP** (Tableau III.2). L'emplacement de l'argile entre les fibrilles du chitosane pourrait légèrement restreindre les espaces poreux entre les fibres, expliquant ainsi la diminution de toute la surface spécifique. Ce résultat est en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherches similaires où les auteurs observent généralement une diminution spectaculaire de la surface spécifique à $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ dans le cas de CS-MMT-80%, où une charge élevée de MMT a été atteinte. Une tendance similaire est également observée pour CS-HNT- 50% où la surface mesurée est tombée à $98 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Une autre explication probable de cette diminution de la porosité peut être liée à l'efficacité du séchage supercritique lui-même en fonction de la composition du matériau.

En effet, bien que les argiles inorganiques soient bien connues pour l'amélioration de la stabilité mécanique des biopolymères, leur nature hydrophile constitue un obstacle à la libération de l'eau à partir des pores mouillés lors de l'échange d'éthanol-eau. L'existence de l'eau est indésirable pendant le séchage supercritique de CO_2 en raison de l'interface liquide-air existante. Le ménisque provoque l'effondrement des pores lors du séchage du gel [20].

En résumé, quelle que soit la microstructure d'argile utilisée, toutes les combinaisons chitosane-argile présentées ici ont une structure macroporeuse avec des surfaces spécifiques dépassant $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

III.2 Stabilité thermique des matériaux hybrides chitosane-argile

Le dernier point à aborder est la stabilité thermique de ces matériaux afin de suivre l'évolution de la perte de poids en fonction de la température. Les thermogrammes de dégradation thermique montrent une amélioration significative observée avec l'ajout d'argile aux microsphères CS comme le montre la figure III.9. La quantification de la perte de poids se produisant à 300°C , qui est souvent la limite pour un certain nombre d'applications pratiques. Ceci révèle la plus grande stabilité du CS-SP pour laquelle seulement 30% de dégradation a été mesurée à 300°C . La perte de poids s'est produite pour le chitosane non modifié. En pratique, la stabilité thermique augmente dans l'ordre $\text{CS} < \text{CS-MMT} < \text{CS-HNT} < \text{CS-SP}$, ce qui confirme la stabilité thermique de chitosane en présence de l'argile.

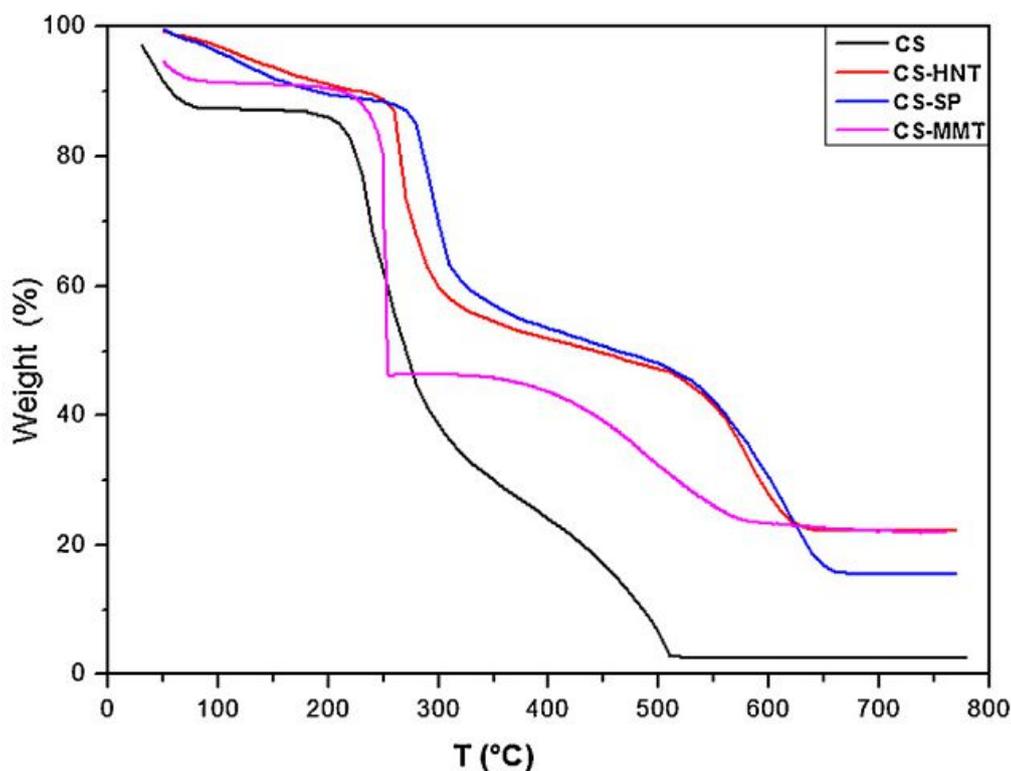


Figure III.9 : Profil de dégradation thermogravimétrique des microsphères hybrides poreuses de CS et CS-argile-20%.

III.3 Évaluation de la stabilité

Pour évaluer la pertinence de ces éco-matériaux hybrides comme biosorbants, leur stabilité a été examinée attentivement. En effet, leur immersion dans une solution acide (0,1 N) a révélé l'importance de l'association de l'argile pour entraver la dissolution du biopolymère. Alors que le CS se dissout en 15 minutes, la persistance du CS-MMT était trois fois supérieure atteignant ainsi 45 min. Ce renforcement est dû à l'occlusion d'amine par l'argile minérale car la dissolution du chitosane est connue pour se dérouler par protonation d'amine. La plus grande résistivité du CS-MMT dans des conditions acides parallèle à son comportement particulier contre le rétrécissement pendant le passage d'hydrogel à alcogel en aérogel. Ces deux résultats indiquent un effet original pouvant être affecté à la topologie particulière du MMT lamellaire ainsi que son interaction intercalaire avec le biopolymère.

Des expériences supplémentaires ont été effectuées dans des conditions hydrothermales (eau à 100 °C pendant 3 heures). Contrairement à l'amélioration observée en milieu acide avec l'addition de particules d'argile, on a constaté que la présence de cette phase minérale hautement hydrophile était préjudiciable à la stabilité du matériau sous traitement à l'eau bouillante. Cela a été mis en évidence par le retrait significatif se produisant pour chitosane-argile, le pourcentage de rétrécissement corrélant bien avec l'hydrophilie de ces matériaux hybrides et les valeurs sont rapportées dans le Tableau III.2. Le rétrécissement le plus important est observé pour CS-SP (68%). En revanche, le CS-MMT affiche de nouveau le rétrécissement le plus faible (29%) proche de celui atteint pour les microsphères de chitosane pure (25%). Ce comportement observé dans les conditions hydrothermales peut être rationalisé par la nature hydrophile de l'argile favorisant l'adsorption de molécules d'eau sur le bipolymère. Cette teneur élevée en eau associée au caractère acide de l'argile qui est capable d'initier une légère dégradation des unités glycosidiques du polymère. Ceci qui peut expliquer le retrait le plus élevé des microsphères chitosane-argile sous traitement hydrothermal. En effet, alors que l'argile se révèle bénéfique pour améliorer la stabilité du chitosane dans des conditions acides par contre leur application en tant que catalyseurs hétérogènes dans l'eau bouillante ou pour la dépollution du flux chimique nécessite un revêtement plus hydrophobe à associer au renforcement argileux.

Partie B : Films et microsphères poreuses de chitosane-oxyde de graphène

I Formation d'une solution colloïdale par mélange de chitosane et d'oxyde de graphène

Les mélanges de CS-GO ont été préparés en ajoutant graduellement une solution aqueuse d'oxyde de graphène à une solution acide chitosane solubilisée au lieu d'ajouter du gel de chitosane à de l'oxyde de graphène traité par ultrasons.

Indépendamment de la charge d'oxyde de graphène (de 2 à 50% en poids), des solutions stables ont été obtenues sans sédimentation. Ces solutions restent stables pendant une longue durée allant jusqu'à trois mois. Ceci constitue la première preuve du mélange intime biopolymère et de la phase graphitique (Figure III.10 b).

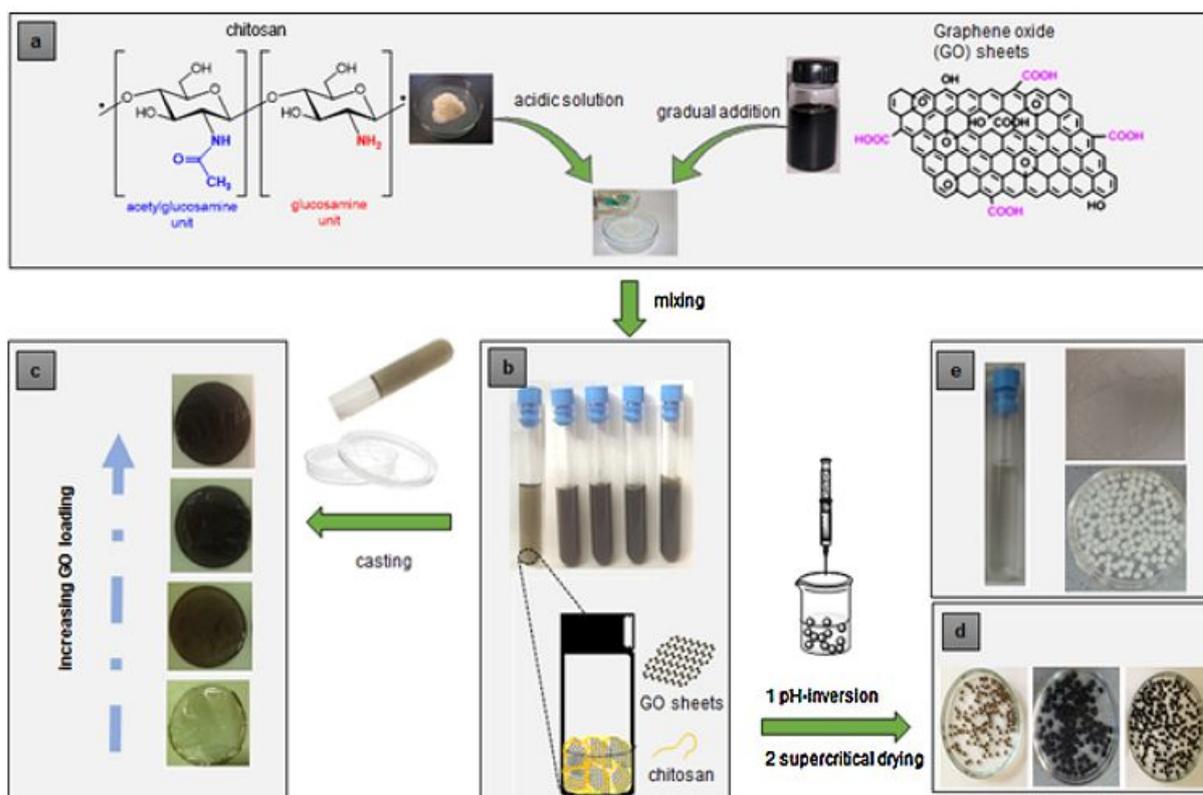


Figure III.10 : ^a Illustration générale des matériaux hybrides à base de chitosane-oxyde de graphène préparés dans le présent travail. Structure chimique du chitosane et d'oxyde de graphène. ^b Photo numérique de la solution aqueuse acide de CS-GO avec un pourcentage de poids en GO croissant. De gauche à droite: 2, 5, 10, 20 et 50% en poids de GO. ^c Les films hybrides tels que préparés (désignés par CS-GO-f) avec une quantité croissante de GO. Vers le haut: 2, 5, 10 et 20 wt%. Des microsphères d'aérogel d'oxyde de chitosane-oxyde de graphite avec une quantité croissante de GO dans le mélange. De gauche à droite: 2, 5 et 20% en poids. ^e Matériaux préparés pour comparaison: solution acide aqueuse de chitosane, chitosane et microsphères de chitosane.

I.1 La viscosité des solutions de chitosane-oxyde de graphène

La mesure de la viscosité a été effectuée pour élucider davantage le mécanisme d'interaction entre le chitosane et l'oxyde de graphène (CS-GO). En effet, une légère augmentation de la viscosité a été observée pour 2% en poids de GO. Sa valeur maximale obtenue pour 5% en poids de charge est de 3,5 et au-delà d'une charge de 5%, la viscosité a diminué. Cependant, même jusqu'à 50% en poids de GO, la viscosité normalisée reste toujours supérieure à celle du chitosane (Tableau III.3). Ceci contraste avec les résultats obtenus en mélangeant le chitosane et l'argile lamellaires (CS-MMT) pour lesquels une diminution significative de la viscosité normalisée a été observée [21]. La viscosité normalisée a atteint 3,5 pour CS-GO-5% alors qu'elle diminue à 0,95 pour CS-MMT-5% [21].

Tableau III.3 : Caractérisation physique des films CS-GO en fonction de la quantité de charge

	Viscosité normalisée ^a	Angle de contact (degré) ^b	T _f (20%) ^c	E'(MPa) ^d
CS	1	72±2.5	268	137
CS-GO-2%	1.2	79±3.1	-	-
CS-GO-5%	3.5	86±3.6	266	727
CS-GO-10%	-	94±2.8	-	818
CS-GO-20%	3	99±3.5	234	862
CS-GO-50%	2.3	100±3.5	191	-

^aViscosité normalisée pour les solutions formant un gel par rapport au chitosane (la mesure des erreurs est estimée à environ 8%). ^b Angle de contact estimé en mesure statique pour les films d'oxyde de chitosane et de chitosane-oxyde de graphène. ^c Température correspondant à 20% de perte de poids mesurée pour CS-GO-f ^d Module de Young mesuré pour CS-f et CS-GO-f (la mesure d'erreur est estimée à ~ 5%)

En l'occurrence, l'amélioration de la viscosité est due à l'existence de fortes interactions à l'interface CS-GO qui réduisent potentiellement la mobilité des chaînes du biopolymère en empêchant son mouvement. La plus grande efficacité du chitosane pour stabiliser les feuilles de graphène contre la sédimentation et pour empêcher la séparation des phases a été attribuée à la présence de groupes ammonium dans le squelette du polymère. Ces groupes ammonium qui sont capables d'intercaler (ou exfolier) à l'intérieur des feuilles stratifiées d'oxyde de graphène [21–24]. En outre, le chitosane est également capable d'induire une liaison covalente avec des fonctions oxygénées de GO, principalement par ouverture de cycle de groupes époxyde. En conséquence, une bonne dispersion peut être atteinte jusqu'à un rapport de 50% en poids.

II Étude des films synthétisés par mélange en solution

Quelle que soit la quantité d'oxyde de graphène engagée dans la solution initiale (de 2 à 20% en poids), des films de bonne qualité, stables et flexibles nommée CS-GO-f (f désignent ici des films) ont été obtenue (Figure III.10 c). L'intensité de la couleur reflète la quantité accrue de la charge dans le mélange.

II.1 Analyse d'angle de contact pour des films CS-GO

Afin d'évaluer l'équilibre hydrophile-hydrophobe dans les films minces de CS-OG, les mesures d'angle de contact ont été faites. Ces mesures ont montré une augmentation significative de $72 \pm 2,5^\circ$ à $100 \pm 3,5^\circ$, avec une quantité croissante d'oxyde de graphène (Tableau III.3).

En effet, l'addition d'oxyde de graphène permet une légère altération de la polarité du matériau en modifiant sa mouillabilité superficielle.

II.2 Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La microscopie électronique à balayage et à transmission permet l'obtention de plusieurs informations sur l'interaction du chitosane et de l'oxyde de graphène.

Sur la Figure III.11 sont présentés les clichés MEB des films du biopolymere CS et de nanobiocomposite CS-GO-5%-f. À partir de ces clichés, on observe bien que des films homogènes présentant une surface lisse. Par contre, dans le cas de CS-GO-20% -f on observe des zones irrégulières enveloppées qui peuvent être tentativement attribuées à la présence de plaquettes GO lors de l'évaporation du solvant.

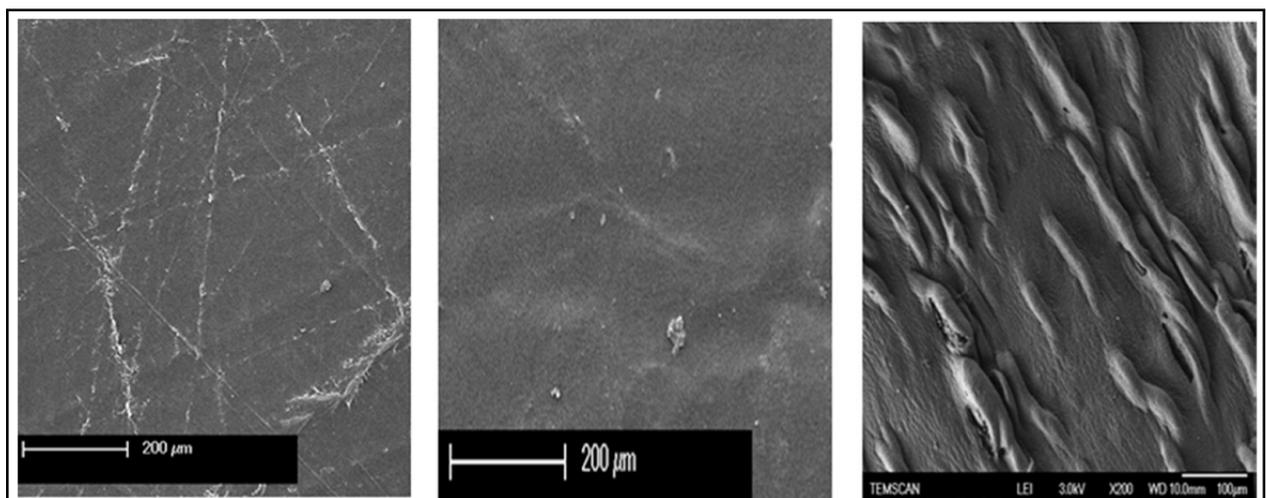


Figure III.11 : MEB des films CS et CS-GO. De gauche à droite: chitosane CS-f (échelle 200 μm), CS-GO-5% -f (échelle 200 μm) et CS-GO-20% -f (échelle 100 μm)

Les analyses TEM de CS-GO-20%-f permettent d'élucider davantage la répartition homogène de cette structure au niveau nanométrique, éliminant ainsi toute séparation de phase possible ou agrégation monophasique (figure III.12).

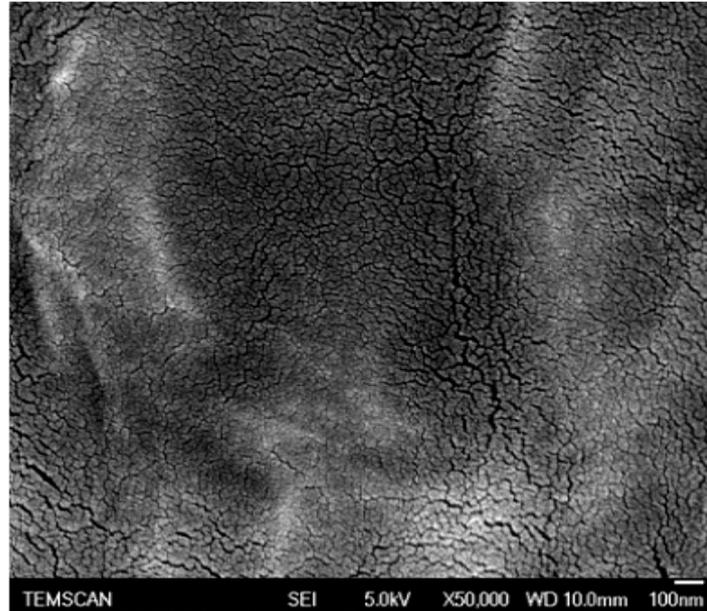


Figure III.12 : Analyse TEM des films de CS-GO-20%-f (échelle 100 nm).

II.3 Analyse par spectroscopie IR

Les analyses par spectroscopie IR des films préparés montrent les signaux caractéristiques du chitosane alors que ceux de l'oxyde de graphène sont difficiles à analyser en raison de leur chevauchement avec ceux du polysaccharide (Figure III.13).

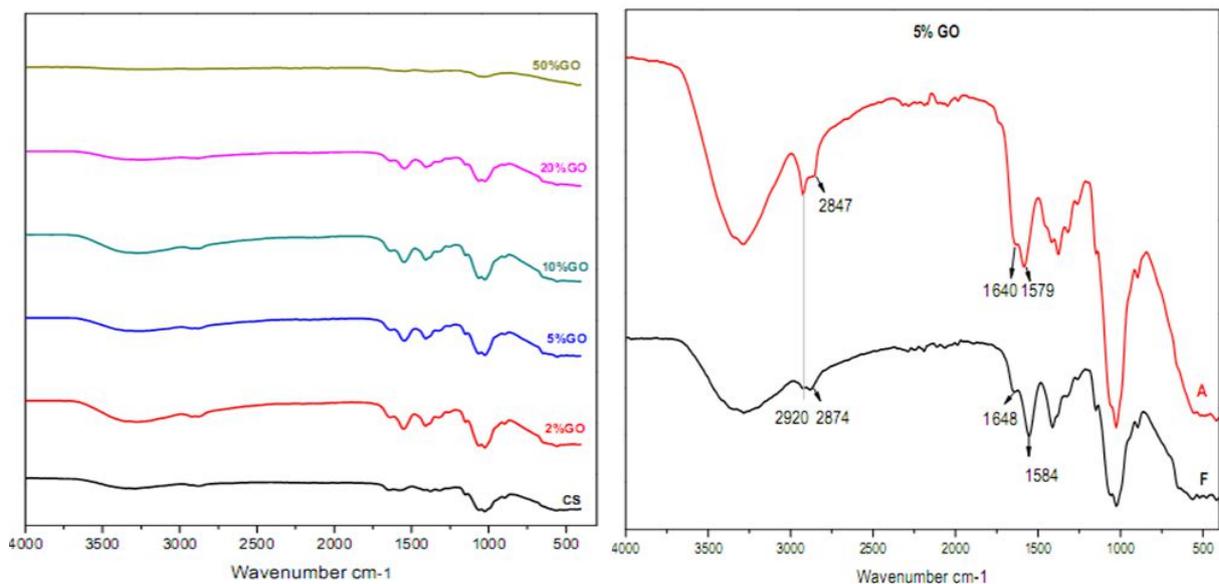


Figure III.13: Analyse DRIFT du chitosane et des matériaux hybrides CS-GO

La bande caractéristique de NH_2 change de 1584 cm^{-1} à 1579 cm^{-1} . Un tel déplacement vers de faibles fréquences est indicatif de l'interaction des groupes amine avec la charge carbonée [21,24]. De plus, la forme et l'intensité du NH-CO ont connu des changements significatifs, étant plus prononcée en tant qu'épaule par rapport à la bande de NH_2 en passant de 1640 cm^{-1} pour CS à 1648 cm^{-1} pour CS-GO-5% (Figure III.13) [22,25,26]. Comme indiqué ci-dessus, la présence des fragments d'ammonium et d'acétamide dans le squelette du polymère assure une bonne interaction avec les feuilles de graphène [21–23,26].

La présence des graphéniques a été confirmée de façon concluante par la spectroscopie RAMAN, où des signaux D et G typiques de l'oxyde de graphène de départ respectivement à 1361 et 1609 cm^{-1} peuvent être facilement reconnus dans CS-GO- 20%-f (Figure III.13) [25].

II.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est l'une des techniques d'analyse thermique employées pour la mesure de la variation de la masse et de la décomposition thermique d'un matériau. La Figure III.14 représente les courbes thermogravimétriques du chitosane CS-f et des nanobiocomposites CS-GO-f avec une quantité croissante de charge GO (5, 20 et 50% en poids). On notera en particulier que deux motifs divergents ont été observés pendant le traitement thermique.

De la température ambiante à $350 \text{ }^\circ\text{C}$, on peut noter que la présence d'oxyde de graphène semble nuire à la stabilité du matériau. Ceci est peut être lié au fait que le matériau le plus chargé affiche un profil de dégradation plus rapide. A 350°C où l'on peut supposer une élimination directe des groupes fonctionnels oxygénés [27,28], on observe un scénario contrasté où la dégradation a été retardée avec une augmentation de la quantité de charge. On peut conclure que le film CS-GO-50% -f étant le matériau le plus stable. Un scénario similaire de dégradation du polymère à $T < 350 \text{ }^\circ\text{C}$ a été observé dans des travaux précédents [29]. Ils ont attribué ceci à la dégradation rapide des groupes fonctionnels de l'oxyde de graphène.

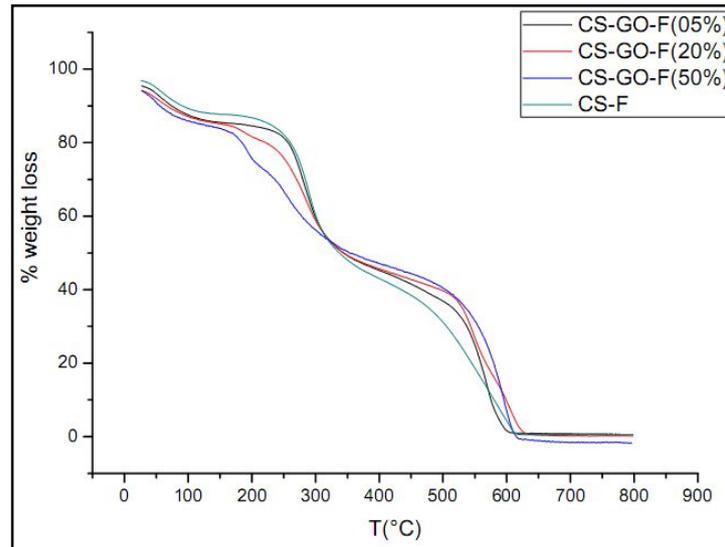


Figure III.14: Profil de dégradation thermique des films hybrides de chitosane et de CS-GO

II.5 Propriétés mécaniques

Nous avons ensuite évalué les propriétés mécaniques des films hybrides préparés. D'après le tableau III.3, il apparaît clairement que l'augmentation du taux d'oxyde de graphène dans le chitosane provoque un renforcement assez important pour ces films hybrides. Comparée à la valeur de 137 MPa, obtenue pour le chitosane, une augmentation significative a été observée pour CS-GO-5%, 727 MPa, et une valeur maximale de 862 MPa a été atteinte pour CS-GO-20% - f, ce qui correspond à une augmentation impressionnante de 630% par rapport au polymère de départ.

Cette amélioration n'a pas été atteinte dans des conditions similaires en ajoutant différentes topologies d'argile minérale [21]. Par exemple, les films hybrides chitosane-MMT fournissent juste une valeur de 393 MPa. Par comparaison de ces valeurs, on remarque que l'oxyde de graphène donne des films hybrides avec une augmentation des propriétés mécaniques jusqu'à 20% en poids, ce qui confirme un degré d'exfoliation élevé des nano-feuillets de graphène au sein de la matrice chitosane même à des taux de charge plus élevés [1].

III Elaboration des microsphères poreuses de chitosane-oxyde de graphène

Des microsphères poreuses de chitosane-oxyde de graphène ont été synthétisées de la même manière que celles du chitosane-argile.

Nous avons particulièrement cherché à déterminer l'effet de la charge d'oxyde de graphène sur la capacité du chitosane à produire des microsphères complexes. On sait bien que l'addition d'oxyde de graphène affecte les propriétés viscoélastiques du chitosane, ce qui affecterait bien sur son comportement de gélification et de gonflement [21,24].

Des solutions acides CS-GO bien dispersées avec une quantité accrue de GO (de 2% en poids à 20% en poids) ont été introduites sous forme de gouttelettes simples dans un bain basique de NaOH. Après maturation, les microsphères sont lavées avec de l'eau distillée pour donner formation aux hydrogels. Elles sont ensuite échangées par une solution d'éthanol jusqu'à 100% de ce dernier pour former des microsphères d'alcogels. Ensuite, les billes sont ensuite séchées par le CO₂ à l'état supercritique pour donner des microsphères d'aérogel CS-GO-m (figure III.10 d).

III.1 Étude texturale des aérogels chitosane-oxyde de graphène :

L'analyse d'adsorption d'azote met en évidence la texture de structure ouverte de ces microsphères. Le profil d'isotherme étant typique des grands mésopores qui continuent jusqu'au domaine macroporeux (Tableau III.4 et Figure III.15).

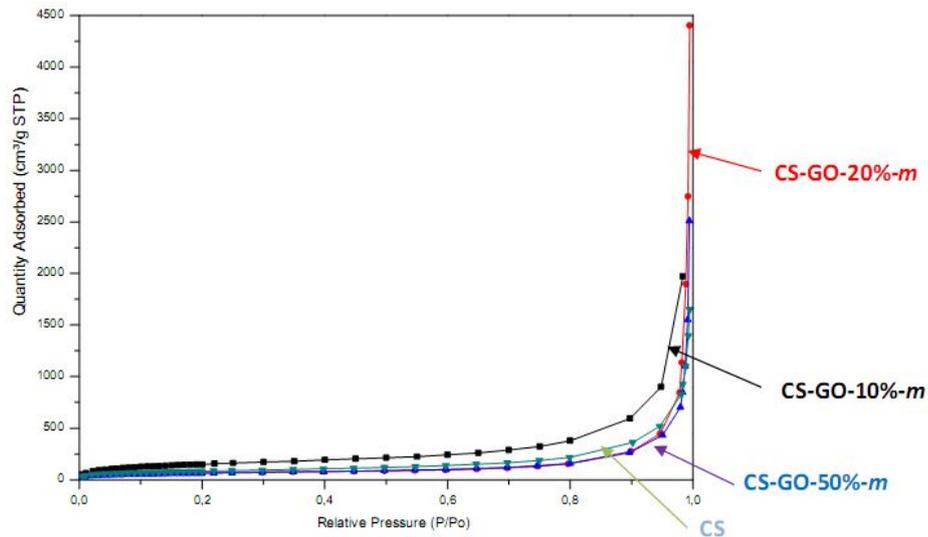


Figure III.15 : Analyse d'adsorption-désorption d'azote de microsphères de CS-GO-X% -m

Tableau III.4 : Propriétés texturales de microsphères hybrides poreuses de CS-GO-m

	Rétrécissement de la taille(%) ^a	Rétrécissement de la taille(%) ^b	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^c	Temps de dissolution (min) ^d	Rétrécissement de la taille(%) ^e
CS	29	29	285	15	25
CS-MMT-20%	04	12	170	45	29
CS-GO-20%	08	09	242	60	19

^a Rétrécissement se produisant pendant la transition hydrogel-à-alcogel. ^b Rétrécissement pendant la transition alcogel-aérogel. ^c Surfaces spécifiques déterminées à partir de l'analyse de sorption d'azote. ^d Temps de dissolution (min) des microsphères lors de leur traitement acide. ^e Rétrécissement se produit sous traitement hydrothermal

D'après le tableau III.5, ces microsphères poreuses présentent des surfaces spécifiques élevées allant de $226 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $554 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (Tableau III.5).

Tableau III.5 : Caractérisation physique de microsphères de CS-GO-X%

	$T_m(20\%)^a$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})^b$
CS	258	285
CS-GO-2%	---	---
CS-GO-5%	250	---
CS-GO-10%	---	554
CS-GO-20%	220	242
CS-GO-50%	200	226

^a Température correspondant à 20% de perte de poids mesurée pour CS-GO-m

^b Déterminé par adsorption-désorption d'azote de CS-GO-m

En comparant le comportement de l'argile montmorillonite hydrophile et de l'oxyde de graphène hydrophobe lors du séchage supercritique CO_2 , on a trouvé que la surface accessible S_{BET} était de $242 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour CS-GO-20%-m alors que celle de CS-MMT-20% -m enregistre que $170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces résultats peuvent être attribués au caractère hydrophile de l'argile qui retient une grande quantité d'eau dans les cavités minérales CS-MMT par rapport au CS-GO. Ce piégeage de l'eau provoque des forces capillaires importantes sur le cadre de la matière pendant le séchage supercritique au CO_2 et explique la structure légèrement effondrée dans le cas du CS-MMT [21,24].

L'hydrophobicité plus prononcée dans le CS-GO, par rapport au CS-MMT, permet de balayer l'eau adsorbée des pores. Dans ces circonstances, seul le dioxyde de carbone dans son état supercritique peut être éliminé pendant le séchage du gel. Il en résulte une suppression complète des forces capillaires et, par conséquence, une minimisation de la tendance du gel à rétrécir pendant l'élimination du solvant.

III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

La microscopie électronique à balayage est souvent utilisée pour caractériser la morphologie et l'état de dispersion d'oxyde de graphène ou du graphène dans les matériaux nanobiocomposites. Elle nous renseigne aussi sur le niveau d'adhésion entre la charge et la matrice. Le cliché MEB de la section transversale des microsphères individuelles CS-GO montre clairement un réseau fibrillaire interconnecté typique du chitosane de départ dans lequel les plaquettes d'oxyde de graphène semblent être bien enchevêtrées (figure III.16).

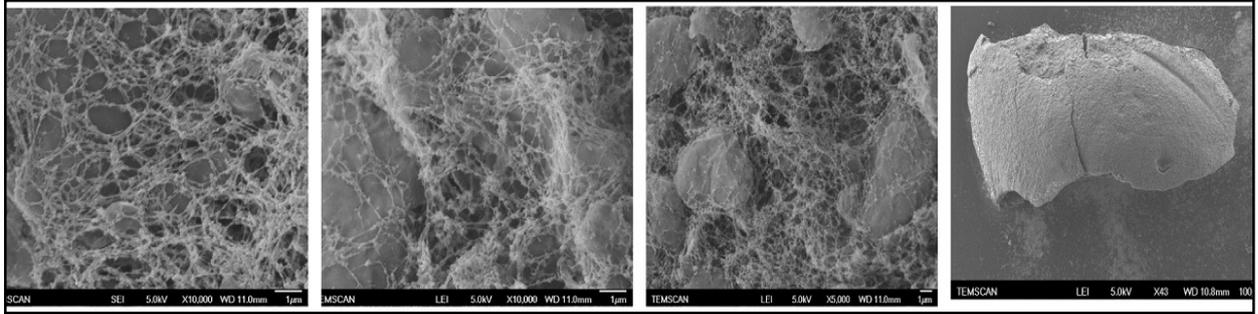


Figure III.16 : MEB de la surface interne et externe des billes CS-GO. De gauche à droite: CS-GO-5% -m, CS-GO-10%-m et CS-GO-20% -m (surface interne) et CS-GO-20% -m (surface externe).

Ces observations ont été également confirmées par l'analyse MET indiquant aussi un réseau interconnecté physique construit à partir de noeuds du polymère enveloppé par les plaquettes de graphène. A des grossissements élevés, on peut observer des couches individuelles d'oxydes de graphène réparties aléatoirement (figure III.17).

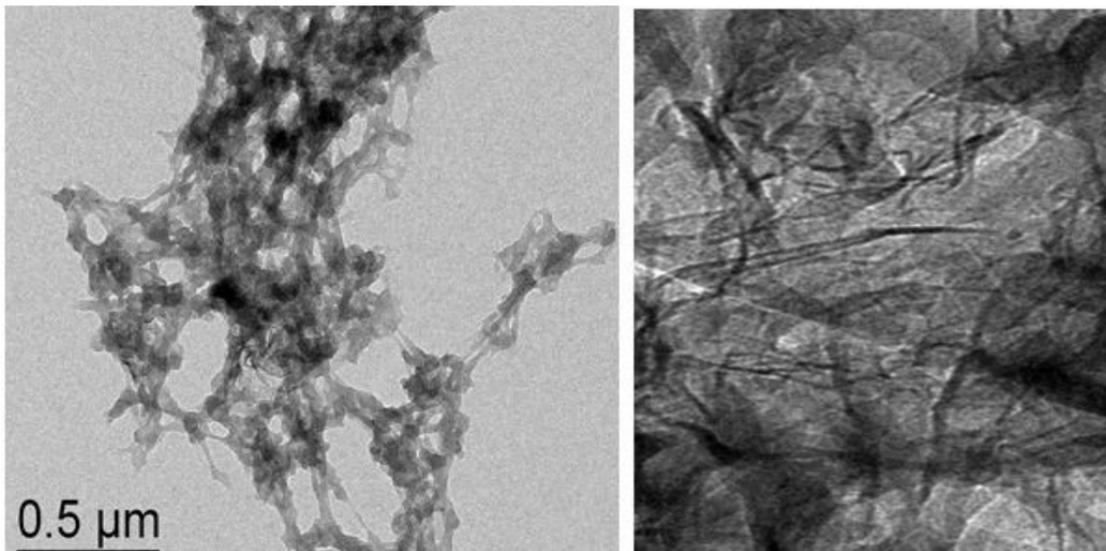


Figure III.17 : MET de microsphères de CS-GO-20%-m

III.3 Stabilité thermique de ces microsphères hybrides CS-GO

L'analyse thermogravimétrique (ATG) des microsphères CS-GO-m a révélé un comportement similaire, à celui des films CS-GO-f, plus accéléré pour les microsphères à haute charge (CS-GO-m-20%) à des températures plus basses de 25° à 450°C. Un modèle inversé similaire a lieu à des températures supérieures à 450°C (figure III.18).

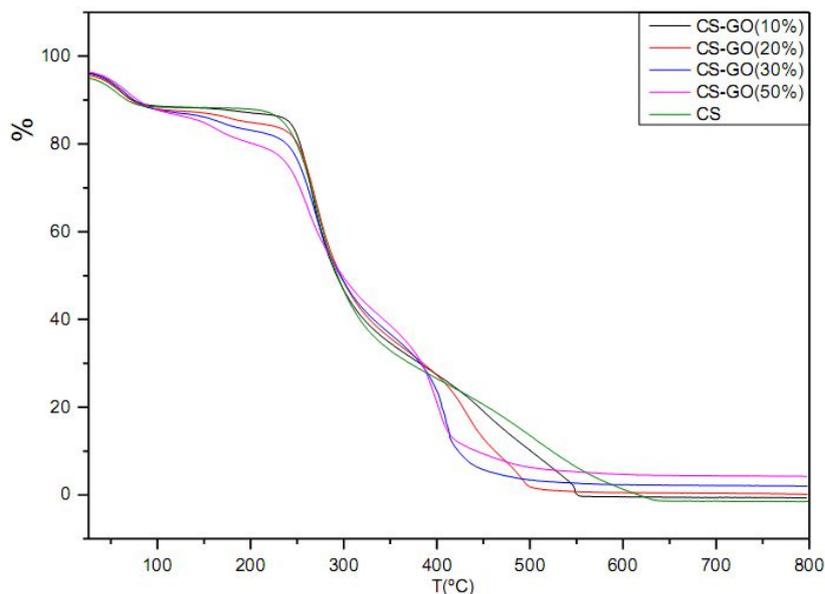


Figure III.18 : Profil de dégradation thermique des microsphères CS-GO-X%

La comparaison de CS-GO-m et de CS-GO-f indique une grande stabilité des films densément empilés sur des microsphères poreuses où une différence impressionnante dans la température de dégradation ($DT = 179\text{ °C}$) qui atteint une perte en poids arrivant jusqu'à 60% (figure III.19).

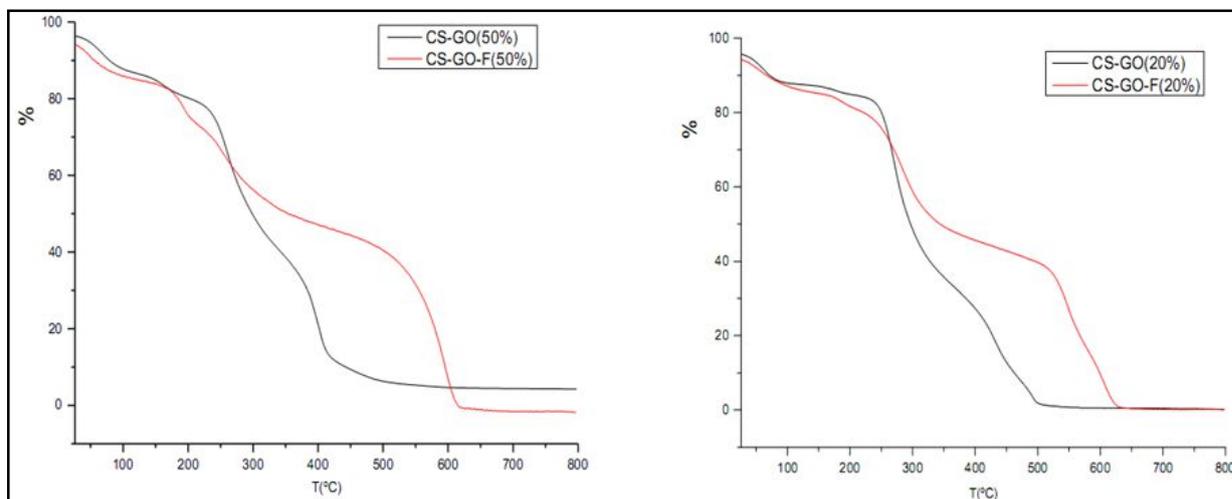


Figure III.19 : Profil de dégradation thermique du film et des microsphères avec un rapport en poids de 20% et 50% d'oxyde de graphène

Cette différence trouve son origine dans le taux de propagation de la chaleur, plus facile dans les systèmes poreux (comme les microsphères d'aérogel chitosane) par rapport aux films de chitosane dense et non poreux [30]. Ici encore, le comportement thermique du CS-GO-m contraste avec ceux du chitosane-argile (argile = montmorillonite, sépiolite ou halloysite) où la décomposition thermique était significativement retardée [21].

Comme indiqué ci-dessous, l'effet néfaste de l'oxyde de graphène sur la stabilité du matériau résultant peut s'expliquer par plusieurs facteurs tels que: l'élimination des groupes fonctionnels oxygénés sur le graphène [29,31], les impuretés métalliques résiduelles dans l'oxyde de graphène pouvant se comporter comme oxydants et l'activité oxydante catalytique de l'oxyde de graphène lui-même contre les anneaux pyranosiques [32,33]. Ce point négligé doit être pris en compte avec précision lors de la conception de nanocomposites à propriétés thermiques, principalement en tant que retardateurs de flamme ou catalyseurs résistants à haute température.

III.4 Réduction chimique des microsphères poreuses de CS-GO

Après avoir réussi à préparer des microsphères de chitosane-graphène, on s'est demandé si les feuilles d'oxyde de graphène peuvent être réduites au sein de microsphères poreuses. Anisi, l'immersion de microsphères d'alcoolgel dans une solution alcoolique d'hydrazine suivie d'un séchage supercritique au CO₂ a donné des microsphères d'aérogel poreuses de CS-rGO-20% -h (h se référait à l'hydrazine).

L'analyse MEB de ces microsphères individuelles en coupe transversale révèle un réseau texturé similaire à celui de CS-GO-20% -m, c'est-à-dire un réseau fibrillaire enchevêtré dans lequel des feuilles de graphène en couche sont piégées entre les nano-fibrilles sans obstruction de leur porosité (Figure III.20).

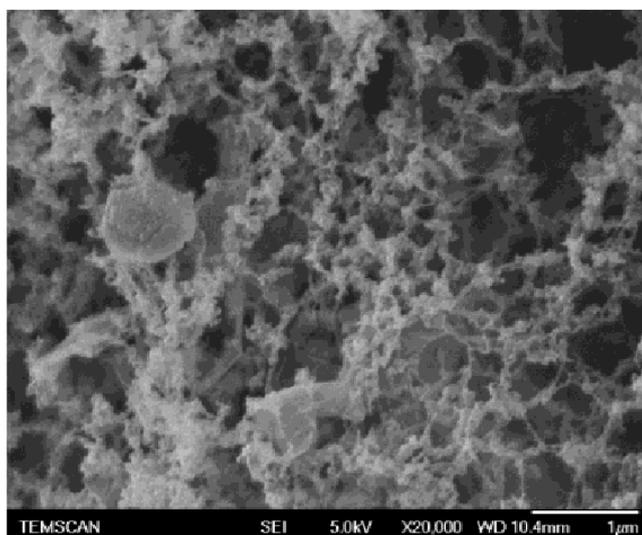


Figure III.20 : MEB de microsphères de CS-rGO-20% -h

La réduction des feuilles de graphène a été déterminée de façon concluante en comparant la spectroscopie RAMAN et les analyses XPS de CS-GO-20% -m et celle soumise à une réduction d'hydrazine CS-rGO-20% -h.

III.4.1 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN montre la présence de signaux D et G bien résolus respectivement à 1356 cm^{-1} et 1604 cm^{-1} a confirmé la présence de l'oxyde de graphène dans le réseau poreux de CS-GO-20% -m. Lors du traitement à l'hydrazine, on observe une augmentation substantielle de l'intensité I_D / I_G de 0,87 pour le CS-GO-20% -m à 0,98 pour CS-rGO-20% -h (figure III.21).

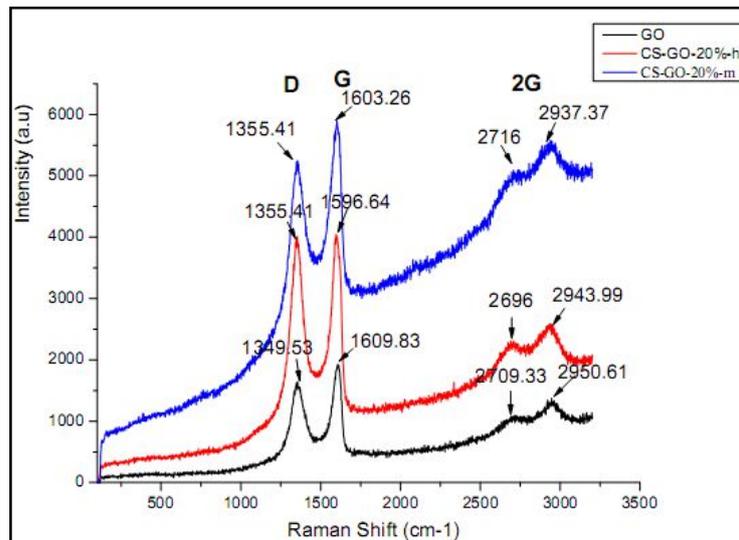


Figure III.21 : RAMAN de matériau de GO et les deux hybrides avant (CS-GO-20% -m) et après (CS-rGO-20% -h) de réduction.

A titre de comparaison, le rapport I_D / I_G calculé pour l'oxyde de graphène GO est de 0,84, tandis qu'une augmentation de la valeur jusqu'à 1,17 a été fréquemment observée pour l'oxyde de graphène réduit RGO [34]. Ceci constitue d'ailleurs la première preuve saillante de la réduction réussie de l'oxyde de graphène dans le réseau poreux du polymère [34].

III.4.2 Analyses XPS

Des changements importants ont également été observés dans l'analyse XPS pour les énergies de liaison de carbone et d'oxygène avant et après traitement à l'hydrazine qui indique une réduction significative de l'oxyde de graphène (figure III.22).

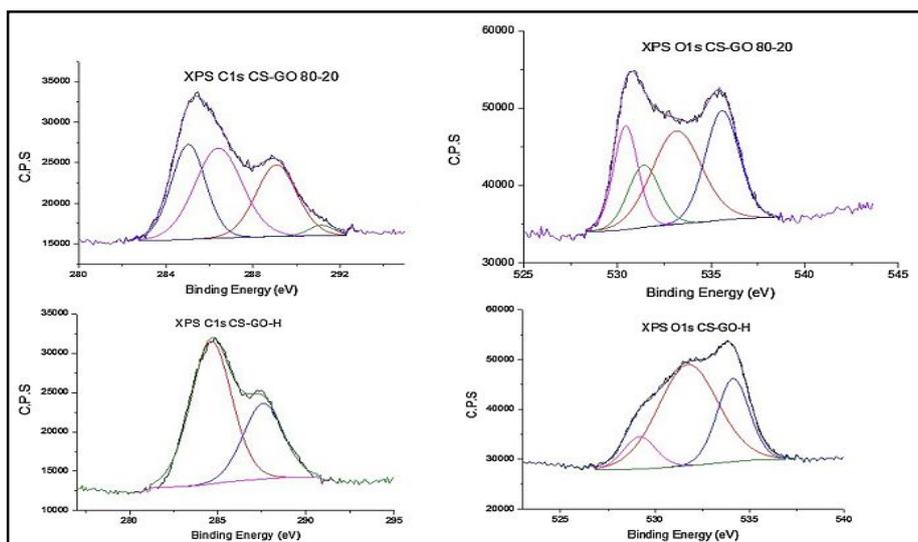


Figure III.22 : Analyses XPS de CS-GO-20% -m et CS-rGO-20% -h. en haut: avant réduction. En bas: après réduction.

En effet, C1s du CS-GO-20% -m contient trois catégories d'espèces carbonées (285,05 eV pour C-C et C = C, 286,5 eV pour les liaisons C-OH appartenant au chitosane et 289,16 eV pour C-OH et COOH de graphène oxyde). En conséquence, les C1s correspondants de CS-rGO-20%-h ne montrent que deux espèces à 284,7 eV et 287,6 eV attribuables respectivement à C-C / C = C et C-OH résiduel à partir de chitosane [35,36].

Une altération significative des espèces oxygénées a lieu, comme témoigne par comparaison du profil spectral de l'énergie de liaison de O1 avant et après traitement à l'hydrazine. Quatre signaux d'oxygène sont observés pour CS-GO-20% -m (530.5 eV, 531.5 eV, 533.3 eV et 535.65 eV), et seulement trois signaux CS-rGO-20% -h à 529.25 eV, 531.9 eV et 534,25 eV [35,36].

Il convient de noter que la restauration complète de l'oxyde de graphène est tout à fait impossible et que des fonctions oxygénées résiduelles sont communément observées quelques les conditions de réduction [34].

III.5 Évaluation de la stabilité

L'inconvénient principal des dérivés de chitosane comme films d'emballage alimentaire et adsorbants poreux réside dans leur caractère hydrophile. Les matériaux hybrides chitosane-argile par exemple, bien que pertinents d'un point de vue mécanique, ne permet pas une amélioration chimique et hydrothermale significative [21]. Afin d'évaluer la stabilité des matériaux hybrides CS-GO, nous avons ciblé pour l'évaluation de la stabilité des conditions acides et hydrothermales. En effet, l'immersion à la fois des microsphères de chitosane et de chitosane-oxyde de graphène dans un milieu acide a entraîné une dissolution rapide du chitosane avec un

temps égale $t = 15$ min, tandis que CS-GO-20%-m représente un temps prolongé contre la dissolution et atteint $t = 60$ min.

Cette amélioration notable suggère un effet protecteur pour les groupes amine. L'explication la plus raisonnable peut être liée à la forte interaction des groupements amino du chitosane avec l'oxyde de graphène à l'interface du réseau du matériau ainsi que l'hydrophobicité accrue de sa surface. En comparons CS-MMT-m avec CS-GO-m, le CS-MMT hydrophile est moins efficace que CS-GO contre la dissolution (Tableau III.4).

Dans le traitement hydrothermal, alors que les billes de chitosane semblent être endommagées comme en témoignent leur rétrécissement et leurs changements de couleur, le CS-GO semble intacte et conserve sa forme initiale (figure III.23).

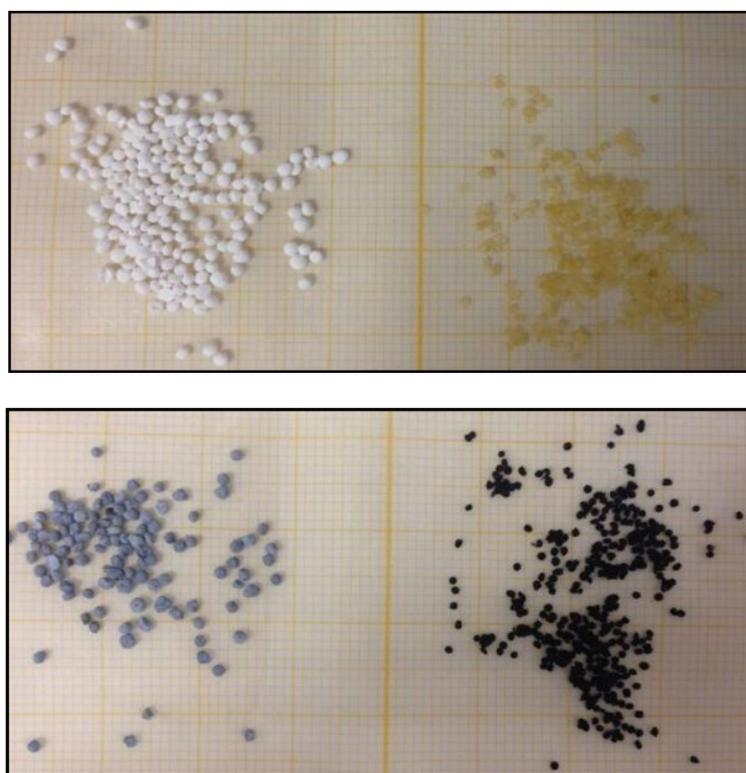


Figure III.23 : Stabilité de CS-GO dans des conditions hydrothermales

Cela indique au moins que ni l'érosion ni la libération d'oxyde de graphène ni l'altération physique des microsphères ne se produisent dans des conditions thermiques. Là encore, l'hydrophobicité de la charge la distingue de son partenaire argileux, car un retrait significatif a été plutôt noté pour ce dernier pendant le traitement hydrothermal (tableau III.4). Ce gain de stabilité est particulièrement intéressant dans le domaine de la catalyse hétérogène où l'instabilité des supports solides classiques en milieu aqueux constitue un obstacle à leur mise en œuvre comme catalyseurs pour la chimie fine.

Conclusion

Nous avons étudié avec précision l'interaction entre le chitosane et ses nanocharges tel que l'argile avec trois structures différentes et l'oxyde de graphène pour fournir des nouveaux films à base de chitosane et des aérogels poreux. Le niveau de dispersion sur les solutions formant un gel affecte l'adhérence interfaciale et les propriétés mécaniques des films résultants tandis que l'hydrophobicité dépend des propriétés intrinsèques de la structure de chaque renfort. Dans le cas des argiles, le caractère hydrophile associé à la teneur en eau affecte l'efficacité du séchage supercritique en raison des forces capillaires exercées sur le réseau poreux lors de l'élimination de molécules d'eau. Par contre, la présence d'oxyde de graphène réduit de manière significative le retrait se produisant lors du séchage supercritique du CO₂ en raison de l'hydrophobicité accrue des matériaux hybrides résultants. En outre, la réduction sélective de l'oxyde de graphène peut être réalisée en émergeant les microsphères préparées dans une solution d'hydrazine, donnant naissance à des hybrides de chitosane-graphène poreux (CS-rGO-h) comme révélé par les analyses RAMAN et XPS.

Par ailleurs, on a remarqué une amélioration notable de la stabilité du matériau (à la fois dans des conditions acides et hydrothermales) pour le CS-GO par rapport aux analogues de chitosane et de chitosane-argile non modifiés. Par conséquence, la combinaison chitosane-oxyde de graphène et chitosane-argile semble apporter de nouvelles opportunités pour construire des films d'emballage actifs, des adsorbants poreux pour la séparation et la séquestration de métaux et pour l'élaboration des supports catalytiques stables pour la synthèse en chimie fine.

Partie III : Références du chapitre I

- [1] M. Bousmina, Study of intercalation and exfoliation processes in polymer nanocomposites, *Macromolecules*. 39 (2006) 4259–4263.
- [2] G. Ounoughene, Etude des émissions liées à la décomposition thermique de nanocomposites: application à l'incinération, (2015).
- [3] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [4] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* (80-.). 321 (2008) 385–388.
- [5] T. Ramanathan, A.A. Abdala, S. Stankovich, D.A. Dikin, M. Herrera-Alonso, R.D. Piner, D.H. Adamson, H.C. Schniepp, X. Chen, R.S. Ruoff, Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites, *Nat. Nanotechnol.* 3 (2008) 327–331.
- [6] M. Darder, M. Colilla, E. Ruiz-Hitzky, Biopolymer– clay nanocomposites based on chitosan intercalated in montmorillonite, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3774–3780.
- [7] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, A.J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, Microfibrillar chitosan– sepiolite nanocomposites, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1602–1610.
- [8] G. Laufer, C. Kirkland, A.A. Cain, J.C. Grunlan, Clay–chitosan nanobrick walls: completely renewable gas barrier and flame-retardant nanocoatings, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 1643–1649.
- [9] A.C.S. Alcântara, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites, *Appl. Clay Sci.* 96 (2014) 2–8.
- [10] A. Alcântara, M. Darder, P. Aranda, A. Ayral, E. Ruiz-Hitzky, Bionanocomposites based on polysaccharides and fibrous clays for packaging applications, *J. Appl. Polym. Sci.* 133 (2016).
- [11] M. Wang, P. Tomsa, Study on morphology of epoxy/clay composite, *J. Chem. Mater.* 6 (1994) 468.
- [12] Y. Turhan, P. Turan, M. Doğan, M. Alkan, H. Namli, Ö. Demirbaş, Characterization and adsorption properties of chemically modified sepiolite, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 1883–1895.
- [13] D.B. Lee, D.W. Kim, Y. Shchipunov, C. Ha, Effects of graphene oxide on the formation, structure and properties of bionanocomposite films made from wheat gluten with chitosan, *Polym. Int.* 65 (2016) 1039–1045.
- [14] D. Han, L. Yan, W. Chen, W. Li, Preparation of chitosan/graphene oxide composite film with enhanced mechanical strength in the wet state, *Carbohydr. Polym.* 83 (2011) 653–658.
- [15] M. Liu, C. Wu, Y. Jiao, S. Xiong, C. Zhou, Chitosan–halloysite nanotubes nanocomposite scaffolds for tissue engineering, *J. Mater. Chem. B*. 1 (2013) 2078–2089.
- [16] R.H. Walter, *Polysaccharide association structures in food*, M. Dekker, 1998.
- [17] G. Brindley, K. Robinson, D. MacEwan, The clay minerals halloysite and meta-halloysite, *Nature*. 157 (1946) 225–226.
- [18] S.S. Ray, S. Pouliot, M. Bousmina, L.A. Utracki, Role of organically modified layered silicate as an active interfacial modifier in immiscible polystyrene/polypropylene blends, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 8403–8413.
- [19] F.M. Fernandes, L. Vázquez, E. Ruiz-Hitzky, A. Carnicero, M. Castro, Elastic properties of natural single nanofibres, *RSC Adv.* 4 (2014) 11225–11231.
- [20] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press, 2013.

- [21] S. Frindy, A. Primo, A. el kacem Qaiss, R. Bouhfid, M. Lahcini, H. Garcia, M. Bousmina, A. El Kadib, Insightful understanding of the role of clay topology on the stability of biomimetic hybrid chitosan-clay thin films and CO₂-dried porous aerogel microspheres, *Carbohydr. Polym.* 146 (2016) 353–361.
- [22] X. Yang, Y. Tu, L. Li, S. Shang, X. Tao, Well-dispersed chitosan/graphene oxide nanocomposites, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2 (2010) 1707–1713.
- [23] S. Wan, J. Peng, Y. Li, H. Hu, L. Jiang, Q. Cheng, Use of synergistic interactions to fabricate strong, tough, and conductive artificial nacre based on graphene oxide and chitosan, *ACS Nano.* 9 (2015) 9830–9836.
- [24] H. Ennajih, R. Bouhfid, E.M. Essassi, M. Bousmina, A. El Kadib, Chitosan–montmorillonite bio-based aerogel hybrid microspheres, *Microporous Mesoporous Mater.* 152 (2012) 208–213.
- [25] H. Fan, L. Wang, K. Zhao, N. Li, Z. Shi, Z. Ge, Z. Jin, Fabrication, mechanical properties, and biocompatibility of graphene-reinforced chitosan composites, *Biomacromolecules.* 11 (2010) 2345–2351.
- [26] A. Ouyang, C. Wang, S. Wu, E. Shi, W. Zhao, A. Cao, D. Wu, Highly Porous Core–Shell Structured Graphene-Chitosan Beads, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 14439–14445.
- [27] W. Gao, L.B. Alemany, L. Ci, P.M. Ajayan, New insights into the structure and reduction of graphite oxide, *Nat. Chem.* 1 (2009) 403–408.
- [28] O.C. Compton, S.T. Nguyen, Graphene oxide, highly reduced graphene oxide, and graphene: versatile building blocks for carbon-based materials, *Small.* 6 (2010) 711–723.
- [29] J. Zou, F. Kim, Diffusion driven layer-by-layer assembly of graphene oxide nanosheets into porous three-dimensional macrostructures, *Nat. Commun.* 5 (2014).
- [30] A. El Kadib, N. Katir, N. Marcotte, K. Molvinger, A. Castel, P. Rivière, D. Brunel, Nanocomposites from natural templates based on fatty compound-functionalised siloxanes, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 6004–6014.
- [31] J. Zou, F. Kim, Self-assembly of two-dimensional nanosheets induced by interfacial polyionic complexation, *ACS Nano.* 6 (2012) 10606–10613.
- [32] C. Drahl, Dopamine Show-And-Tell, (2010).
- [33] D.R. Dreyer, H. Jia, C.W. Bielawski, Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions, *Angew. Chemie.* 122 (2010) 6965–6968.
- [34] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565.
- [35] N. Yan, F. Capezzuto, M. Lavorgna, G.G. Buonocore, F. Tescione, H. Xia, L. Ambrosio, Borate cross-linked graphene oxide–chitosan as robust and high gas barrier films, *Nanoscale.* 8 (2016) 10783–10791.
- [36] D. Chen, H. Feng, J. Li, Graphene oxide: preparation, functionalization, and electrochemical applications, *Chem. Rev.* 112 (2012) 6027–6053.

Troisième Partie: Résultats et discussions

Chapitre II :

Nanoparticules de palladium/cuivre supportées sur les microsphères de chitosane comme catalyseurs des réactions de couplage C-C et C-S

Introduction

Comme il a été signalé précédemment, l'objectif principal de notre travail consiste à utiliser le chitosane comme support poreux des catalyseurs de palladium ou de cuivre pour les réactions de couplage carbone-carbone et carbone-soufre. A cet effet, il a été choisi de mettre le chitosane sous forme de microsphères. Ensuite, nous avons procédé à la réticulation des amines résiduelles afin d'augmenter la stabilité thermique et mécanique des microsphères d'un autre côté, l'introduction d'un espaceur comportant une fonction thiol terminal assure une forte coordination du site métallique au sein des microsphères. Nous avons séché ces nouveaux matériaux dans des conditions supercritiques pour en préserver la porosité et nous les avons utilisé ensuite comme catalyseurs hétérogènes pour la synthèse de nouveaux dérivés organiques.

Partie A : Incorporation du palladium dans les microsphères et leur utilisation dans des réactions de couplage de type Sonogashira

I Élaboration des microsphères de chitosane

La préparation des microsphères est réalisée par précipitation par goutte à goutte d'une solution aqueuse acidifiée de chitosane dans une solution basique de NaOH, suivie d'un séchage par le CO₂ dans des conditions supercritiques ou par évaporation directe pour obtenir respectivement des aérogels ou des xérogels.

Les diamètres moyens des microsphères de chitosane (hydrogels, alcogels, aérogels et xérogels) non modifiées sont rapportés sur le tableau III.6.

Tableau III.6 : Taille moyenne des microsphères (mm) de chitosane

	<i>hydrogel</i>	<i>alcogel</i>	<i>aérogel</i>	<i>xérogel</i>
<i>Les sphères du chitosane</i>	3,07	2,8	2,4	0,91

L'échange de l'eau par l'éthanol conduit à une diminution du diamètre des microsphères de 8,79%. Par contre, l'évaporation de l'éthanol à température ambiante conduit à la formation de xérogels ayant subi un rétrécissement brutal des microsphères. Ceci indique que l'évaporation de l'alcool a produit un matériau dense ne possédant aucune porosité.

II Modification chimique des billes de chitosane

Dans les deux expériences décrites ci-après, nous avons ensuite réalisé les modifications des billes de chitosane, à l'aide d'un agent réticulant et d'un ligand de complexation à terminaison thiol (Figure III.24). En effet, les groupes amino appartenant au squelette de chitosane ont été mis à réagir avec le glutaraldéhyde pour donner des microsphères de chitosane réticulées CS-Glu [1].

En outre, un autre CS fonctionnalisé contenant du thiol a été préparé par l'ouverture cyclique de la γ -thiobutyrolactone induite par l'addition nucléophile des groupes amino [2], ce qui a donné lieu au nouveau 4-mercapto-N-butanamide chitosane (CS-SH).

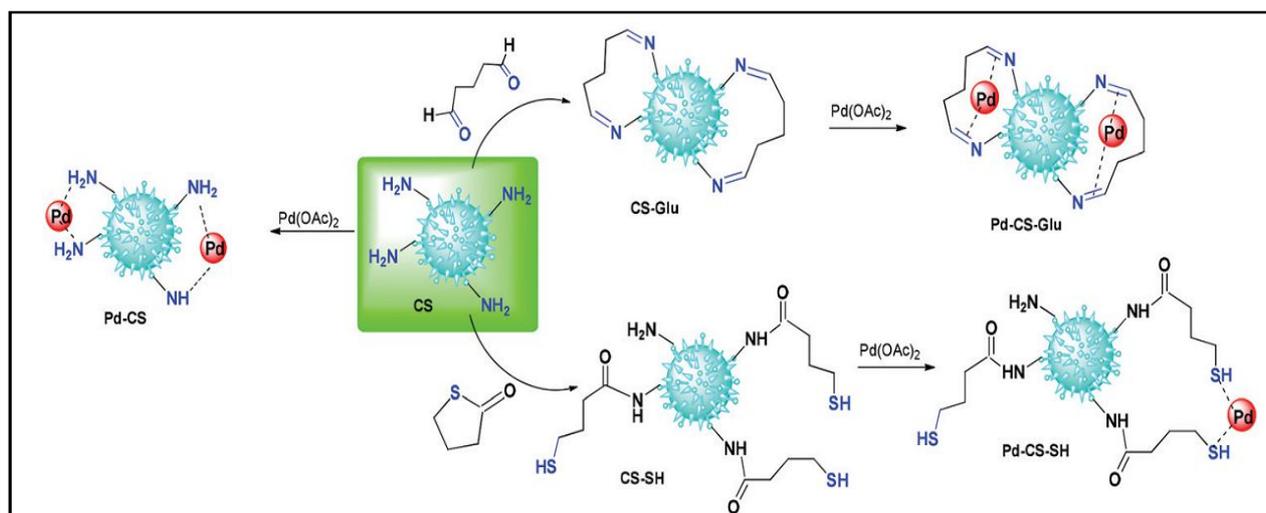


Figure III.24: Préparation en plusieurs étapes des trois catalyseurs à base de chitosane

Le succès de ces modifications a été déterminé par la spectroscopie DRIFT, les analyses RMN¹³C MAS et la comparaison avec les données de littérature des fragments similaires [1,2].

II.1 Réticulation des billes de chitosane par le glutaraldéhyde

La réaction de réticulation a été réalisée par immersion des alcogels de chitosane dans une solution aqueuse de glutaraldéhyde, avec un rapport molaire $n(\text{NH}_2) / n(\text{Glu})=1$. A la fin de la réaction, les microsphères deviennent jaunes indiquant la formation spontanée des fonctions imines (C=N) (Figure III.25).

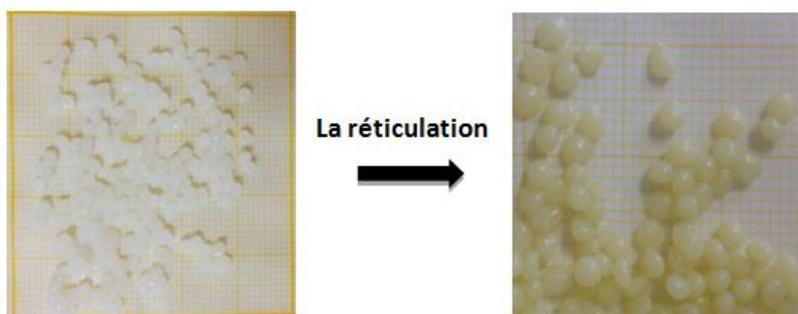


Figure III.25 : les microsphères de chitosane avant et après réticulation

II.1.1 Analyse infrarouge des microsphères de chitosane réticulées

Le chitosane réticulé par le glutaraldéhyde a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. La figure(III.26) illustre les spectres obtenu de ces microsphères (chitosane non modifié CS, et chitosane réticulé CS-Glu).

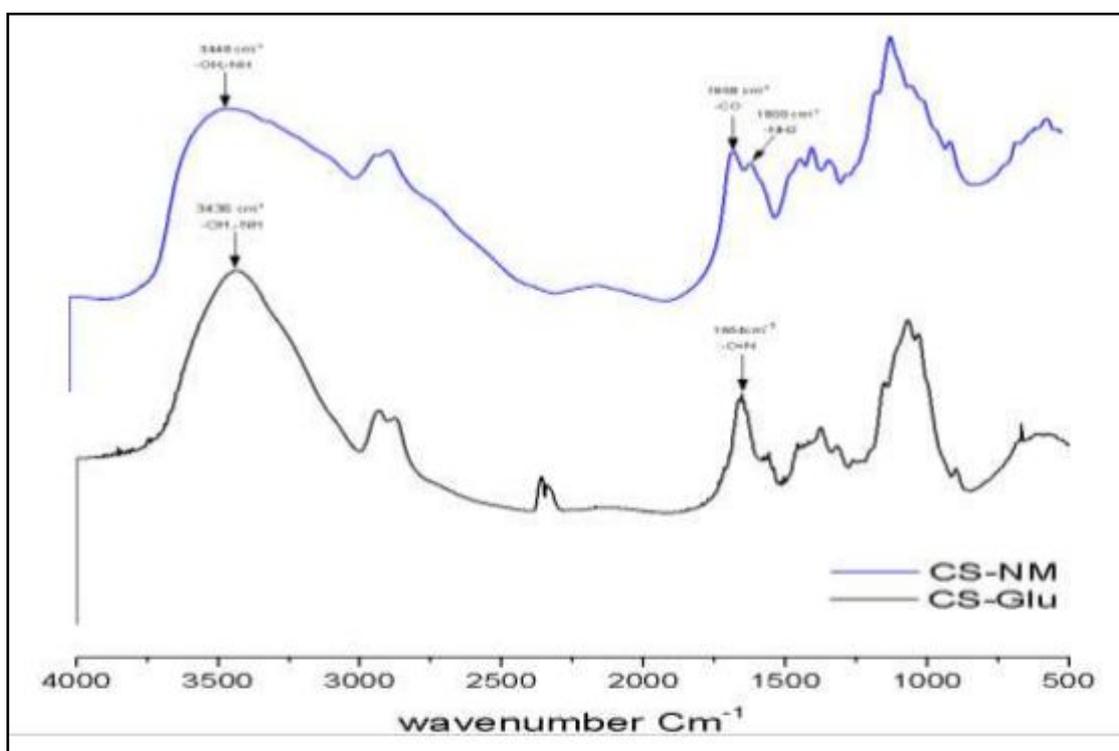


Figure III.26 : Spectre infrarouge des microsphères de chitosane (CS et CS-Glu)

En comparant les spectres infrarouges des microsphères de chitosane pure et réticulé (Figure III.26), on remarque une diminution significative de l'intensité de la bande à 1592 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} . Cette diminution est due à la transformation des groupements amines primaires du chitosane en fonctions imines ($\text{C}=\text{N}$) pendant la réticulation. La réticulation du glutaraldéhyde se traduit normalement par l'apparition d'un pic vers 1638 cm^{-1} très caractéristique de la liaison $\text{C}=\text{N}$.

II.1.2 Analyse RMN¹³C du solide des microsphères de chitosane réticulées

Cette modification par le glutaraldéhyde a été également confirmée par la RMN¹³C du solide (figure III.27). Cette dernière révèle l'existence de pics additionnels par rapport à ceux du chitosane pur (signaux autour de 27.9, 43.6 et 96.7 ppm qui peuvent être attribués respectivement au CH₂-CH₂-CH₂ central, au CH₂-CH₂-HC=N et au carbone qui est directement attaché à l'atome d'azote (C=N) [2].

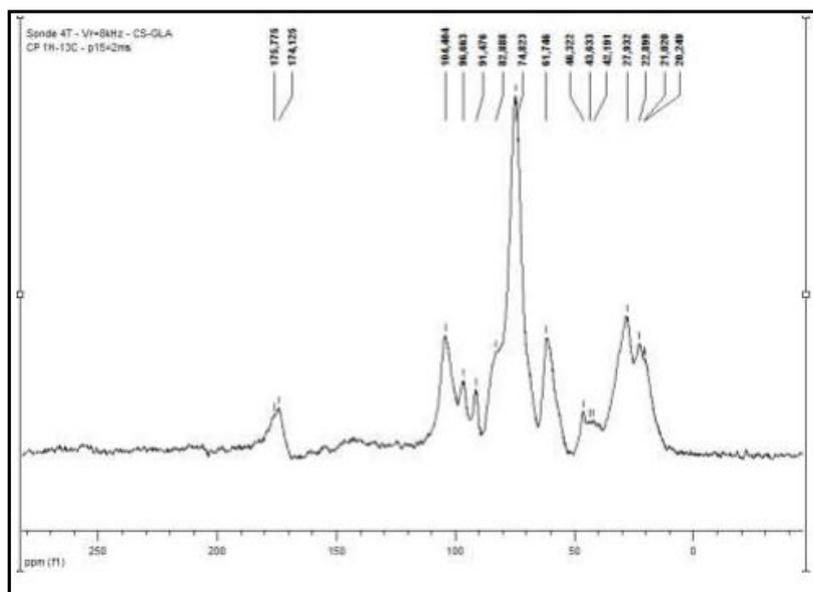


Figure III.27 : Analyse RMN ¹³C du solide des microsphères de chitosane réticulées

II.2 Modifications des billes de chitosane par greffage avec des thiols

Le greffage du thiol sur le chitosane s'effectue par réaction du γ -thiobutyrolactone avec les fonctions amines du chitosane. En effet, les fonctions amines du chitosane ouvrent facilement le γ -thiobutyrolactone en le transformant en amides comportant un groupement thiol (SH) au bout de chaîne (Figure III.28). L'introduction de ce ligand devrait améliorer le pouvoir adsorbant des microsphères de chitosane et donc leur potentiel en tant que support catalytique. La réaction se produit par l'utilisation d'un rapport molaire $R=n(\text{NH}_2)/n(\text{thiol})=1/5$.

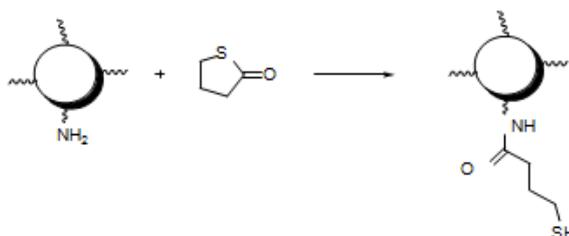
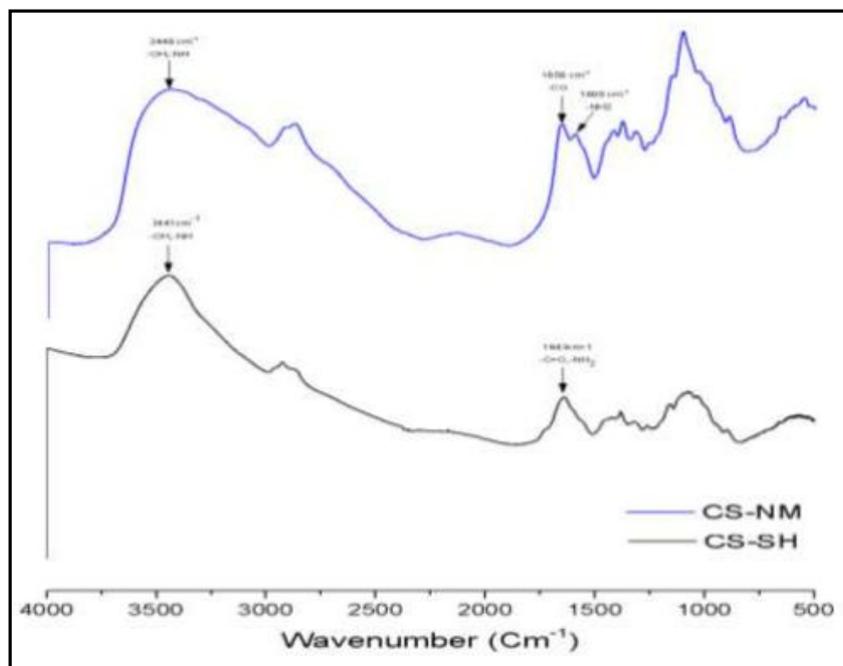


Figure III.28: La modification des microsphères de chitosane par le γ -thiobutyrolactone

II.2.1 Analyse infrarouge des microsphères greffées

Les spectres infrarouges du chitosane non modifié CS et du chitosane greffé CS-SH sont illustrés dans la Figure(III.29).



Figure(III.29) : Spectre infrarouge des microsphères CS et CS-SH

En comparant les spectres infrarouge des microsphères de chitosane **CS** et celui modifié par les groupements thiols CS-SH (figure III.29), on note une diminution remarquable de l'intensité de la bande vers 1592 cm^{-1} . Cette diminution implique qu'il y a eu une modification aux niveaux des microsphères.

II.2.2 Analyse RMN ^{13}C du solide de microsphères de chitosane greffées

D'après la RMN ^{13}C du solide, on observe que les signaux de carbone du thiol greffé se chevauchent avec ceux du chitosane (figure III.30). Cependant, un nouveau signal observé à 36 ppm a été attribué au CH₂ voisin du groupe SH (CH₂-SH) [2].

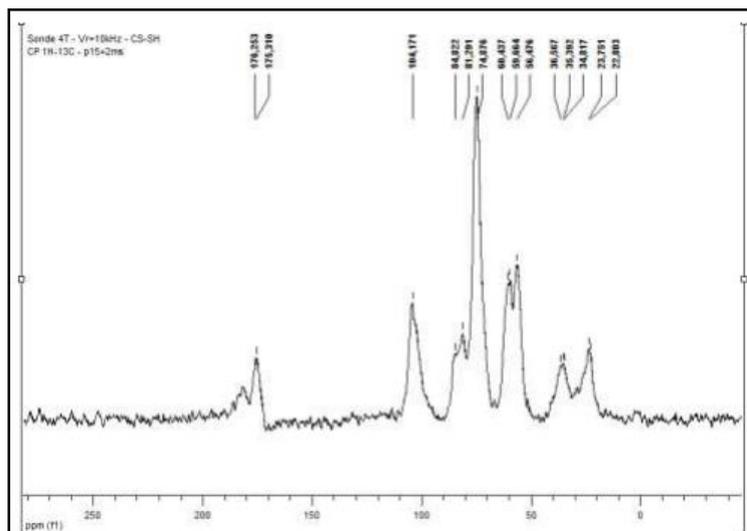


Figure III.30 : Analyse RMN ^{13}C du solide des microsphères de chitosane greffées

III Immobilisation du palladium $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$ sur des microsphères de chitosane

Les trois supports qui ont été préparés avec différentes fonctions réactives telles que: le chitosane- NH_2 (CS), le chitosane réticulé (CS-Glu) et le chitosane modifié avec des groupements thiols (CS-SH) sont capables de servir comme des groupements chélatants pour retenir le palladium.

III.1 Préparations des complexes catalytiques

Les trois types de microsphère sont subis le même protocole de traitement pour l'élaboration de catalyseur supporté. Ainsi, nous avons immobilisé $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sur des alcogel de chitosane préalablement fonctionnalisés. Ces microsphères sont imprégnées dans l'éthanol, ensuite y sont ajoutées des quantités bien définies d'acétate de palladium ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$) avec un rapport $R = (f: \text{Pd}) = 4 : 1 (f = \text{NH}_2, \text{SH}, \text{N})$. Comme le complexe de Pd est sensible à l'air, toutes ces étapes ont été réalisées sous atmosphère inerte d'azote.

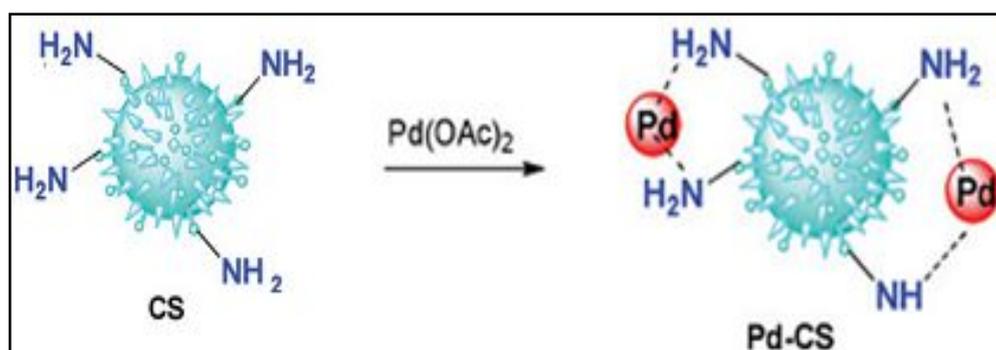


Figure III.31 : Immobilisation du palladium sur les microsphères du chitosane non modifié

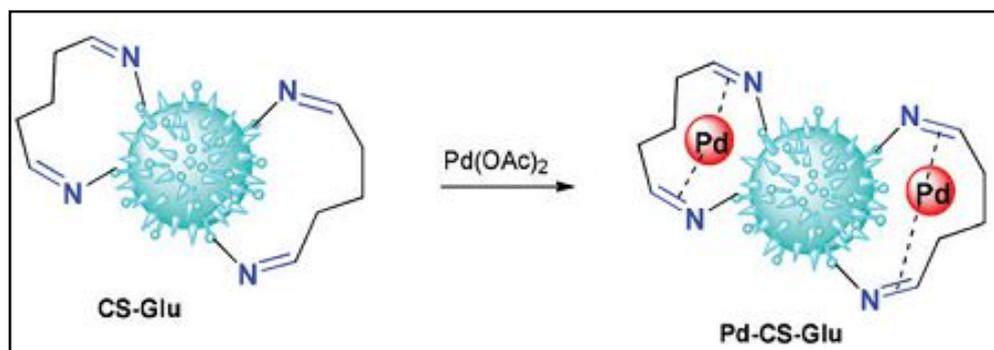


Figure III.32 : Immobilisation du palladium sur les microsphères du chitosane réticulé

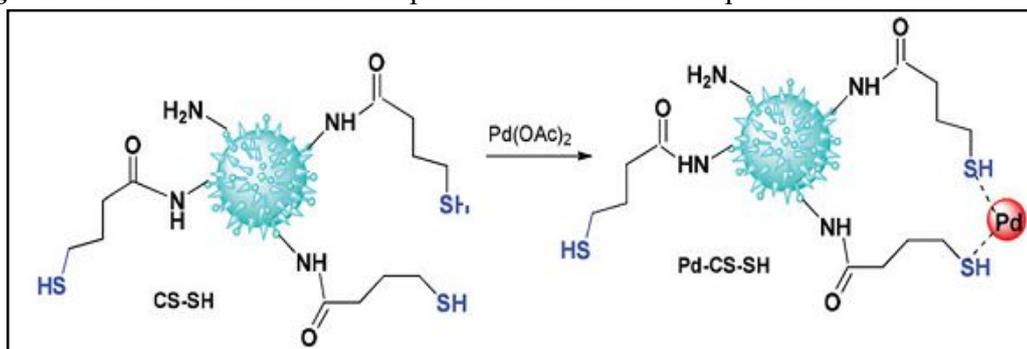


Figure III.33: Immobilisation du palladium sur les microsphères du chitosane-SH

Dès l'ajout du $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, on observe l'apparition d'une coloration orange (tableau III.7). Vers la fin des réactions d'immobilisation du palladium, les microsphères deviennent noires à par celles qui sont greffées par le thiol. Les images ci-dessous illustrent les aspects des différentes microsphères avant et après immobilisation du palladium.

Tableau III.7 : Immobilisation du palladium sur les microsphères de chitosane

	Avant	Après
Chitosane-NM-Pd		
Chitosane-Glu-Pd		
Chitosane-SH-Pd		

La coloration noire des deux types de microsphères (CSet CS-Glu) pourrait s'expliquer par une réduction du Pd(II) au Pd(0) sous forme des nanoparticules en présence d'éthanol avec des amines / imines agissant comme des agents réducteurs doux [3]. Par contre, le CS-SH a conservé la couleur orange parce que le thiol a un effet chélatant plus important que les fonctions amine et imine, ce qui permet de stabiliser le palladium avec un degré d'oxydation(II). Ces observations sont conformes à celles précédemment reportées lors de l'immobilisation du palladium sur des silices fonctionnalisées avec le mercaptopropyltriméthoxysilane [4].

III.2 Études texturale des catalyseurs

Ces catalyseurs de Pd immobilisés sur des microsphères sont subi un séchage supercritique au CO₂. Ce dernier permet d'éviter l'effondrement de la texture du pouvant se produire pendant l'évaporation du solvant. Par conséquent, les aérogels Pd-CS et Pd-CS-Glu présentent une surface spécifique de 239 m².g⁻¹ tandis que l'aérogel Pd-CS-SH est légèrement plus poreux, atteignant 302 m².g⁻¹ comme révélé par adsorption-désorption d'azote (tableau III.8).

Tableau III.8: Surfaces spécifiques, teneur en palladium et palladium lessivé lors de la catalyse

Matériaux	S _{BET} ^a	Pd ^b (Wt%)	% Pd lixivié ^c
Pd-CS	239	13.89	0.014
Pd-CS-Glu	239	13.10	0.029
Pd-CS-SH	302	17.49	0.022

^a Mesuré par une analyse d'adsorption d'azote. ^b Mesuré par une analyse ICP. ^c Palladium résiduel en solution après couplage croisé avec Sonogashira de 4-iodoacétophénone en phénylacétylène

III.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET) :

La microscopie électronique à balayage et à transmission permet l'obtention de plusieurs informations sur la morphologie de ces catalyseurs et plus précisément sur l'état de dispersion des nanoparticules du palladium entre les nanofibrilles enchevêtrés des microsphères chitosane.

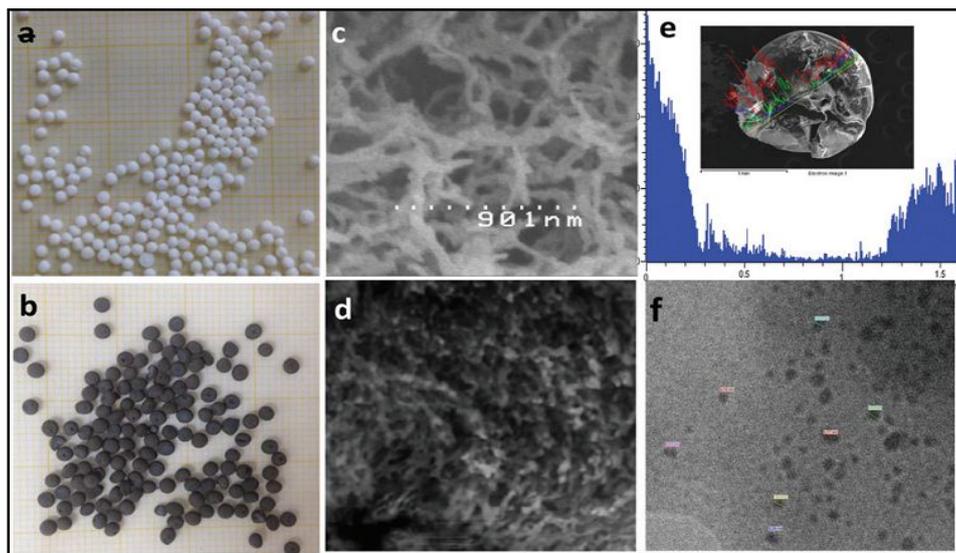


Figure III.34 : Images Pd-CS représentatives à différentes grandeurs: (a) Photos numériques chitosane CS (b) Microsphères Pd-CS (barre d'échelle: chaque petit carré est égal à 1 mm²). (c) Analyse MEB de chitosane (échelle: 901 nm). (d) Analyse MEB de Pd-CS (échelle: 6 µm). (e) Analyse EDX d'une microsphère Pd-CS. (f) MET de microsphères Pd-CS.

Le cliché MEB de la section transversale des microsphères individuelles Pd-CS montre clairement un réseau fibrillaire semblant être bien enchevêtré avec un espace vide dépassant 500 nm, typique de la macroporosité (figure III.34).

En outre, l'analyse par MET de ces catalyseurs montre que les nanoparticules de palladium de 5 nm sont homogènes et bien dispersées au sein du biopolymères. Ceci est également confirmé par les analyses EDX qui corroborent la présence du palladium métallique dans les microsphères du chitosane. Il a également été conclu que les nanoparticules de palladium sont situées à l'intérieur et à l'extérieur de ces microsphères, et sont légèrement plus élevées à l'extérieur et réparti de manière homogène à l'intérieur.

III.3 Analyse des catalyseurs par ICP

Cette analyse permet d'estimer la quantité de palladium dans les trois microsphères poreuses. A partir du tableau III.8, on peut constater que la teneur maximale en Pd (17,49% en poids) a été obtenue pour CS-SH, ce qui correspond à la plus grande affinité de groupes thiol avec le palladium. Tandis que le chitosane CS contient seulement 13,89% en poids de Pd. Le CS-Glu réticulé a une teneur en Pd légèrement inférieure à 13,10% en poids, qui constitue la valeur d'absorption la plus faible pour le palladium.

III.4 Analyse par spectroscopie à photoélectrons aux rayons (XPS)

Pour établir avec précision la structure chimique du palladium supporté sur les microsphères, les trois différents catalyseurs ont été analysés par (XPS) (figure III.35).

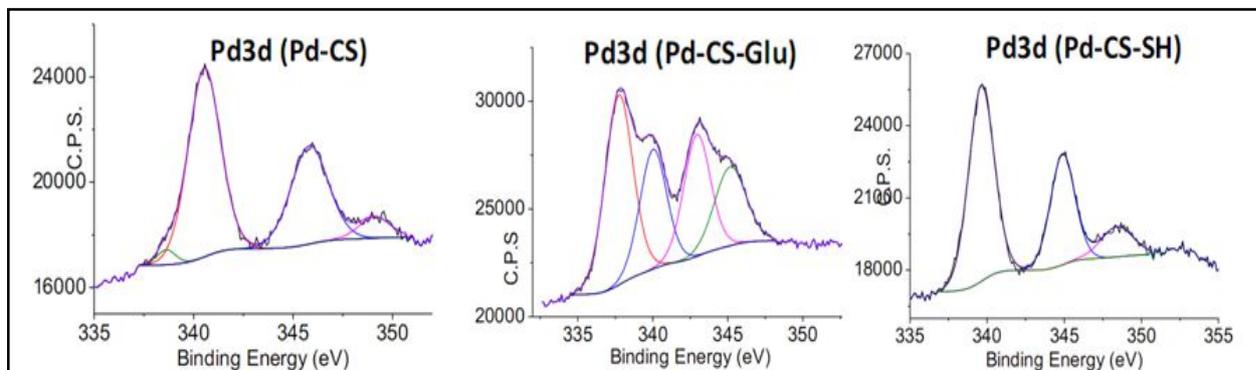


Figure III.35 : Analyses XPS de Pd-CS, Pd-CS-Glu et Pd-CS-SH

L'énergie de liaison Pd $3d_{3/2,5/2}$ du catalyseur Pd-CS-SH correspond à Pd²⁺ (340 eV pour $3d_{5/2}$ et 345 eV pour $3d_{3/2}$) et l'absence totale du Pd⁰ dans CS-SH. Dans le cas des microsphères Pd-CS, les énergies de liaison sont similaires à celles du CS-SH. Cependant, cette fois-ci, on observe un pic mineur supplémentaire à 338 eV qui est dû à la présence du Pd⁰ réduit. Pour les microsphères Pd-CS-Glu présentent deux espèces de palladium. Le plus abondant étant Pd⁰ avec son énergie de liaison à 337 eV et 343 eV et ceux de Pd²⁺ à 340 et 346 eV, respectivement pour $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ [5,6].

VI Réactivité et recyclages des différents catalyseurs supportés

Nous nous sommes attachés à évaluer l'efficacité des catalyseurs préparés à partir de microsphères de chitosane sur les réactions de couplage de Sonogashira. Cette étude devrait élucider le pouvoir catalytique de ces microsphères à agir comme des catalyseurs pour la synthèse de molécules pharmaceutiques, pour l'agrochimie, la chimie de formulation et pour l'électronique.

Notre choix s'explique par la contamination élevée par le métal des produits synthétisés par catalyse homogène. Cette contamination est souvent attribuée à la nature des alcynes qui chélateraient le palladium. La catalyse hétérogène pourrait permettre la diminution du taux de contamination en métaux. Nous avons également choisi d'effectuer ces réactions en absence du cuivre, qui est connu pour son rôle de promoteur pour ces transformations, d'abord par soucis de simplification du protocole et pour également éviter la contamination des produits par un second métal.

IV.1 Couplage de Sonogashira

Pour mettre en place des protocoles de synthèse totalement écologique, notre approche a également consisté en l'utilisation de solvant non toxique, comme l'illustre le choix du mélange eau-éthanol et nous avons également opéré à une température relativement douce, ne dépassant guère 65°C.

Premièrement, nous avons examiné à la fois l'activité catalytique des particules de palladium supportés sur des alcogels mais aussi sur des aérogels pour la réaction de couplage de Sonogashira entre l'halogénure d'aryle (R-X) et le phénylacétylène dans un milieu basique (K_2CO_3) à 65°C. Les microsphères complexées sont par ailleurs très stables dans cette zone de température (schéma III.1).

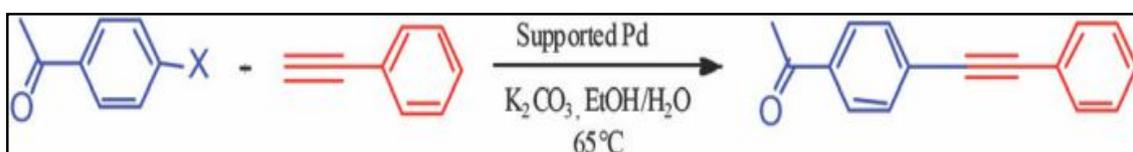


Schéma III.1 : Réaction de couplage de Sonogachira avec Pd /chitosane avec X=I, Br, Cl
Les différents travaux précédents sont montrés que l'utilisation des bases et des solvants organiques a une influence significative sur la réactivité de ce couplage.

Nous avons constaté que les réactions se fait avec de bons rendements, supérieurs à 90%, et ce, pour les trois différents supports catalytiques.

➤ Etudes cinétiques du couplage Sonogashira

Des études cinétiques ont été réalisées pour obtenir une meilleure compréhension du comportement catalytique de ces microsphères en fonction de la nature du support (alcogels par rapport aux aérogels séchés au CO_2) et de l'interaction métal-support (nanoparticules faiblement coordonnées, incarcérées ou fortement chélatées).

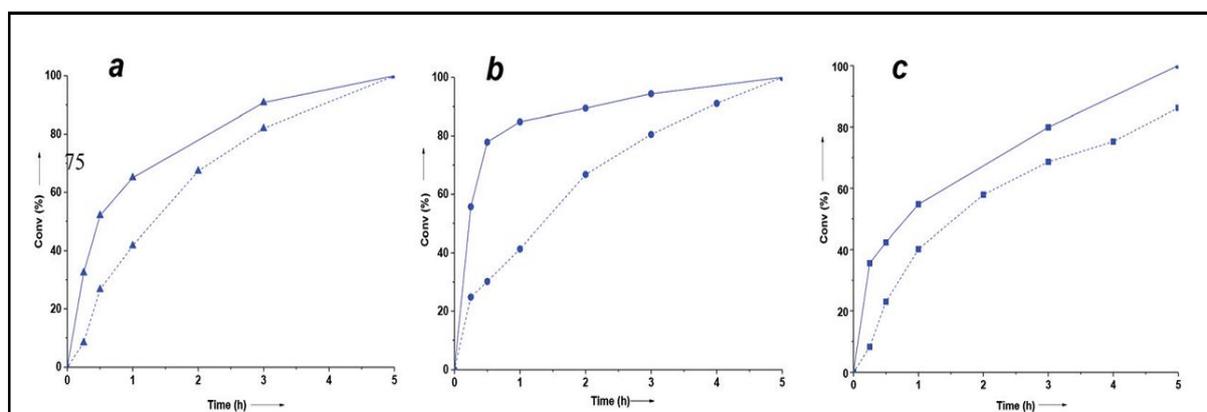


Figure III.36 : Activité catalytique des alcogels par rapport aux aérogels dans le couplage de la 4-iodoacétophénone au phénylacétylène. (a) Pd-CS (b) Pd-CS-Glu (c)Pd-CS-SH. Les lignes

pointillées correspondent aux alcogels et les lignes normales correspondent aux aérogels

En effet, pour les trois matériaux, les aérogels se sont révélés plus actifs que leurs analogues d'alcogels (figure III.36). $\Delta\text{conv} (t = 1 \text{ h}) = \text{Conv}(\text{aerogel}) - \text{Conv}(\text{alcogel})$ a été calculé pour les trois matériaux. Ceci révèle la valeur la plus élevée de 43,54 pour Pd-CS-Glu, 23,34 pour Pd-CS et 14,59 pour Pd-CS-SH. Ces résultats peuvent être expliqués par la différence dans le gonflement des microsphères mouillées par rapport aux séchées. Ce phénomène peut avoir une incidence sur l'adsorption et la désorption des réactifs et des produits à destination et en provenance des sites catalytiques actifs, respectivement. Dans ce contexte, plusieurs divergences ont déjà été signalées entre les hydrogels et les aérogels séchés en ce qui concerne leur interaction avec les espèces moléculaires (taux de diffusion différente pendant le processus sol-gel [7], sélectivités différentes dans la synthèse organique [8,9], viscosités différentes et différente capacité de stockage d'eau).

La figure III.37 regroupe les résultats obtenus concernant l'activité du système catalytique. On peut constater que l'activité catalytique des alcogels et des aérogels de Pd-CS-SH est inférieure à celle du Pd-CS et du Pd-CS-Glu. En effet, le TOF (1h) a diminué de 25,84 pour Pd-CS-Glu à 17,43 pour Pd-CS à 14,2 pour Pd-CS-SH pour aérogels. Une tendance similaire a été observée pour les alcogels avec des valeurs TOF (1h) décroissant de 9,55 pour Pd-CS-Glu à 8,28 pour Pd-CS à 6,66 pour Pd-CS-SH.

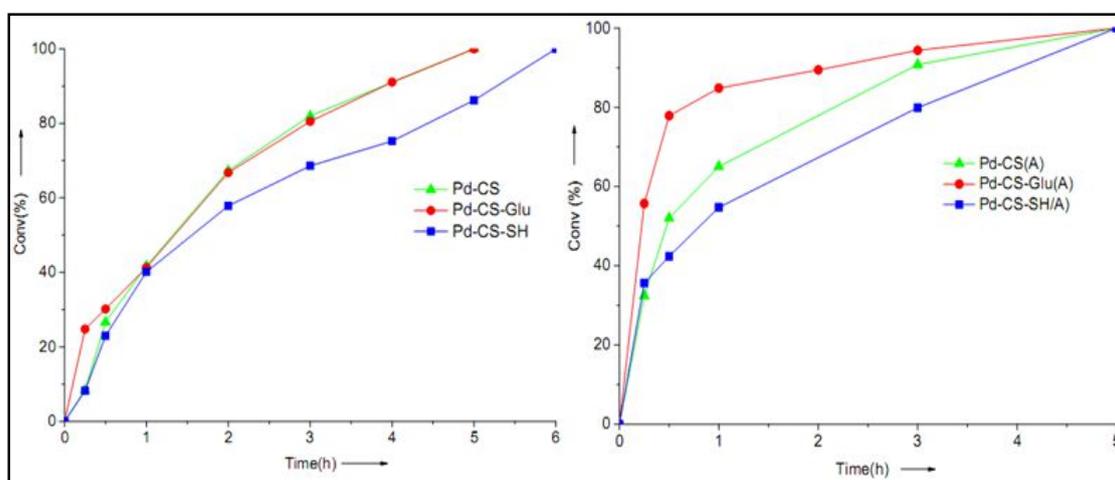


Figure III.37 : Etude cinétique du couplage de Sonogashira par différents catalyseurs

Cet ordre d'activité catalytique montre que les nanoparticules Pd sont les sites actifs qui favorisent le couplage, comme il est connu dans la littérature, avec une efficacité accrue que le Pd^{2+} [10,11]. Ce classement de l'activité catalytique semble être en accord avec l'analyse XPS, dont il a été conclu que Pd-CS-Glu présente la plus grande proportion de nanoparticules de palladium par rapport à Pd-CS et Pd-CS-SH.

L'analyse ICP a été effectuée sur les réactions de couplage croisé après refroidissement des solutions résultantes. Cette technique a permis de quantifier le catalyseur au palladium lixivié à partir des trois catalyseurs à base de CS. Indépendamment du matériau utilisé, seule une petite quantité de palladium est libérée dans la solution: 0.014% pour Pd-CS, 0.029% pour Pd-CS-Glu et 0.022% pour Pd-CS-SH (Tableau III.8). Dans tous les trois cas, plus de 99,97% du Pd initialement présent dans le catalyseur est retenu dans les microsphères. L'absence d'une lixiviation significative donc notre cas est particulièrement intéressante puisque les couplages de Sonogashira sont bien connus de provoquer des phénomènes de lixiviation en solution. Ce fait est attribué à la forte coordination du palladium avec la fonctionnalité de l'alcyne soit du produit ou bien du réactif de départ [10,11]. En raison de leur faible contamination par les métaux, les produits obtenus n'ont pas besoin de purification supplémentaire pour respecter les spécifications réglementaires.

IV.2 Recyclage et stabilité des catalyseurs supportés

Notre but est de déterminer le nombre de cycle de vie des microsphères dans le couplage de Sonogashira ainsi que leurs réactivités. Pour cela, Nous avons choisi d'utiliser le 4-iodoacétophenone comme substrat principal pour étudier le recyclage des trois supports catalytiques:

- Pd/chitosan non modifié (Pd-CS)
- Pd/chitosane réticulé (Pd-CS-Glu)
- Pd/chitosane-thiol (Pd-CS-SH)

Sans activation chimique ou thermique, on observe que les catalyseurs hétérogènes (Pd-CS, Pd-CS-Glu) peuvent être régénérés, plus que 6 fois consécutives, sans perdre leurs activités et leurs sélectivités. Alors que le Pd-CS-SH se détruit après quatre cycles d'utilisation, les microsphères étant vulnérables et ne peuvent plus être régénérées. Ceci indique la bonne stabilité chimique des (Pd-CS, Pd-CS-Glu) dans cette réaction (figure III.38).

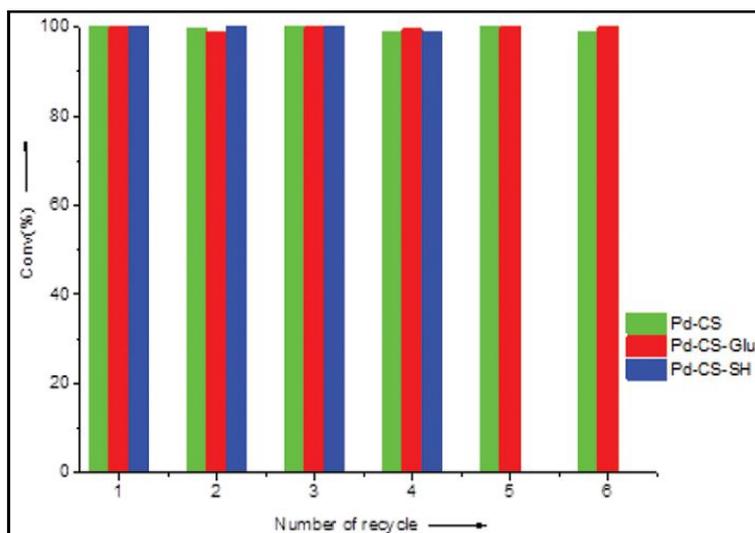


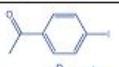
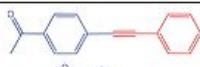
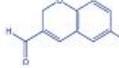
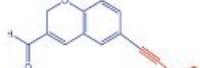
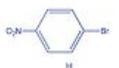
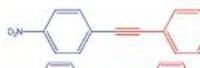
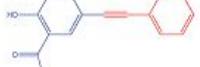
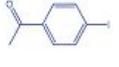
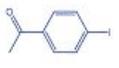
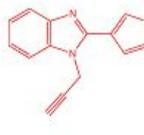
Figure III.38 : Recyclage et réactivité des catalyseurs supportés

IV.3 Effet de différents substrats sur la réaction sonogashira

Nous avons ensuite soumis ces catalyseurs à des couplages plus exigeants. Avec le phénylacétylène en tant que substrat, trois bromures d'aryle ont été couplés avec succès en utilisant de très petites quantités de Pd supporté (0,1% à 3% de Pd-CS, Pd-CS-Glu, ou Pd-CS-SH) dans les mêmes conditions décrites précédemment. Les alcynes ciblés ont été obtenus avec de bons rendements, supérieurs à 99% (entrées 2 à 4) (tableau III.9).

En outre, les hétérocycles à activité biologique possédant des fragments propargyliques terminaux ont été également testés pour le couplage de Sonogashira en présence de 4-iodoacétophénone comme halogénure de départ (entrées 5 et 6) (tableau III.9). L'efficacité de ces catalyseurs nous a permis d'obtenir les produits ciblés avec des rendements de 72% et 96%, respectivement.

Tableau III.9 : Extension du couplage de Sonogashira à d'autres substrats d'alcyne et d'halogénure

Entry	Aryl halide	Alkyne	Catalyst	Time	Product	Yield
1			Pd-CS 3%	6 h		98%
2			Pd-CS-Glu 1%	6 h		52%
3			Pd-CS 0.1%	8 h		100%
4			Pd-CS-Glu 1%	20 h		100%
5			Pd-CS-SH 3%	8 h		96%
6			Pd-CS-SH 3%	8 h		72%

Partie B: Nanoparticules de cuivre incorporées dans des microsphères de chitosane comme catalyseurs hétérogènes pour des couplages de type C-S.

I Élaboration des catalyseurs

La préparation des microsphères Cu-chitosane a été effectuée en plusieurs étapes (Schéma III.2) :

➤ La formation des nanoparticules de cuivre à partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dissous dans l'éthylène glycol suivie d'une réduction in situ à 150°C . Cette méthode de réduction appelée méthode « polyol » est connue pour générer des nanoparticules de cuivre de petite taille moyenne entre 1 et 5 nm [12,13].

➤ Ensuite, cette solution de nanoparticules de cuivre ajoutée à solution aqueuse acidifiée du chitosane pour obtenir, après agitation, un hydrogel homogène.

➤ L'introduction de cet hydrogel dans un bain basique permet de générer des microsphères poreuses de cuivre-chitosane.

➤ Ces microsphères de Cu-chitosane hydrogel ont été séchées par le remplacement progressif de l'eau par l'éthanol, suivi d'un séchage dans des conditions supercritiques pour accéder de aérogel [14,15].

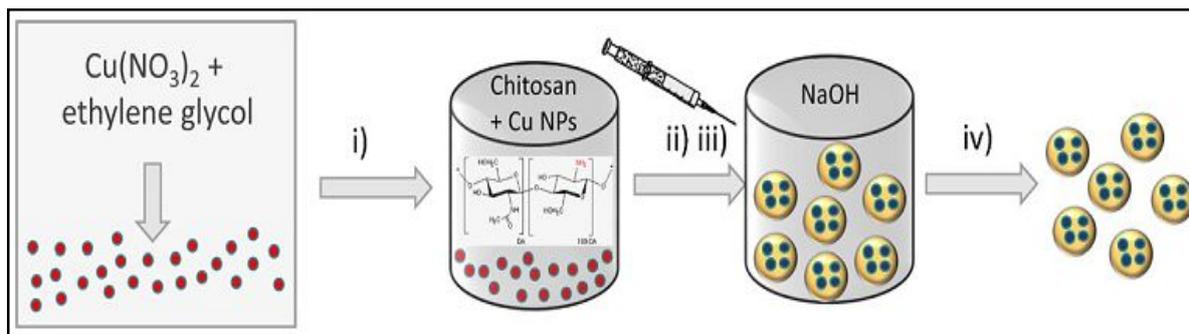


Schéma III.2 : Procédure pour la préparation de Cu-chitosane; I) addition de solution de chitosane à des NP Cu préformés, ii) addition de chitosane contenant des NP de Cu dans une solution de NaOH, iii) gelification du chitosane et iv) séchage de CO_2 super critique

II. Caractérisations des complexes catalytiques du Cu-chitosane

II.1 Étude texturale des aérogels

Trois matériaux ont été préparés avec des taux de cuivre entre 0,5 à 2,3% en masse par contrôle de la quantité de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ réduite par l'éthylène glycol. Il est intéressant de noter que tous ces matériaux hybrides Cu-chitosane présentent une structure ouverte avec une grande porosité. Dans le cas présent, la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote est de $187 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui est inférieur à celle du chitosane non modifié ($300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Cette diminution de la surface spécifique pourrait être expliquée par la présence de nanoparticules de cuivre entre les fibrilles du biopolymère induisant ainsi un blocage partiel de la porosité initialement générée par le chitosane.

II.2 Étude de la morphologie du Cu-chitosane par microscopie électronique à balayage (MEB) et à transmission (MET)

Le cliché MEB de la section transversale des microsphères individuelles Cu-chitosane montre clairement de fibrilles enchevêtrées dans un espace vide, formant ainsi le réseau poreux des microsphères (figure III.39). L'analyse (EDX) révèle une distribution homogène des particules de cuivre dans les microsphères. Une légère augmentation est cependant observée dans les périphériques de la microsphère (figure III.39).

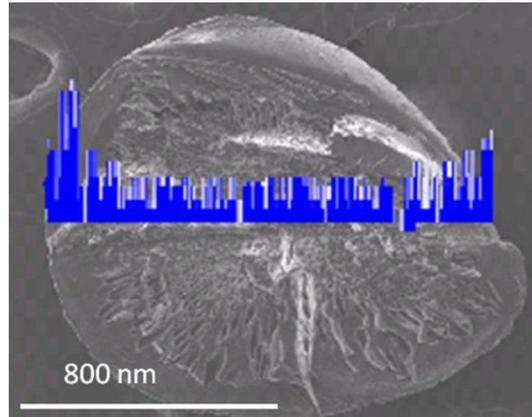


Figure III.9 : Analyse MEB et EDX des microsphères de Cu-chitosane

Les microsphères de Cu-chitosane ont également été caractérisées par microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR). Cette étude révèle la présence des nanoparticules du cuivre de 1-2 nm et leur répartition homogène dans le réseau du polysaccharide (figure III.40).

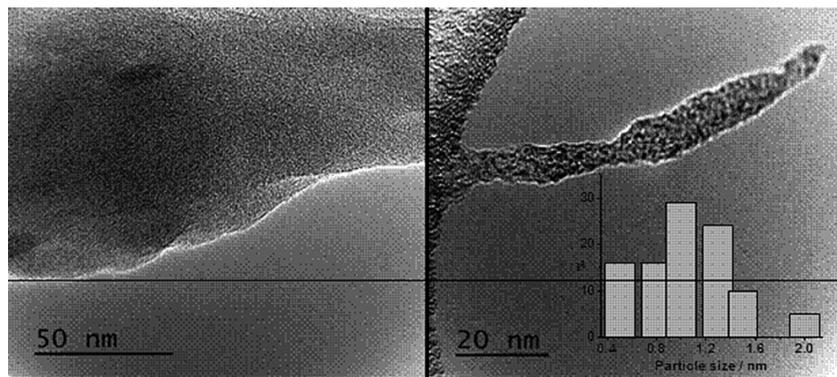


Figure III.40 : Image TEM d'une microsphère de Cu-chitosane qui montre la présence Cu uniformes et de petite taille.

II.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X des nanoparticules de cuivre sont présentés sur la figure III.41. Il est intéressant de noter que malgré le faible taux de Cu dans ces matériaux, sa présence est détectable par XRD.

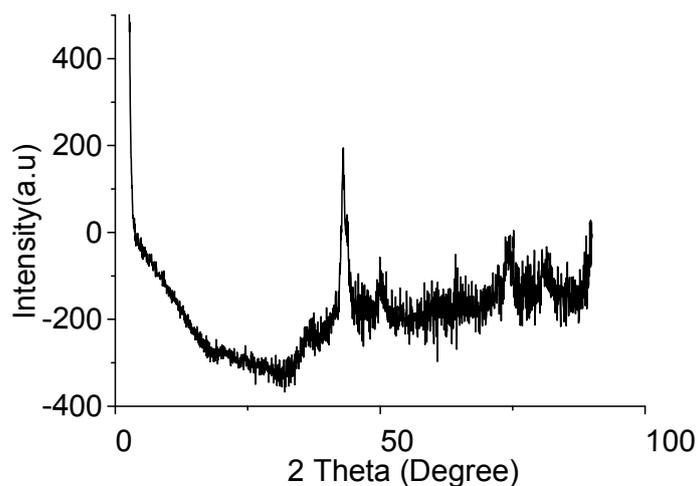


Figure III.41: XRD du catalyseur Cu-chitosane avant utilisation

Ces résultats montrent l'existence de faibles pics à $2\theta=43.25$, 50.34 et 74.048 attribués respectivement aux plans cristallins [111], [200] et [220] des nanoparticules de cuivre. La taille moyenne des particules pour les trois matériaux de Cu-chitosane avec des charges de Cu de 0.5, 1 et 2.3% en poids a été estimée pourrait à 0.5 nm via formule de Scherrer, en considérant la raie (111). Ce résultat est se rapproche de la taille de nanoparticules déterminée par MET (1nm).

II.4 Analyse par spectroscopie à photoélectrons aux rayons (XPS)

Pour bien étudier l'interaction des nanoparticules de cuivre au sein du microsphères de chitosane avant et après la réaction du couplage C-S, les différents catalyseurs ont été analysés par (XPS) (figure III.42).

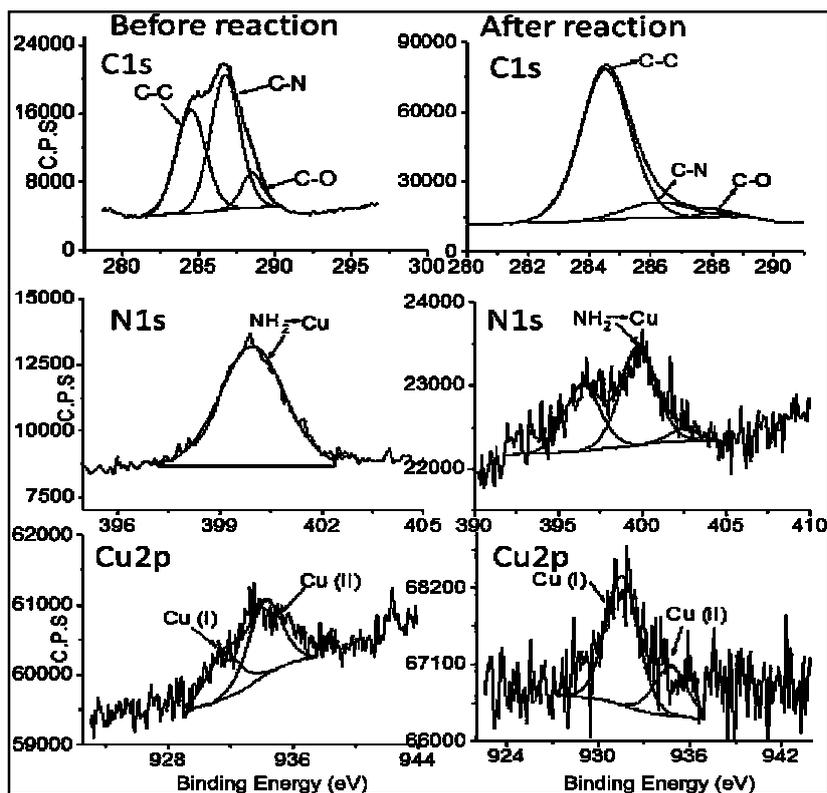


Figure III.43 : Pics XPS qui correspondent au Cu-chitosane et la meilleure déconvolution aux composants individuels. À gauche: Cu-chitosane; À droite: Cu-chitosane après quatre utilisations consécutives en tant que catalyseur dans le couplage du thiophénol et de l'iodobenzène

En effet, le pic XPS C 1s peut être déconvolué en trois composantes avec proportion relative de 23, 30 et 6%, dont les positions sont attribuées à C-C (énergie de liaison (BE) = 284,5 eV), C-N (BE = 286,7 eV) et C-O (BE = 288,5 eV).

En outre, le spectre du catalyseur avant utilisation montre le pic N1s à BE = 400,0 eV qui est supérieure à celle du chitosane pur. Ceci peut être expliqué par une coordination entre NH₂ et les nanoparticules de cuivre (NH₂---->Cu). Ce résultat est en accord avec ceux évoqués dans des travaux de recherches similaires où les auteurs avaient observé un changement similaire de l'énergie de liaison (BE) de N1s pour un ensemble de matériaux hybrides à base chitosane-métal oxydes pour lesquels la donation de l'atome de N aux centres métalliques (NH₂---->M, M = Ti, Zr, Al, V, W, Mo) a été bien établie [16–18].

Cette analyse (XPS) permet de sonder l'environnement chimique du cuivre. Deux composantes peuvent être extraites du signal expérimental : celle du Cu¹⁺ à BE = 931,5 (0,07%) et celle du Cu²⁺ à BE = 934,3 eV (0,1 %). L'affectation de Cu(I) a été confirmée par l'observation du pic Auger correspondant avec une énergie cinétique de 916,5 eV.

Pour assurer la reproductibilité des résultats catalytiques, les matériaux Cu-chitosane ont été soumis à une étape de pré-activation qui consiste à les réduire sous flux d'hydrogène avec H_2 à $200^\circ C$ immédiatement avant leur utilisation comme catalyseur.

Après quatre utilisations consécutives en tant que catalyseur pour le couplage C-S du thiophénol et de l'iodobenzène, des changements importants ont été observés par XPS à la fois dans les NP de Cu et le support de chitosane. Les changements les plus remarquables sont liés à la diminution significative du pourcentage d'atomes N externes, dont la proportion atomique diminue de 5 à 0,1% et, en même temps, le sommet XPS se divise et présente un nouveau composant à un BE significativement inférieur 396.4 eV, ce qui correspond à N atomes non coordonnés à Cu. Cette diminution de la teneur en N se reflète également dans le pic de C1, ce qui devient plus simple et la contribution des atomes de carbone liés à N observés précédemment est presque absente.

Outre le changement de chitosane, le pic XPS Cu2p subit également des changements remarquables (figure III.43). Bien que la concentration totale d'atomes de Cu à la surface ne varie pas et reste constante, la contribution du composant Cu(II) à BE = 934,76 eV disparaît presque et seul le pic pour Cu(I) à BE = 931,5 eV reste. Cette modification pourrait résulter de l'activation du catalyseur par H_2 à $200^\circ C$.

II.5 Analyse infrarouge des microsphères de Cu-Chitosane

Le catalyseur Cu-chitosane a été caractérisé par spectroscopie infrarouge. La figure (III.44) illustre les spectres obtenus de ces microsphères (chitosane non modifié CS et Cu-chitosane).

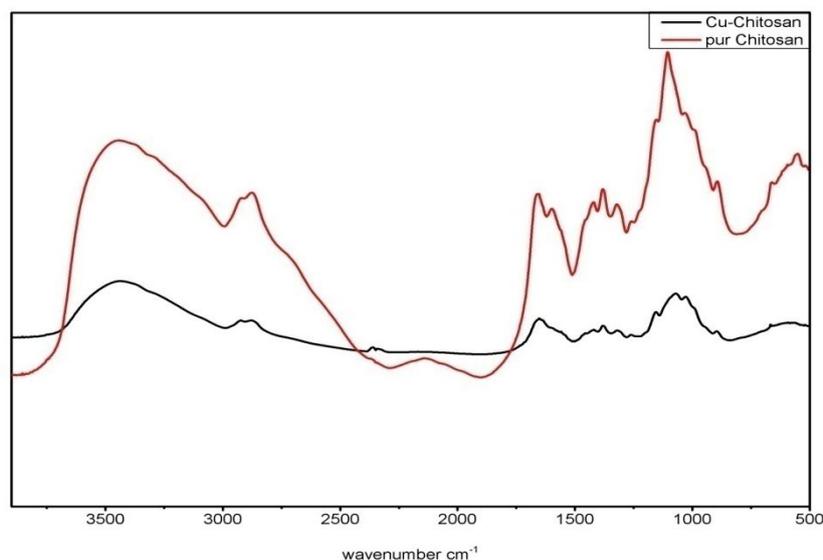


Figure III.44: Spectre infrarouge des microsphères de chitosane (CS et CS-Glu)

En comparant le spectre infrarouge des microsphères de chitosane pur et Cu-chitosane (Figure III.44), on observe la disparition de l'intensité de la bande à 1597cm^{-1} attribuée à NH_2 et l'apparition d'une nouvelle bande à 1557cm^{-1} . Ceci est dû à la faible interaction du fragment NH_2 avec les nanoparticules de cuivre. Ce changement vers des valeurs inférieures est typique pour les matériaux hybrides qui présentent une interaction entre le chitosane et son partenaire en métal ou en oxyde métallique. À titre d'illustration, un changement à 1520cm^{-1} a été observé pour l'oxyde de chitosane-vanadium [16] et pour les nanoparticules d'or (Au) stabilisés par le chitosane [14] dans lequel $\text{NH}_2 \rightarrow \text{V}$ et $\text{NH}_2 \rightarrow \text{Au}$ ont lieu, respectivement. Des valeurs similaires ont également été observées pour les matériaux hybrides de chitosane-sépiolite [19] et de chitosane-montmorillonite [7].

III. Réactivité et recyclage des catalyseurs supportés Cu-Chitosane

III.1 Couplage C-S arylation

Comme nous l'avons vu précédemment, cette réaction requiert souvent l'utilisation des solvants toxiques ou non-éco compatibles, des bases fortes ainsi qu'il nécessite des hautes températures plus que 200°C . Afin de surmonter toutes ces difficultés, nous avons essayé de travailler sous des conditions douces pour ce couplage.

Trois catalyseurs de Cu-chitosane avec des taux massiques de Cu de 0.5, 1 et 2.3% ont été évalués pour le couplage du thiophénol et de l'iodobenzène pour former du sulfure de diphenyle dans le toluène comme solvant à 130°C (schéma III.3).

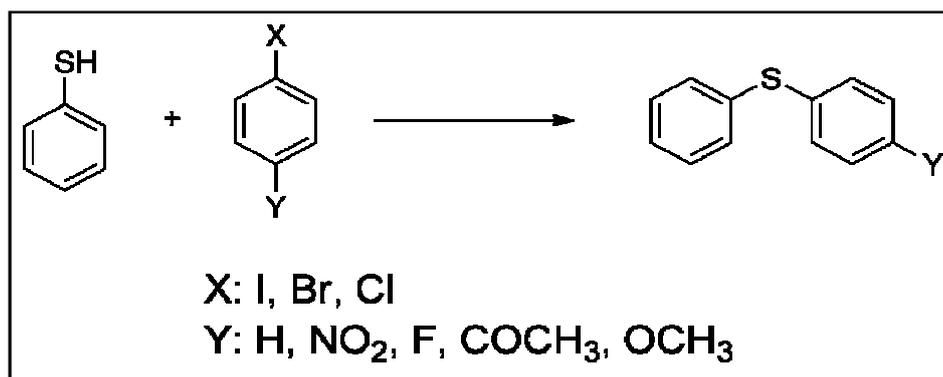


Schéma III.3 : Le couplage C-S de thiophénol et d'halogénures d'aryle pour former des sulfures de diaryle

III.2 Etudes cinétiques du couplage C-S

➤ Influence de la quantité de catalyseur sur le support

Les diagrammes de conversion de temps pour ces trois catalyseurs sont représentés sur la figure III.45.

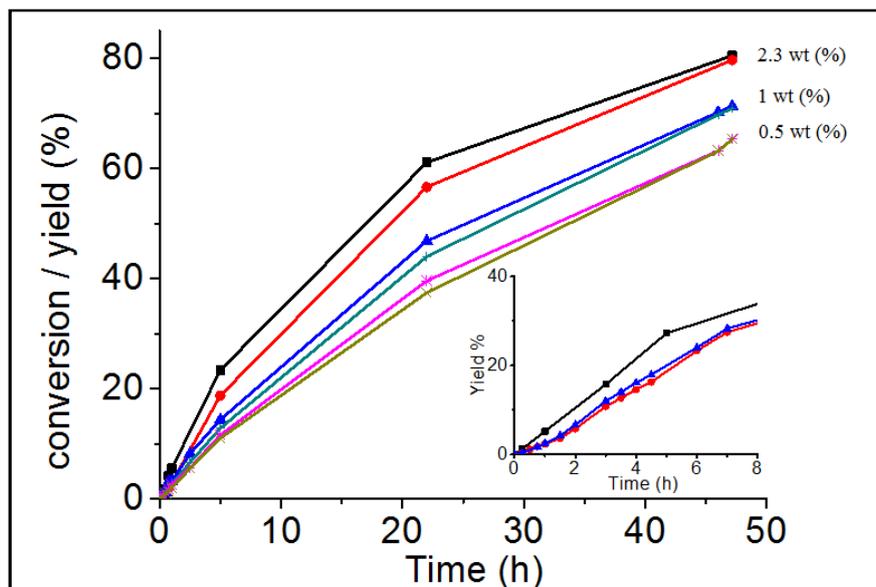


Figure III.45 : Effet de la quantité de catalyseur sur le support

En effet, les courbes montrent clairement une évolution de conversion jusqu'à atteindre 80 % après 50 heures de réaction pour le catalyseur Cu-chitosane (2.3 wt%). On peut remarquer également que la vitesse initiale et la performance de ces catalyseurs augmentent avec la teneur de cuivre supporté sur le biopolymère. Ce résultat contraste avec la tendance typique observée couramment pour les nanoparticules métalliques supportées dans lesquels l'activité catalytique augmente généralement lorsque le chargement de métal sur le support diminue.

➤ Effet de la concentration du catalyseur sur la réaction

Afin d'optimiser le rapport molaire Cu / substrat, nous avons testé différentes concentrations à savoir 1, 2.3 et 4% en moles (figure III.46).

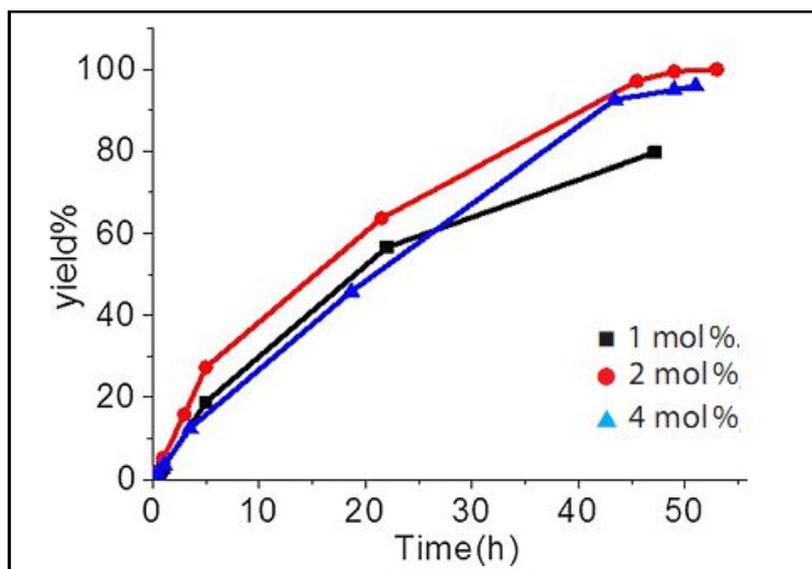


Figure III.46 : Etude cinétique du couplage C-S catalysé par le Cu-chitosane en fonction de concentration du Cu

L'utilisation de seulement 2mol% du catalyseur au sein de la réaction montre une meilleure activité catalytique donnant un rendement de 99%. Encore une fois, cet effet de l'augmentation du rapport molaire Cu / substrat est inhabituel. Puisque, nous savons très bien que la vitesse de réaction augmente avec le rapport molaire Cu / substrat. Ceci peut être expliqué par la présence de quantités plus élevées de chitosane, ce qui devrait être préjudiciable comme indiqué précédemment.

➤ Influence de la quantité du support sur la réaction

Afin d'expliquer et de montrer que la quantité de chitosane joue un rôle négatif dans la réaction catalytique, on a effectué une série d'expériences utilisant le Cu-Chitosane comme catalyseur auquel des quantités supplémentaires de chitosane non modifié ont été ajoutée.

Les résultats sont présentés dans la figure III.45 comme illustré ci-dessus, l'addition de 50 ou 100% en poids de chitosane diminue à la fois la vitesse de réaction initiale et le rendement en sulfure de diphényle. Par conséquent, on peut conclure que la présence de chitosane comme support est nécessaire pour confiner et stabiliser les nanoparticules de cuivre pour permettre leur récupération et leur séparation du mélange réactionnel. Ainsi, une augmentation de la quantité de chitosane à des valeurs supérieures joue un rôle indésirable en diminuant l'activité du catalyseur de Cu. On peut conclure que le chitosane peut avoir un effet négatif sur la réaction car il permet l'augmentation la viscosité du milieu réactionnel ou l'adsorption des réactifs et/ou les produits qui bloquent les sites actifs du Cu.

➤ Etude des différents solvants et bases sur la réaction

Après l'optimisation du taux de Cu sur le chitosane et le rapport molaire Cu / substrat, l'influence du solvant sur la réaction a été étudiée. Notamment, la variation de la nature du solvant s'accompagne inévitablement de la variation de la base utilisée dans la réaction en raison des limitations de solubilité. Plus précisément, nous avons testé le couplage du thiophénol et de l'iodobenzène avec du KOH dans l'acétonitrile, le Na_2PO_4 dans le 1,4-dioxane et la triéthylamine NEt_3 dans le toluène. Les résultats de cette étude sont résumés dans la figure III.47 ci-dessous.

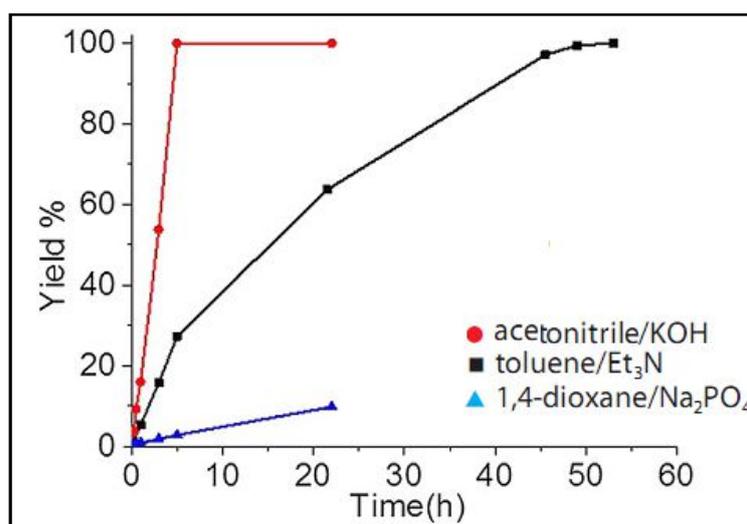


Figure III.47 : Effet de différents solvants et bases sur le couplage C-S

En effet, il apparaît que l'activité catalytique est très faible pour le 1,4-dioxane, tandis que la transformation la plus rapide a eu lieu dans l'acétonitrile. Malheureusement, l'analyse chimique de la phase liquide après élimination du catalyseur solide a montré que l'acétonitrile contenait une quantité totale significative de Cu présent initialement dans le catalyseur. Ceci indique l'apparition d'un degré élevé de lixiviation du Cu. En revanche, la lixiviation du cuivre dans le toluène en tant que solvant et NEt_3 comme base était significativement plus faible (2% de la teneur initiale en Cu du catalyseur, 25 mg dans 3 ml). En conséquence, le toluène a été choisi pour des études ultérieures sur l'activité catalytique du Cu-chitosane.

➤ Effet de la température sur l'activité catalytique

En raison de la structure du catalyseur, il existe une limitation de la température maximale que le chitosane peut supporter sans se dissoudre ou subir un changement substantiel de la morphologie de ses particules [20]. Dans le cas présent, l'influence de la température sur l'activité catalytique du Cu-chitosane a été déterminée dans la gamme de 120-150 °C et les résultats sont présentés sur la Figure III.48.

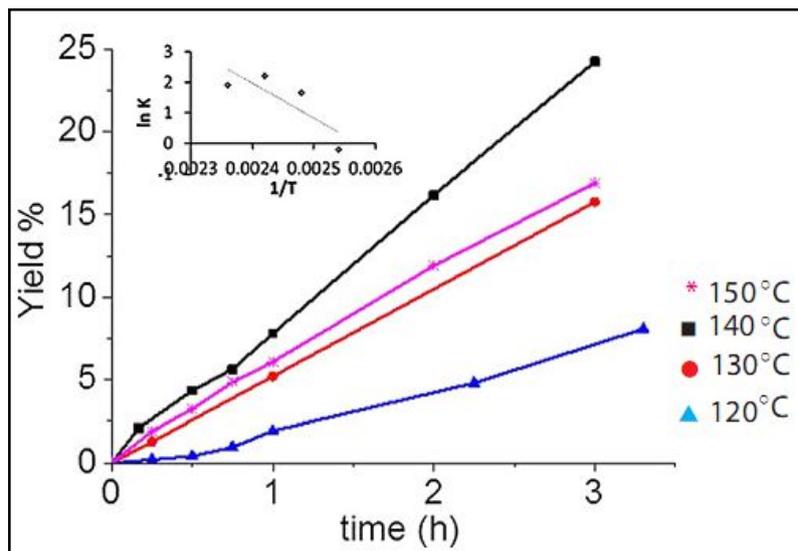


Figure III.48 : Influence de la température sur l'activité catalytique

On note que la vitesse initiale de la réaction augmente avec la température de 120 à 140 °C mais diminue ensuite à 150°C. Cette diminution est due à des variations de la morphologie de microsphères de chitosane à cette température. En conséquence, elle représente la limite de température dans ce cas.

L'influence de la température sur la vitesse initiale de la réaction dans la gamme de 120-140 °C nous a permis de déterminer l'énergie d'activation du processus ($E_a = 95,5 \text{ KJ mol}^{-1}$) (Figure III.48). Compte tenu des données ci-dessus, nous avons sélectionné 130°C comme température appropriée pour réaliser des couplages C-S en utilisant le Cu-chitosane comme catalyseur.

III.3 Recyclage et stabilité du catalyseur supporté

Pour tester la réutilisation du Cu-chitosane dans le toluène, une série de réactions consécutives entre l'iodobenzène et le thiophénol ont été effectuées. A la fin de chaque réaction, le catalyseur solide est filtré et abondamment lavé (afin d'éliminer l'ensemble des sels et produits organiques). Ce dernier est ensuite engagé dans un second cycle catalytique (figure III.49).

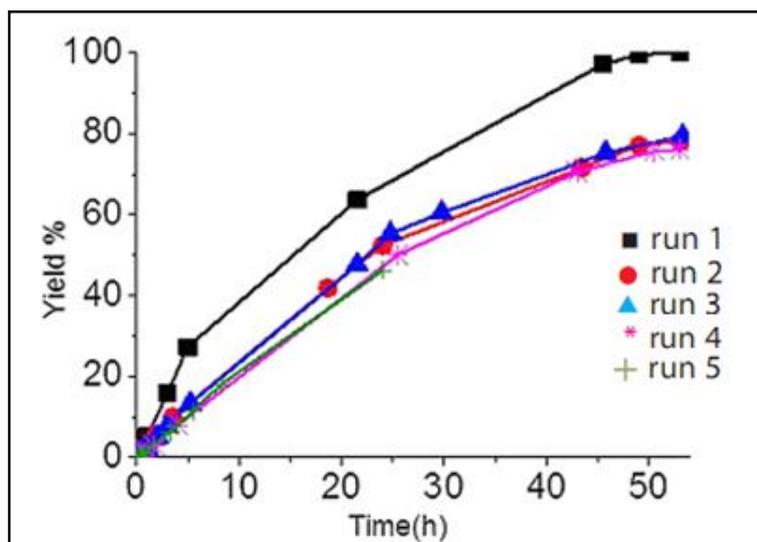


Figure III.49 : Recyclage et réactivité de catalyseur supporté

Ainsi, Cu-chitosane peut être régénéré plus de 6 fois consécutives. En dépit d'une baisse au niveau de la vitesse initiale comparé au catalyseur de départ, le recyclage permet d'obtenir de très bonnes conversions en prolongeant le temps de réaction.

➤ **Proposition d'explication de la désactivation**

Afin de déterminer l'origine de la désactivation du catalyseur, le catalyseur issu de la réaction de couplage a été analysé par DRX, XPS et MET. Pour se faire, ce dernier a été séparé du milieu réactionnel par une simple filtration et abondamment lavé au toluène puis à l'eau afin d'éliminer l'ensemble des sels. En outre, le cuivre présent dans la phase liquide dans chaque cycle consécutif a été analysé par ICP.

➤ **Analyse des solutions de la réaction par ICP liquide**

Comme nous l'avons noté précédemment, l'analyse chimique d'une solution de toluène correspondant à la première utilisation a révélé la présence d'une petite quantité de Cu (2,3 wt% de la quantité initiale de Cu présente dans le catalyseur). L'étendue de la lixiviation du Cu était presque la même dans les réactions suivantes (2,23 et 2,17 wt% en poids). Sur la base de ces données analytiques, il semble que la lixiviation du Cu dans le toluène n'est pas responsable de la modification du catalyseur frais au catalyseur utilisé. Il est plus probable que les changements dans la porosité et la structure de microsphères de chitosane peuvent être responsables de cette diminution en activité lors de la réutilisation.

➤ Analyse MET

Les images MET et l'analyse EDX du Cu-chitosane, après réutilisation en tant que catalyseur, sont présentées dans la Figure III.50.

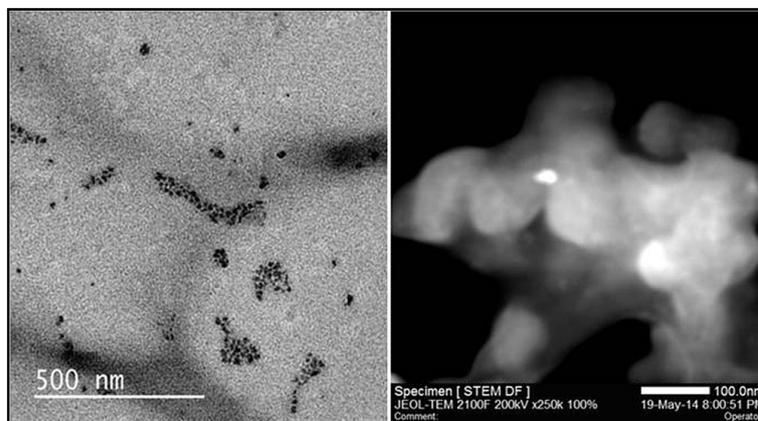


Figure III.50 : MET et MEB de champ lumineux de Cu-chitosane cinq fois réutilisées

La microscopie réalisée sur le catalyseur frais montre que les nanoparticules sont dispersées de manière homogène. De plus, les analyses EDX (Energie dispersive X-ray) révèlent la présence du cuivre uniformément repartie à l'intérieur ainsi que l'extérieur des pores du biopolymère. La microscopie réalisée sur le catalyseur après 1 ou 5 cycles (figure III.50) atteste d'une bonne conservation structurale sans la présence de larges particules de cuivre, ce qui ne permet pas d'expliquer la chute d'activité.

➤ Analyse DRX

En DRX, le Cu-chitosane frais indique les pics qui correspondent au Cu métallique, bien que les pics sont faibles (Figure III.41). En revanche, après réutilisation, ces pics de diffraction sont à peine détectables ou disparaissent carrément (figure III.51). Ceci peut être expliqué par la diminution de la taille moyenne de Cu NP. En tout cas, on peut conclure que les nanoparticules de cuivre ne s'agglomèrent pas pendant la réaction catalytique.

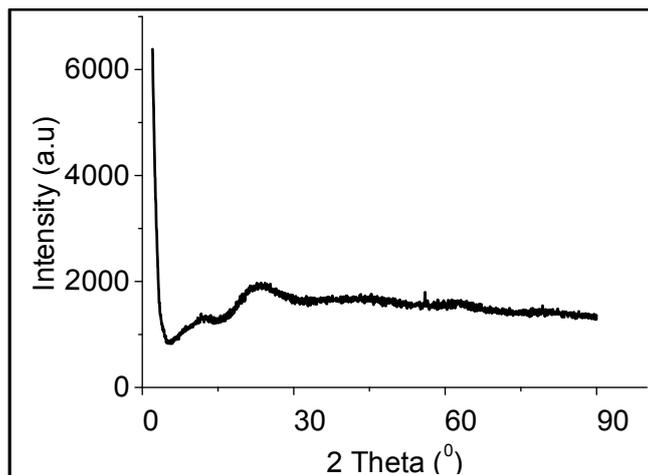


Figure III.51: XRD du catalyseur Cu-chitosane utilisé

➤ **Influence de liaison C-X sur la cinétique de la réaction**

Nous avons précédemment montré que le catalyseur Cu-chitosane est considérablement plus stable d'un point de vue catalytique et maintient sa structure relativement inchangée. Ci-dessous, nous commentons d'autres voies de désactivation qui se produisent également en conséquence de la formation d'iodure comme produit au cours de la réaction.

Comme prévu, Cu-chitosane était inactif pour favoriser le couplage C-S du thiophénol avec du bromo ou du chlorobenzène. Cependant, si un groupe nitro qui active la liaison C-X est présent, il se produit alors un couplage C-S entre le 2- et le 4-nitrobromobenzènes et 4-nitrochlorobenzène (figure III.52).

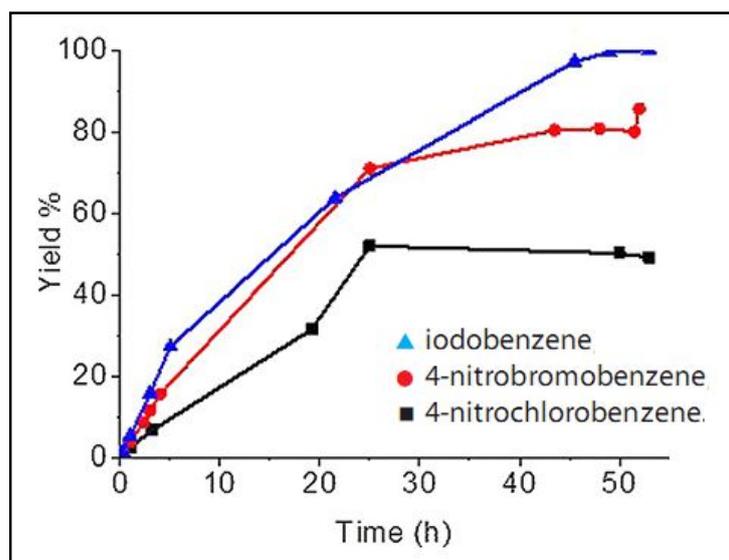


Figure III.52 : Etude cinétique pour le couplage du thiophénol avec des halogénures d'aryle substitués

En effet, la vitesse initiale de la réaction et la conversion finale dépendent du substrat et suivent l'ordre 4-nitrochlorobenzène <4-nitrobromobenzène ou 2-nitrobromobenzène <iodobenzène (Figure III.52).

Bien que, la vitesse initiale est fonction de la nature et de la force de la liaison C-X, on a observé que le rendement final suit également l'ordre de la vitesse initiale. Il est intéressant de noter que la conversion du 4-nitrobromobenzène et 4-nitrochlorobenzène s'arrête après 25 h (Figure III.52). Ceci peut être attribué à la désactivation du catalyseur.

➤ Test d'empoisonnement avec NaX

Pour vérifier cette possibilité et pour comprendre l'origine de la désactivation possible, la réaction du thiophénol et de l'iodobenzène a été choisie comme modèle et 0,1 équivalent de NaX (X: I, Br et Cl) a été ajouté comme poison.

Les résultats de l'influence de NaX sur l'activité catalytique du Cu-chitosane sont représentés sur la Figure III.53.

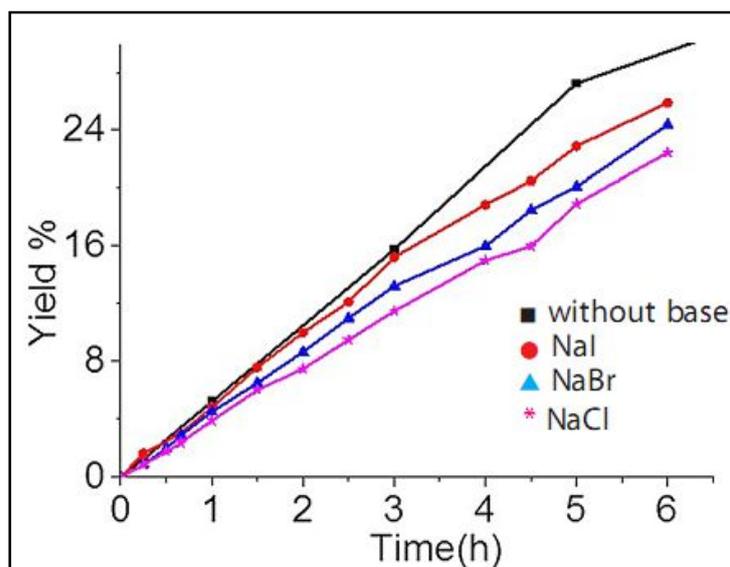


Figure III.53 : Influence de l'absence ou de la présence de NaX sur l'activité catalytique

D'après ces résultats, on observe que la vitesse initiale de la réaction et le rendement du produit à 6 h diminuent progressivement dans l'ordre X = I > Br > Cl. Ces données cinétiques supportent le rôle de l'halogénure en tant que poison de catalyseur et l'effet d'empoisonnement augmente avec la force de l'interaction Cu-X.

Selon ces données, les chlorures d'aryle ne sont pas seulement les moins réactifs en raison de la résistance de la liaison C-Cl. Mais aussi le chlorure formé comme sous-produit présente un fort effet inhibiteur attribué à sa forte liaison Cu-Cl par rapport à l'autre halogénure d'acyle.

Cet effet d'empoisonnement est responsable de la désactivation du catalyseur au sein de la réaction, ce qui arrête la réaction avant d'atteindre la concentration d'équilibre.

➤ **Influence des halogénures sur les nanoparticules de cuivre**

Un autre effet possible de l'interaction des halogénures avec les NP de cuivre consiste à augmenter la lixiviation de Cu du solide à la solution. Pour vérifier cette possibilité, une série d'expériences dans lesquelles le Cu-chitosane a été chauffé à la température de réaction dans le toluène contenant des quantités croissantes de $(\text{Bu})_4\text{NCl}$ a été effectuée. Ce dernier a été choisi pour surmonter les problèmes de solubilité du NaCl et d'autres chlorures inorganiques dans le toluène.

Après 6 h de réaction, le catalyseur solide a été filtré et la solution de toluène limpide a été analysée pour sa teneur en Cu. Les résultats sont présentés dans le tableau III.10.

Tableau III.10: Influence des halogénures sur les NP de cuivre

Cl-Conc (ppm)	Quantité initiale de Cu (mg)	Quantité de Cu lessivée (μg)	% de cuivre lessivée
0	0.7	0	0
0.25	0.7	1.1	0.15
1.25	0.7	3.4	0.48

Les résultats montrent clairement que la teneur en cuivre dans le toluène augmente avec la concentration de Cl. En conséquence, on peut également s'attendre à ce que l'une des principales raisons de la lixiviation du Cu dans la présente réaction de couplage C-S pourrait être la complexation de Cu avec X qui peut faciliter la dissolution et la lixiviation de Cu. Cet effet devrait être particulièrement important dans le cas de Cl pour lequel les interactions avec Cu sont plus fortes.

➤ **Diversification de la réaction**

La méthodologie ainsi mise au point (Cu-chitosane (2mol%), NEt_3 (6equiv), toluène, 130°C) a été étendue à divers substrats. Les résultats sont présentés dans le tableau III.11.

Tableau III.11 : Résultats du couplage C-S catalysé par Cu-chitosane

Entrée	Substrats X-p-C ₆ H ₄ -Y	R ^{dt} (%)
1	X=I; Y=H	96 ^a , 92 ^b
2	X=Br; Y=H	0
3	X=I; Y=NO ₂	99 ^a , 88 ^b
4	X=Br; Y=NO ₂	84 ^a ; 77 ^b
5	X=Cl; Y=NO ₂	46 ^a ; 40 ^b (isolated38)
6	X=I; Y=F	86 ^b
7	X=I; Y=COCH ₃	87 ^b
8	X=I; Y=OCH ₃	44 ^b

^a Déterminé par GC en utilisant le dodécane comme standard interne. ^b Déterminé par spectroscopie HNMR du mélange réactionnel en utilisant du p-diméthoxybenzène comme étalon interne

De façon satisfaisante, de très bons rendements sont obtenus (86-96%) pour les iodures d'aryle. Malgré que le bromure de phénylène donne pas le produit de couplage C-S, les halogénures d'aryle nitro-substitués rendent le sulfure de diphenyle p-nitro dans divers rendements, qui dépend de l'halogénure, comme commenté précédemment.

Conclusion

On peut conclure que ces microsphères hybrides se sont révélées actives et sélectives pour différents couplage tel que les réactions de Sonogashira et de C-S arylation. En effet, de très bonnes activités sont obtenues pour l'ensemble des catalyseurs. Elles sont facilement régénérables du milieu réactionnel sans utilisation de filtres ou séparation par centrifugation et peuvent être recyclés plusieurs fois sans perte de leur activité catalytique.

Partie III : Références du chapitre II

- [1] W.S.W. Ngah, S. Ab Ghani, A. Kamari, Adsorption behaviour of Fe (II) and Fe (III) ions in aqueous solution on chitosan and cross-linked chitosan beads, *Bioresour. Technol.* 96 (2005) 443–450.
- [2] S. El Hankari, A. El Kadib, A. Finiels, A. Bouhaouss, J.J.E. Moreau, C.M. Crudden, D. Brunel, P. Hesemann, SBA-15-Type Organosilica with 4-Mercapto-N, N-bis-(3-Si-propyl) butanamide for Palladium Scavenging and Cross-Coupling Catalysis, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 8984–8994.
- [3] M. Ruiz, A.M. Sastre, E. Guibal, Palladium sorption on glutaraldehyde-crosslinked chitosan, *React. Funct. Polym.* 45 (2000) 155–173.
- [4] C.M. Crudden, M. Sateesh, R. Lewis, Mercaptopropyl-modified mesoporous silica: A remarkable support for the preparation of a reusable, heterogeneous palladium catalyst for coupling reactions, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 10045–10050.
- [5] K. McEleney, C.M. Crudden, J.H. Horton, X-ray Photoelectron Spectroscopy and the Auger Parameter As Tools for Characterization of Silica-Supported Pd Catalysts for the Suzuki–Miyaura Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 1901–1907.
- [6] A.S. Roy, J. Mondal, B. Banerjee, P. Mondal, A. Bhaumik, S.M. Islam, Pd-grafted porous metal–organic framework material as an efficient and reusable heterogeneous catalyst for C–C coupling reactions in water, *Appl. Catal. A Gen.* 469 (2014) 320–327.
- [7] A. El Kadib, K. Molvinger, T. Cacciaguerra, M. Bousmina, D. Brunel, Chitosan templated synthesis of porous metal oxide microspheres with filamentary nanostructures, *Microporous Mesoporous Mater.* 142 (2011) 301–307.
- [8] D. Kühbeck, G. Saidulu, K.R. Reddy, D.D. Díaz, Critical assessment of the efficiency of chitosan biohydrogel beads as recyclable and heterogeneous organocatalyst for C–C bond formation, *Green Chem.* 14 (2012) 378–392.
- [9] A. Khalafi-Nezhad, S. Mohammadi, Chitosan supported ionic liquid: a recyclable wet and dry catalyst for the direct conversion of aldehydes into nitriles and amides under mild conditions, *RSC Adv.* 4 (2014) 13782–13787.
- [10] C.E. Garrett, K. Prasad, The art of meeting palladium specifications in active pharmaceutical ingredients produced by Pd-catalyzed reactions, *Adv. Synth. Catal.* 346 (2004) 889–900.
- [11] A. El Kadib, K. McEleney, T. Seki, T.K. Wood, C.M. Crudden, Cross-Coupling in the Preparation of Pharmaceutically Relevant Substrates using Palladium Supported on Functionalized Mesoporous Silicas, *ChemCatChem.* 3 (2011) 1281–1285.

- [12] K.J. Carroll, J.U. Reveles, M.D. Shultz, S.N. Khanna, E.E. Carpenter, Preparation of elemental Cu and Ni nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 2656–2664.
- [13] B.K. Park, S. Jeong, D. Kim, J. Moon, S. Lim, J.S. Kim, Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method, *J. Colloid Interface Sci.* 311 (2007) 417–424.
- [14] A. Primo, F. Quignard, Chitosan as efficient porous support for dispersion of highly active gold nanoparticles: design of hybrid catalyst for carbon–carbon bond formation, *Chem. Commun.* 46 (2010) 5593–5595.
- [15] R. Valentin, K. Molvinger, F. Quignard, D. Brunel, Supercritical CO₂ dried chitosan: an efficient intrinsic heterogeneous catalyst in fine chemistry, *New J. Chem.* 27 (2003) 1690–1692.
- [16] A. El Kadib, A. Primo, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, Nanosized vanadium, tungsten and molybdenum oxide clusters grown in porous chitosan microspheres as promising hybrid materials for selective alcohol oxidation, *Chem. Eur. J.* 17 (2011) 7940–7946.
- [17] A. El Kadib, K. Molvinger, M. Bousmina, D. Brunel, Decoration of chitosan microspheres with inorganic oxide clusters: Rational design of hierarchically porous, stable and cooperative acid–base nanoreactors, *J. Catal.* 273 (2010) 147–155.
- [18] A. Aqil, A. El Kadib, M. Aqil, M. Bousmina, A. Elidrissi, C. Detrembleur, C. Jérôme, Nitroaldol condensation catalyzed by topologically modulable cooperative acid–base chitosan–TiO₂ hybrid materials, *RSC Adv.* 4 (2014) 33160–33163.
- [19] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, A.J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, Microfibrous chitosan–sepiolite nanocomposites, *Chem. Mater.* 18 (2006) 1602–1610.
- [20] A. El Kadib, Chitosan as a sustainable organocatalyst: a concise overview, *ChemSusChem.* 8 (2015) 217–244.

Troisième Partie: Résultats et discussions

Chapitre III :

Nanoparticules du cuivre supportées sur le graphène comme catalyseurs pour la formation de liaison carbone-hétéroatome

Introduction

l'immobilisation des nanoparticules métalliques sur un support de surface spécifique appropriée est une stratégie générale pour développer des catalyseurs hétérogènes réutilisables [1]. La plupart des études sur les nanoparticules métalliques supportées ont utilisé des oxydes métalliques, amorphes ou poreux pour déposer les espèces de métaux actifs [2,3]. Outre les oxydes métalliques, les carbones actifs ont été parmi les solides préférés pour développer des catalyseurs hétérogènes basés sur des NP métalliques supportés [3–5]. On a fréquemment signalé que les nanoparticules métalliques supportées sur le graphène(G) présentent une activité catalytique supérieure à leurs analogues supportées sur d'autres supports de carbone ou même d'oxydes métalliques [6,7].

Le graphène offre en tant que support plusieurs avantages, y compris une grande surface spécifique et une forte interaction grâce au chevauchement des orbitales π du graphène avec les orbitales d des métaux à l'interface [7,8]. En outre, le graphène a une capacité d'adsorption élevée qui peut être utile pour apporter des substrats et des réactifs à proximité immédiate des nanoparticules métalliques actives [9,10]. L'équipe du professeur Garcia a récemment rapporté une méthodologie efficace pour la synthèse de feuillets de graphène provenant des déchets de biomasse [12]. Le traitement par pyrolyse d'une série de biopolymères, y compris l'alginate, le chitosane et le carragénane, permet d'accéder au graphène ou aux graphène dopés avec l'azote, le bore ou le soufre. Ces matériaux ont été utilisés avec succès comme catalyseurs non-métalliques dans une variété de transformations organiques [11,12].

Nous décrivons d'abord la procédure de préparation des nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène et les différentes caractérisations disponibles pour comprendre les propriétés de ces matériaux. La deuxième étape est consacrée à l'évaluation de l'activité catalytique du Cu/G pour différentes réactions tel que le couplage A_3 , C-O et C-N.

I Préparation de nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène

I.1 Immobilisation de nanoparticules isotrope de cuivre sur le graphène (Cu/G)

Le schéma III.4 illustre la procédure de préparation suivie pour obtenir Cu/G.

D'abord, le support graphitique a été obtenu par pyrolyse à 1000°C dans une atmosphère inerte d'alginate naturel. Le carbone qui en résulte est ensuite exfolier par sonication dans l'eau pour récupérer des feuillets minces, comme a été démontré précédemment [12]. Les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées par la méthode de réduction connue sous le nom de « procédé polyol » à partir du nitrate de cuivre comme précurseur qui subit une réduction en présence d'un excès d'éthylène glycol à 150 °C. Dans ces conditions, la solution bleue initiale devient rouge, ce qui indique visuellement la formation réussie de nanoparticules. Ensuite, la quantité requise de graphène a été ajoutée à la solution colloïdale et le mélange a été agité pour favoriser l'adsorption de nanoparticules de cuivre. Le catalyseur Cu/G a été récupéré de la phase liquide par centrifugation et lavé copieusement avec de l'eau distillée. L'échantillon a finalement été séché à 100°C. De manière analogue, d'autres catalyseurs dans lesquels le cuivre a été supporté sur différents matériaux carbone tels que le G, le charbon actif (AC), les nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT) et les nanoparticules de diamant (D NP) ou bien les oxydes métalliques inorganiques (Al_2O_3 , TiO_2 , MgO , CeO_2) ont été également préparés.

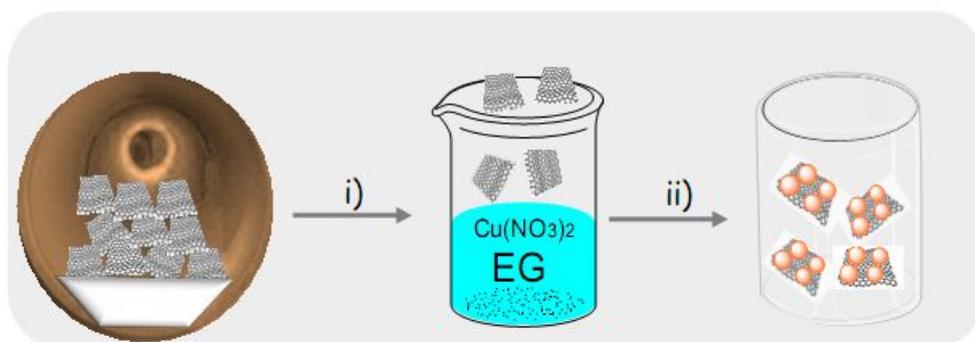


Schéma III.4 : Procédure de préparation de Cu / G. i) Réduction chimique de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ par éthylène glycol (EG); ii) l'adsorption des NP de Cu sur le G préformé en suspension dans l'éthylène glycol.

I.2 Nanoparticules orientées sur des surfaces de graphène

L'équipe du professeur Garcia a récemment rapporté une méthodologie efficace pour la synthèse des nanoparticules d'orientation 1.1.1 supporte sur le graphene (Cu/fl-G) [13]. Dans ce mode opératoire, les nanoplaquettes de cuivre et de graphène sont formés simultanément à partir d'un sel de cuivre Cu^{2+} adsorbé sur un biopolymère naturel. Le matériau qui en résulte est soumis à la pyrolyse sous atmosphère inerte à 900°C (schéma III.5).

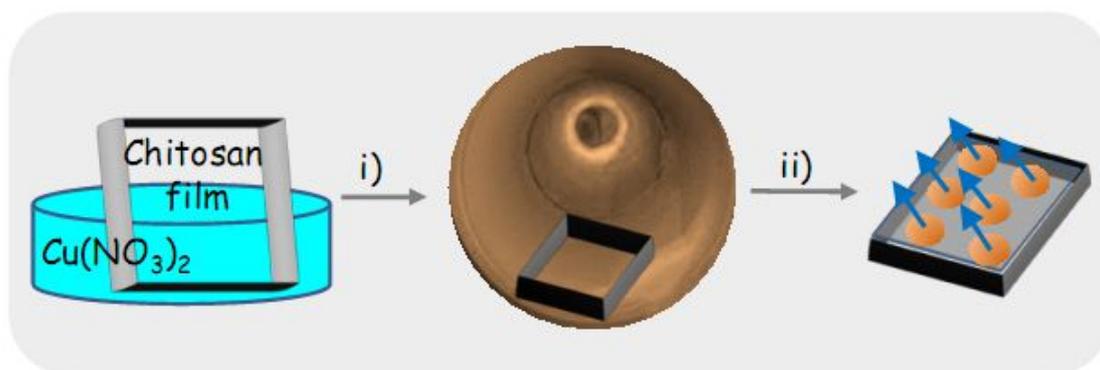


Schéma III.5 : Illustration illustrée de la procédure de préparation de 1.1.1 Nano plaquettes de cuivres orientées sur des facettes sur un revêtement de couche de couche de quartz. i) Adsorption de Cu (NO₃)₂ sur un film de chitosane nanométrique sur quartz; ii) pyrolyse sous atmosphère Ar dans un four électrique à 900 °C.

I.3 Nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène dopé

Il a été décrit que la pyrolyse de certains biopolymères naturels sous atmosphère inerte forme un réseau de carbone graphitique turbostratiques. Selon les hétéroatomes initialement présents dans le squelette du bio-polymère ou introduits dans milieu réactionnel, ces matériaux conduisent après exfoliation au graphène non dopé ou au graphène dopé [14,15]. Dans notre cas, le graphène non dopé a été obtenu par pyrolyse de l'alginate, le N -Dopé G [(N) G] est obtenu par pyrolyse de chitosane et le G [(B) G] dopé B et (B, N) G sont obtenus respectivement par pyrolyse d'alginate et chitosane modifiés avec l'acide borique. Le tableau III.12 énumère les supports utilisés dans la présente étude, leurs précurseurs et les conditions de préparation ainsi que les principales propriétés analytiques des G résultants.

Tableau III.12 : les différents supports pour immobiliser les nanoparticules de cuivre

supports	précurseur	wt% de cuivre
G	Alginate	2.6
(N)G	Chitosane	2.6
(N,B)G	Chitosane	2.6
(B)G	Alginate	2.6
G	Alginate	1.6
(chitosane)G	Alginate	2.9
(NH ₂)G	Graphite	1.2

L'utilisation de ces graphènes dopés pourrait permettre de déterminer l'influence des éléments dopants sur l'activité catalytique et la stabilité du support G.

La liste des supports de G comprend également trois solides de graphène aminés préparés par traitement de l'oxyde de graphène (GO). Ils sont obtenus à partir de l'oxydation Hummers du graphite et l'exfoliation de l'oxyde de graphite avec des solutions aqueuses d'ammoniac à trois concentrations différentes. Le but de la préparation des graphènes aminés est d'augmenter l'interaction entre les nanoparticules de cuivre et le graphène. Une stratégie analogue pour augmenter l'interaction entre les nanoparticules de cuivre et les graphène G a également été testée, en ajoutant le chitosane pour servir d'interface entre le graphène et les nanoparticules.

II Caractérisations des catalyseurs de cuivre supportés sur le graphène

II.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Raman

La présence de cuivre cristallin à la surface du graphène nous a été confirmée par DRX. On observe les pics de diffraction attendus pour Cu à 2θ d'angles de 40, 50 et 74° correspondant à (111), (200) et (220) facettes de Cu métal. D'autre part, la spectroscopie Raman a permis d'enregistrer les pics caractéristiques 2D, G et D attendus pour le graphène (G) apparaissant respectivement à 2850, 1620 et 1360 cm^{-1} . L'intensité relative de G par rapport au pic D (I_D / I_G) était comprise entre 1,3 et 1,1 ce qui indique la présence de certains défauts sur la feuille du graphène en raison des groupes fonctionnels oxygénés(Figure III.54)[16].

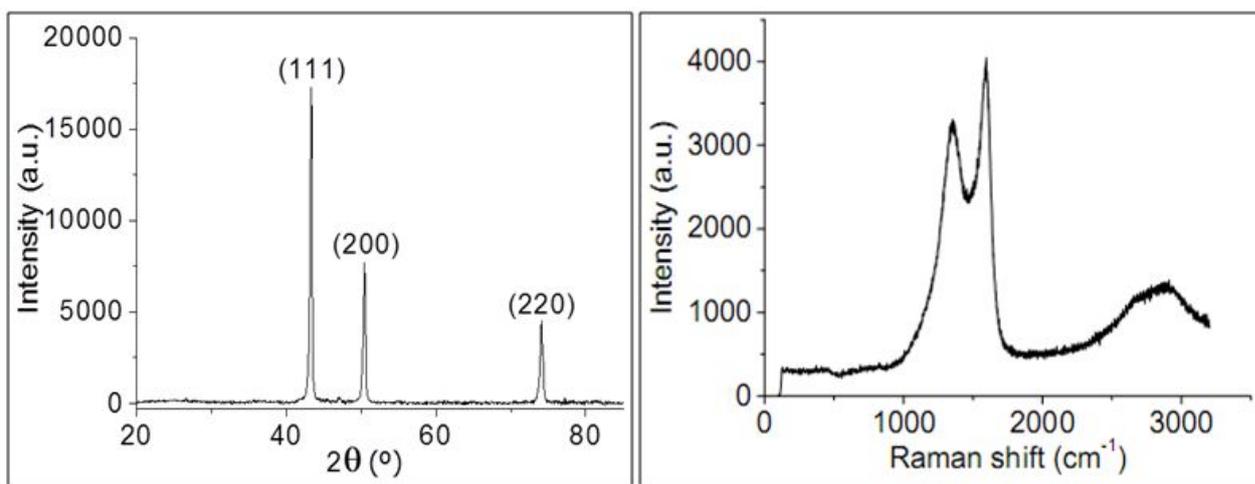


Figure III.45 : À gauche: modèle XRD de Cu / G montrant les pics caractéristiques attendus pour les NP Cu cubiques fcc. À droite: Spectre Raman de G Cu / G montrant les bandes caractéristiques de G

II.2 Analyse par microscopie électronique à transmission (MET)

La morphologie de la couche de Cu/G et la présence de nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène G ont été observées par MET. La figure III.55 présente les images MET sélectionnées des échantillons Cu/G ainsi que l'histogramme correspondant à la distribution de NP Cu.

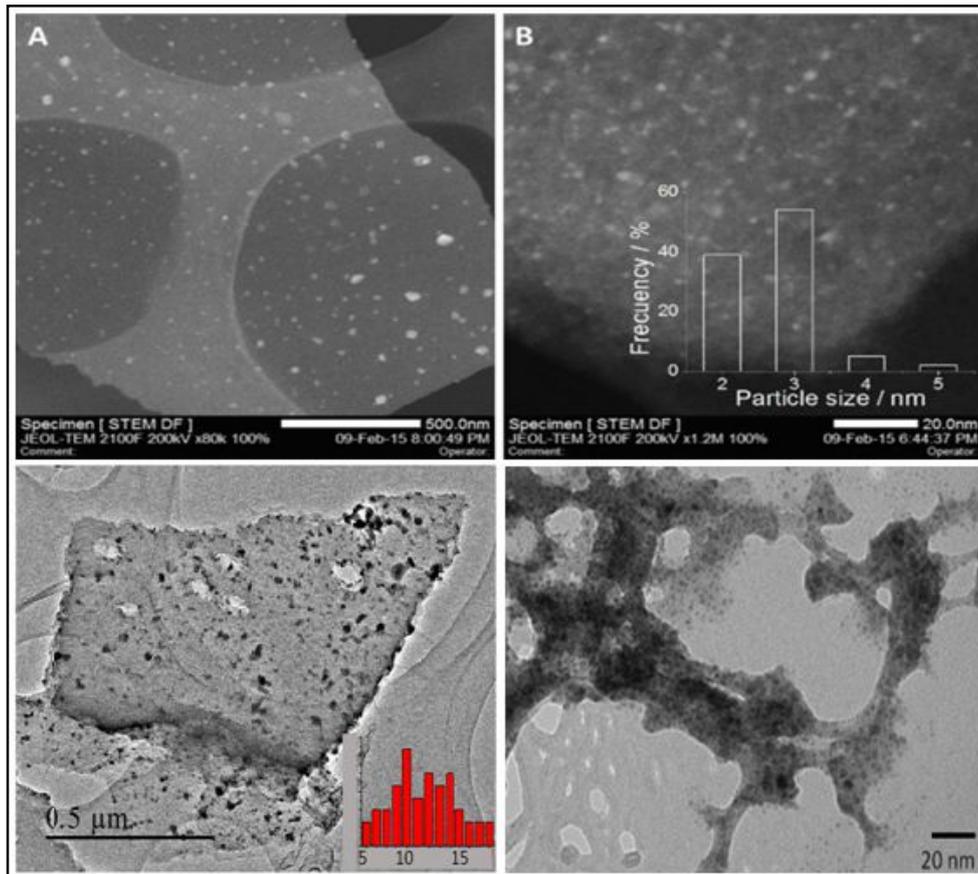


Figure III.55: Images MET de Cu/G et un histogramme avec la distribution statistique des dimensions de nanoparticules de cuivre.

II.3 Analyse par spectroscopie à photoélectrons aux rayons (XPS)

La présence de Cu et O dans Cu/G a été également confirmée par spectroscopie XPS. La figure III.56 montre les pics à hauts résolution Cu2p et C1s ainsi que la meilleure déconvolution de leurs composants individuels selon la littérature. Comme on peut le voir sur cette figure III.56, le Cu2p a deux composantes de contribution atomique relative de 0,65 et 0,6% correspondant respectivement au Cu (I) et Cu (II). D'autre part, C1s montre une contribution majeure de Csp² graphique (73%) accompagnée de 5,8% de Csp³ présentant des défauts dans la feuille G.

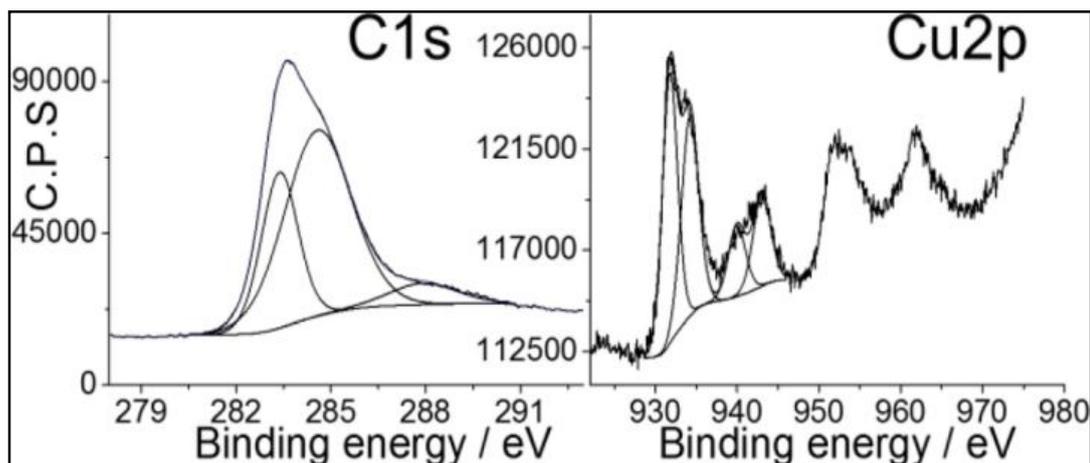


Figure III.56 : XPS enregistrés pour Cu /G

II.4 Étude texturale de différents catalyseurs

Le tableau III.13 contient des données analytiques de ces catalyseurs de Cu supportés. Le Cu/G a été caractérisé par des techniques analytiques, spectroscopiques et d'imagerie.

Tableau III.13 : Paramètres texturaux des catalyseurs de Cu supportés

Catalyseurs	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Taille des particules (nm)	Quantite de cuivre (wt%)
(N)G	1500	35	1.6
Active carbone	1140	6	1
SWCNTs	20	-	0.7
DNPs	250	8	0.5
Al_2O_3	70	20	1.6
TiO ₂	60	25	1.7
MgO	80	4	1.85
CeO ₂	180	5	1.8

II.5 Caractérisations des nanoparticules orientées sur des surfaces de graphène

Dans ces conditions, le chitosane est transformé en un film de couches de G sur le substrat de quartz, en fonction de l'épaisseur du précurseur de film de chitosane, tandis que Cu^{2+} subit une réduction carbochimique des nano-plaquettes de cuivre métalliques. En outre, on a observé que la morphologie préférentielle des particules de cuivre soutenues était comme des plaquettes minces d'environ 3 à 4 nm d'épaisseur et des dimensions latérales de 20 à 40 nm tel que déterminé par les mesures AFM.

Une étude détaillée par MET combinée à la diffraction d'électrons de zone sélectionnée a permis de déterminer que les nanoplaquettes de cuivre présentent une orientation préférentielle 1.1.1.

La figure III.57 présente certaines données de caractérisation des films Cu/ fl-G utilisés dans la présente étude. La teneur en Cu de Cu/fl-G a été déterminée par analyse ICP / OES de Cu après dissolution dans HCl concentré / acide nitrique et était de $0,609 \mu\text{g} / \text{cm}^2$. Des plaques de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ ont été utilisées comme catalyseurs.

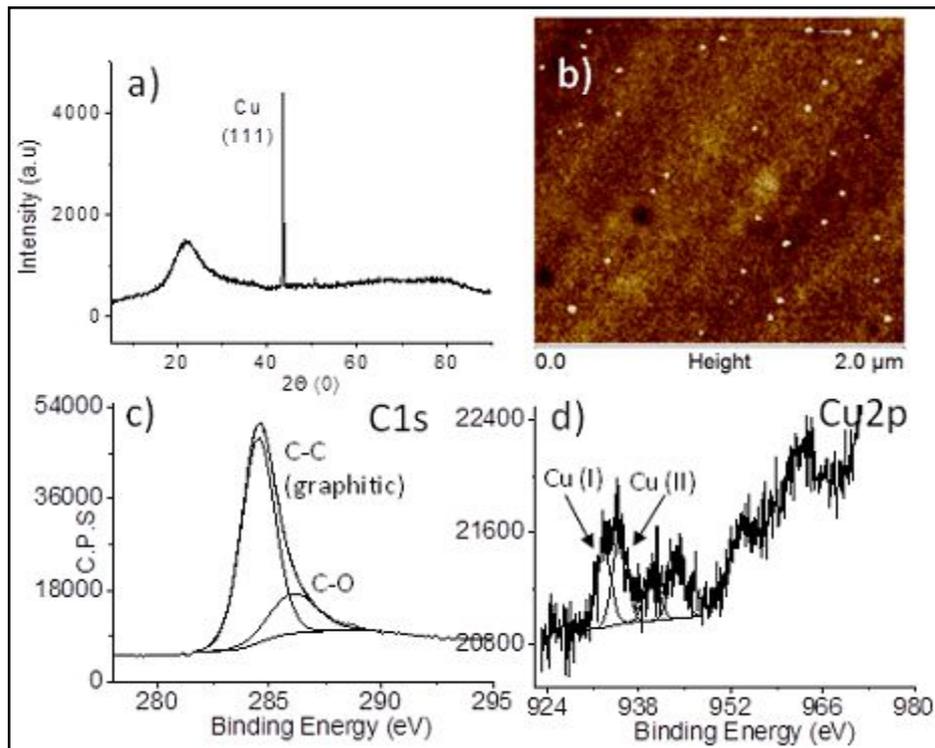


Figure III.57 : Résumé des données de caractérisation pour Cu / fl G. a) DRX montrant la présence exclusive de pic 1.1.1 de Cu à 44° . La bande large à 25° est due à G. b) la gamme FESEM de Cu / fl G. c) et d) C1s et Cu2p XPS pics de Cu/fl-G

III Application du couplage-A3

III.1 Le couplage A₃ du benzaldéhyde

Pour commencer l'étude de cette réaction, l'influence du solvant, l'effet de la température et la quantité du catalyseur Cu/G ont été tout d'abord envisagées. Nous avons choisi le couplage à trois composants entre le phénylacétylène, le benzaldéhyde et la pyrrolidine à 100°C dans différents solvants (schéma III.6).

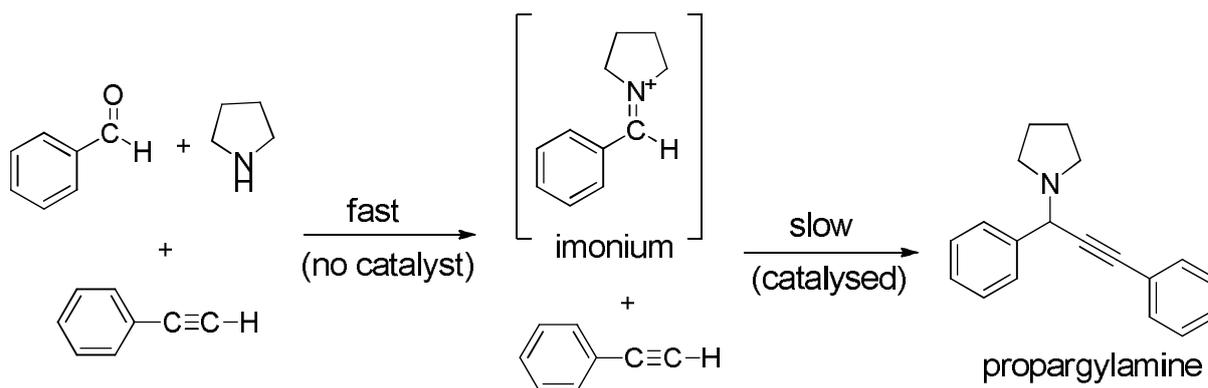


Schéma III.6 : Couplage A₃ par l'intermédiaire de l'ion iminium et formation finale de propargylamine.

Il faut remarquer que le benzaldéhyde et la pyrrolidine réagissent rapidement au stade initial du couplage A₃ comme révélé par GC. Ceci est dû à la formation du cation iminium qui subit une attaque nucléophile par le phénylacétylène interagissant avec le catalyseur métallique. Malheureusement, l'intermédiaire de l'iminium ne peut pas être détecté par GC. Par conséquent, ce qui est observé dans cette technique analytique est la disparition du benzaldéhyde et de la pyrrolidine à des temps de réactions courtes et ensuite la disparition progressive du phénylacétylène accompagnée de l'augmentation concomitante de la concentration de propargylamine.

III.2 Optimisation des conditions réactionnelles

➤ Influence du solvant

Le solvant a un effet très important sur la réaction (figure III.58). Le DMSO, le dichlorométhane et l'éthanol sont des solvants moins appropriés pour cette réaction de couplage et le produit désiré est obtenu avec des rendements très faibles à 100°C, même après 50 h de réactions. Des rendements modérés sont obtenus dans le dioxane, le THF et l'acétonitrile. Il est intéressant de noter que la réaction de couplage A₃, effectuée sans catalyseur, n'a pas permis l'obtention de propargylamine (figure III.58).

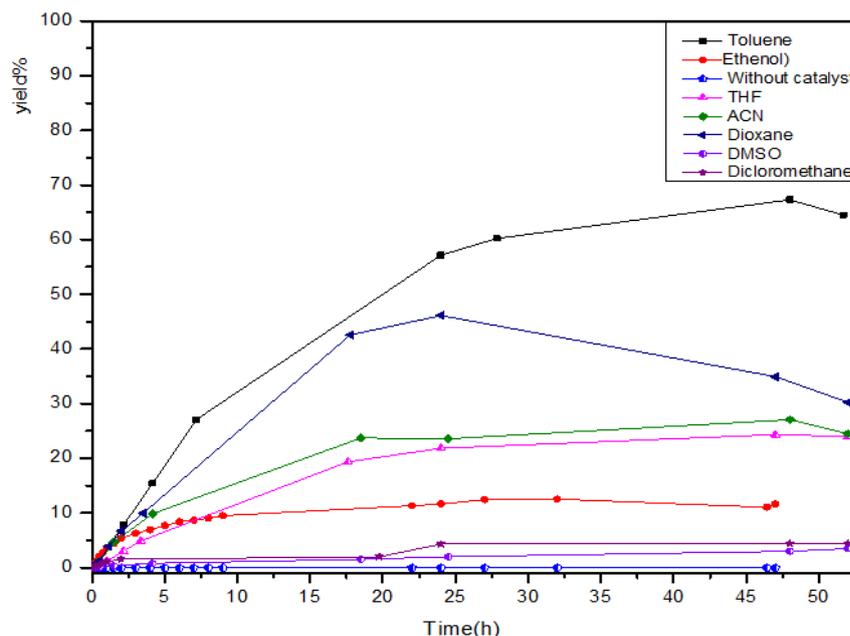


Figure III.58 : Influence du solvant sur les parcelles à rendement temporel pour la réaction du benzaldéhyde, de la pyrrolidine et du phénylacétylène catalysé par Cu / G

L'utilisation du toluène comme solvant a permis d'obtenir le composé désiré avec un rendement de 60 %. Afin d'obtenir un rendement plus élevé, les conditions initiales ont été modifiées en utilisant un rapport molaire de cuivre au phénylacétylène supérieur à 1% molaire.

➤ Etude de l'influence de la teneur de Cuivre

Nous constatons que le rendement de réaction augmente avec l'augmentation de la teneur en cuivre de 60% jusqu'à 80%. L'échec à atteindre des rendements de produits plus élevés, même si la proportion résiduelle correspondante de phénylacétylène reste, pourrait être dû à l'épuisement du benzaldéhyde et de la pyrrolidine en raison de l'apparition de réactions secondaires ou bien la désactivation du catalyseur.

Pour aborder l'origine de la formation de produit incomplète, une expérience supplémentaire avec des quantités équimolaires des trois réactifs a été effectuée. Essentiellement, le même profil temporel et le rendement final ont été observés en utilisant des quantités équimolaires. Ceci indique que ce n'est pas l'appauvrissement du benzaldéhyde et de la pyrrolidine qui est le motif le plus probable pour la conversion incomplète du phénylacétylène.

Dans des expériences complémentaires, nous avons suivi l'évolution cinétique de deux réactions dans lesquelles, dans l'une d'elles, une quantité supplémentaire de catalyseur a été ajoutée à de longs temps de réaction lorsque le rendement en propargylamine avait atteint un plateau (figure III.59).

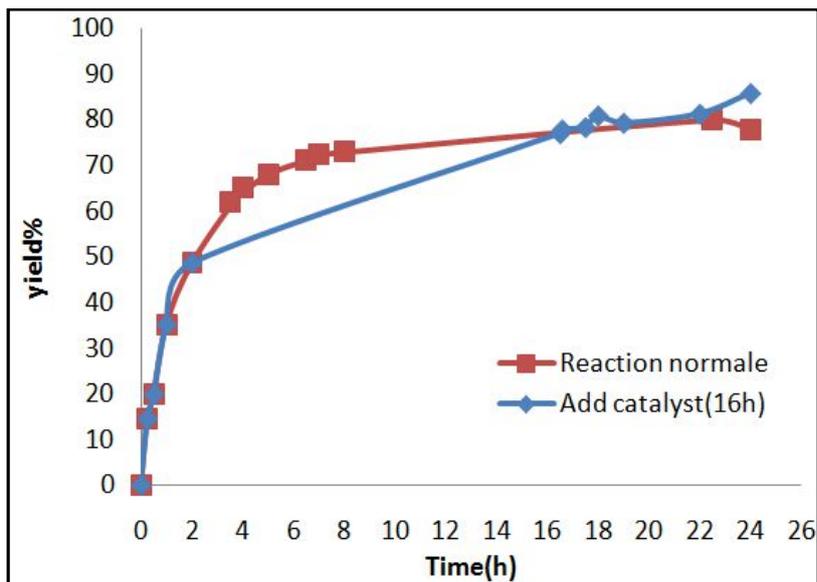


Figure III.59 : Effet d'ajout un catalyseur frais au cours de la réaction

On a observé que lors de l'addition d'une quantité supplémentaire de catalyseur lorsque le rendement en propargylamine était stationnaire, le rendement en propargylamine augmentait de 70 à 85%. Cette expérience montre de manière définitive que la désactivation du catalyseur est la raison principale de la conversion incomplète du phénylacétylène.

Afin de comprendre l'origine de la désactivation possible, des études catalytiques supplémentaires ont été réalisées dans le but de proposer deux quantités différentes de propargylamine au moment de la réaction initiale. Les résultats de l'influence de propargylamine sur l'activité catalytique du Cu/G sont représentés sur la figure III.60. On observe que la vitesse initiale de réaction ainsi que le rendement final ont diminué avec la quantité de propargylamine ajoutée au début de la réaction. Ces études cinétiques soutiennent fermement que le catalyseur subit un empoisonnement par le produit de réaction. Très probablement, la propargylamine est en concurrence avec des réactifs pour l'adsorption sur les sites actifs de Cu, rendant difficile l'adsorption du réactif sur ces sites.

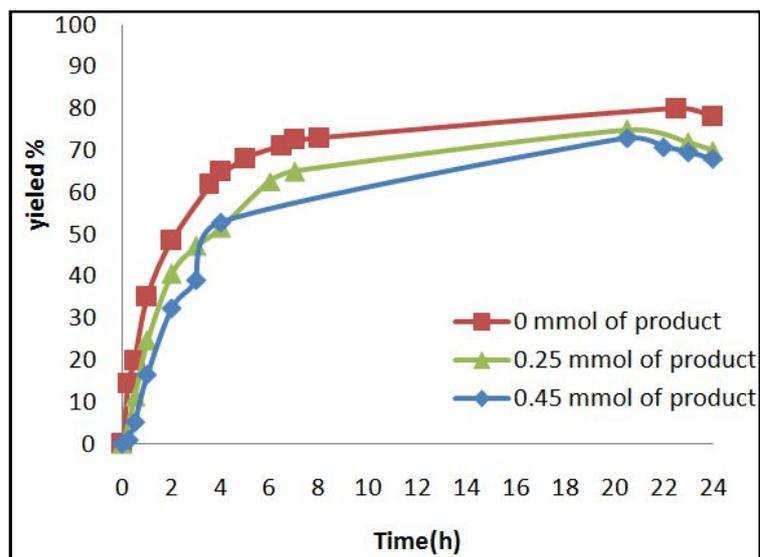


Figure III.60 : Influence de la concentration de propargylamine sur l'évolution cinétique du couplage A_3 catalysé par Cu / G.

III.3 Influence du dopage graphène sur la réaction

Nous nous sommes ensuite intéressés à déterminer l'influence possible du dopage G sur l'activité catalytique. Dans des études antérieures, il a été constaté que la présence d'éléments de dopage peut exercer une forte influence sur l'activité catalytique des MNP pris en charge [7,17–19].

Dans le cas présent, une série de Cu NPs supportés sur G, (B) G, (N) G et (B, N) G ont été préparés (tableau III.12). Les études cinétiques de différents catalyseurs sont présentées à la figure III.61, dans laquelle l'activité de G en absence de Cu a également été incluse comme témoin.

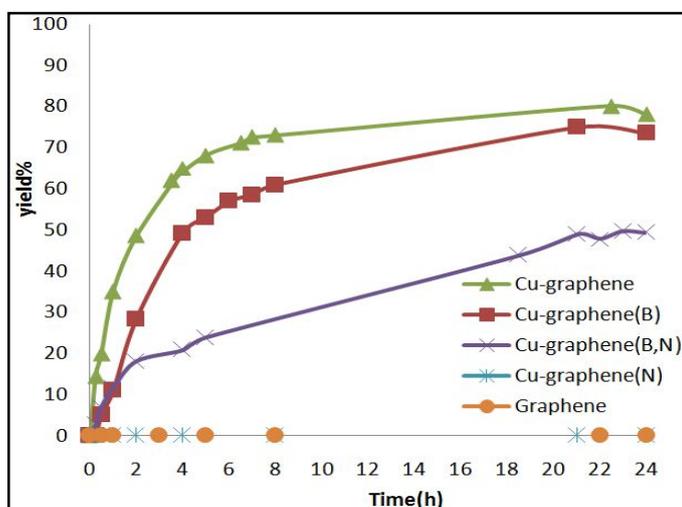


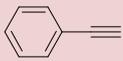
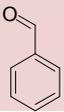
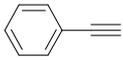
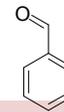
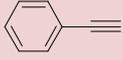
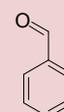
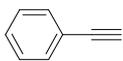
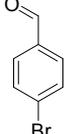
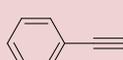
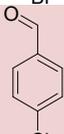
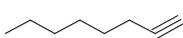
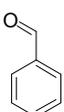
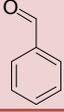
Figure III.61 : Influence du dopage sur les parcelles de rendement temporel du couplage A_3 catalysé par Cu / G

D'après les résultats, on constate que l'utilisation de G dopé diminue l'activité catalytique du catalyseur de Cu. Ainsi, le catalyseur Cu / (N) G provoque une inactivation totale du solide car le graphène était également inactif en l'absence de Cu. Cela contraste avec le comportement des CNT, dans lequel il a été rapporté que les NP de Cu soutenus sur les CNT N-dopés sont un catalyseur approprié pour le couplage A_3 [20]. À l'autre extrême, B est l'élément qui exerce une influence moins négative. L'activité catalytique de Cu / (B) G étant similaire, mais inférieure, à celle de Cu / G. Ces résultats peuvent être rationalisés en supposant que les éléments dopants sur G établissent une interaction avec les nanoparticules de cuivre nourris qui entraînent une diminution de l'activité catalytique des MNP.

III.4 Généralisation du couplage- A_3

Après avoir optimisé le rapport catalyseur, solvant et % molaire en Cu/substrat, on a évalué avec succès à diverses combinaisons d'alcynes, d'aldéhydes et des amines. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Synthèse des différents propalgyamines par du couplage A_3

Entrées	Alcyne	aldéhyde	Amine	Rdt(%)
1				76 (65)
2				96 (84)
3				42 (31)
4				63 (53)
5				40 (35)
6				46 (38)
7				89 (81)

Comme on peut le voir dans ce tableau, il semble que la réaction à trois composants est très sensible aux propriétés électroniques de l'aldéhyde. En effet, la substitution de benzaldéhyde, en position para, avec un bromo ou un chloro a fait baisser le rendement en propalgyamine à 53% et à 35% respectivement (tableau III.14, entrées 4-5).

De même, la variation du composant alcyne est également examinée dans les mêmes conditions que précédemment. Le propalgyamine est obtenu avec du rendement supérieur lorsque l'alcyne aromatique portant, en position para, le groupe methoxy (tableau III.14, entrée 7). Par contre l'emploi d'un alcyne linéaire n'a produit le propalgyamine qu'en faible quantité (tableau III.14, entrée 6).

La réaction est généralement réalisée avec les amines secondaires, aboutissant aux propalgyamines correspondantes avec de bons rendements. En effet, des rendements similaires ou supérieurs à ceux du modèle de phénylacétylène, de benzaldéhyde et de couplage de pyrrolidine ont été obtenus pour la pipéridine comme amine. En revanche, l'utilisation de la morpholine conduit à une diminution substantielle du rendement du produit (tableau III.14, entrée 3). Nous considérons la possibilité que la morpholine favorise la désactivation du catalyseur en raison de sa basicité. Alors, on a effectué des expériences supplémentaires en ajoutant deux fois de catalyseur, mais le même rendement final a été obtenu.

III.5 Amélioration de l'activité catalytique du Cu/G dans le couplage-A₃

D'après les expériences précédentes, on a remarqué que le catalyseur Cu / G est désactivé avant que la conversion totale du phénylacétylène ne soit obtenue. Dans une tentative d'amélioration de l'activité catalytique, on a préparé une deuxième génération de catalyseur Cu / G préparé également par réduction du polyol de la réduction de Cu^{2+} , mais en évitant la présence d'eau. En effet, la formation de nanoparticules de Cu a été réalisée avant l'addition de G comme support (Schéma III.4).

➤ Effet du protocole de préparation du catalyseur Cu/G

La principale différence entre les deux méthodes pour la préparation de Cu / G est l'absence totale de H_2O . Cette nouvelle méthode permet d'atteindre une température plus élevée dans la réduction de Cu^{2+} et cela pourrait conduire à une réduction complète de Cu. De plus, G n'était pas présent dans l'étape de réduction Cu^{2+} . Visuellement, la réduction de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ avec de l'éthylène glycol à 150°C entraîne une solution rouge intense avant de supporter les nanoparticules de Cu sur le graphène.

La figure III.62 fournit une comparaison des performances des deux générations de Cu / G selon la procédure de préparation.

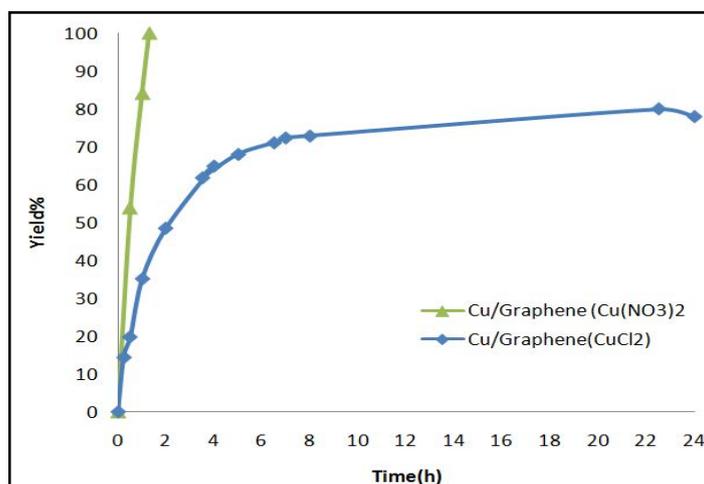


Figure III.62 : Influence du protocole de préparation dans l'activité catalytique de Cu / G pour le couplage A_3

Comme on peut le voir sur la figure III.62, en utilisant le catalyseur Cu / G le plus actif, le rendement en propargylamine atteint 100% en moins de 2 h. Nous avons proposé que la raison principale de cette activité catalytique améliorée soit une réduction de Cu^{2+} plus efficace dans Cu (0) en conséquence de l'absence d'eau dans l'étape de réduction des polyols. Lorsque l'eau est présente dans la réduction, deux effets négatifs favorisant la réduction de Cu^{2+} , à savoir une réduction de la température de réduction et une oxydation du Cu éventuelle, pourraient fonctionner. En fait, une couleur rouge faiblement intense a été observée lorsque le $CuCl_2$ est soumis au traitement par des solutions d'éthylène glycol /eau par rapport à des expériences analogues en l'absence d'eau.

➤ Confirmation par analyse XPS

L'analyse (XPS) montre la comparaison du pic de Cu_{2p} expérimental enregistré pour le catalyseur Cu / G moins actif et le catalyseur Cu / G le plus actif obtenu par réduction sans addition d'eau (figure III.63).

La déconvolution du pic de Cu_{2p} en composants individuels correspondant aux différents états d'oxydation de Cu montre que le catalyseur Cu / G le plus actif a une plus grande contribution de Cu (0) / Cu (I) par rapport au catalyseur Cu / G moins actif. La confirmation de la présence de Cu (I) en Cu / G a été réalisée en observant le pic Auger caractéristique pour cet état d'oxydation avec une énergie cinétique de 916,5 eV. Le Cu (I) est connu pour jouer un rôle dans le couplage A_3 en formant de l'acétylide avec le terminal Alkyne [21].

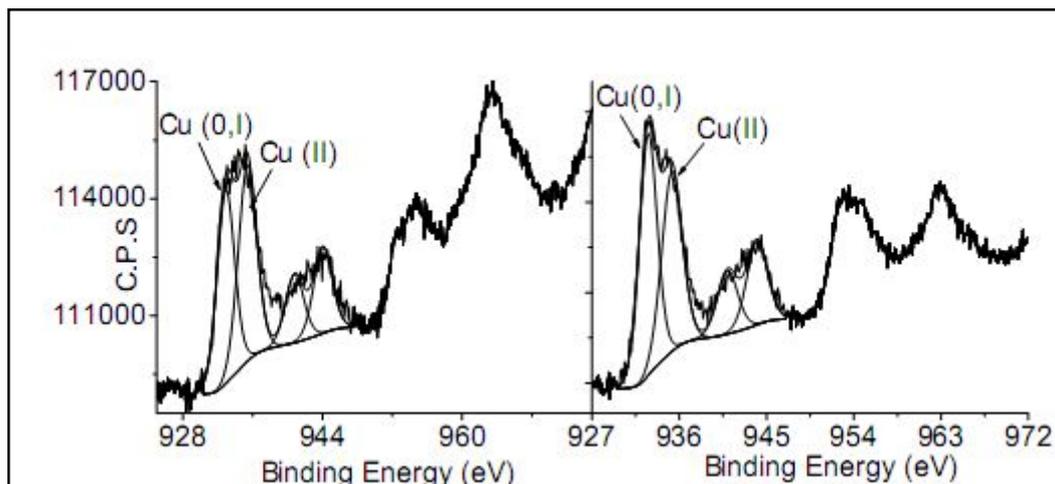


Figure III.63 : Comparaison du pic expérimental de XPS Cu2p et de la déconvolution correspondante aux différents états d'oxydation de Cu pour les catalyseurs Cu / G le plus actifs et moins actifs présentés à la figure III.5

➤ **Effet de distribution des NP deCu en fonction du protocole de préparation**

L'obtention d'une meilleure activité catalytique de Cu / G pourrait être expliquée par la distribution granulométrique de nanoparticule de cuivre sur G en fonction du protocole de préparation. En effet, les images TEM du catalyseur le plus actif montrent la présence des nanoparticules de Cu avec une distribution de 1 à 16 nm et une moyenne d'environ 6 nm (Figure III.64) qui est même légèrement supérieure à celle du catalyseur moins actif Cu / G .

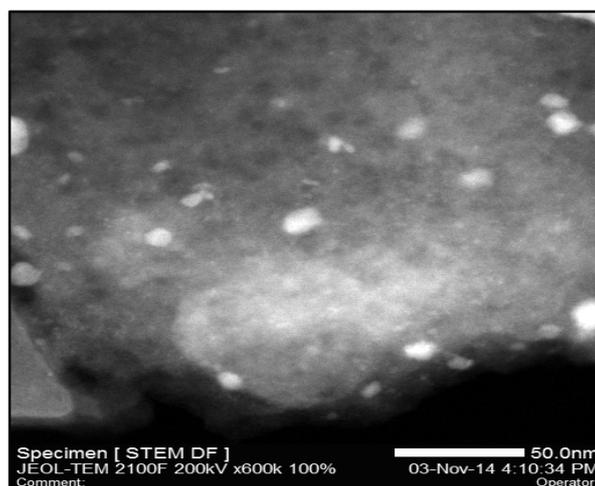


Figure III.64 : Image TEM du catalyseur Cu / G le plus actif

Dans la littérature, il existe plusieurs exemples décrivant l'utilisation de G comme support de MNP. Ils ont montré que l'utilisation de groupes fonctionnels liés à G ou l'addition de polymères peut augmenter l'interaction entre MNP et les feuilles de G [22,23].

III.6 Effet de la modification du graphène sur l'activité catalytique

En général, l'utilisation d'un espaceur entre le support et les particules actives est préjudiciable à son activité initiale, mais elle peut avoir un avantage en ce qui concerne la stabilité du catalyseur, ce qui rend possible sa réutilisation sans perdre une grande partie de l'activité du matériau frais.

Dans ce contexte, nous avons utilisé deux stratégies alternatives en essayant d'appliquer le concept d'augmentation de l'affinité MNP-G en introduisant des groupes fonctionnels sur G ou en utilisant des liants polymères.

Ainsi, dans l'une de ces deux approches, nous avons commencé avec GO qui a été aminé par la réaction avec l'ammoniac pour introduire des groupes NH_2 . Le succès de la fixation des groupes NH_2 a été évalué par une analyse chimique de la combustion, la teneur en azote (8% en poids) et par la spectroscopie infrarouge suite à l'apparition de la bande de vibration NH_2 caractéristique à environ 3240 et 3200 cm^{-1} et le pic C-N à 900 cm^{-1} . En utilisant ce G aminé comme support, on a déposé des NP de Cu préparés par une réduction d'éthylène glycol en l'absence d'eau. Dans une deuxième approche, le chitosane dissous dans des conditions acides a été ajouté à G avant de supporter les NP de Cu. Dans la littérature, il existe des précédents où les polymères contenant des groupes amino en attente sur un squelette polymère ont été utilisés comme interface entre G et NP d'oxyde de fer pour augmenter leur stabilité [24,25]. D'autre part, le chitosane et GO ont été signalés comme présentant une affinité élevée, ce qui entraîne des composites avec une résistance mécanique améliorée [26,27].

Dans le cas présent, une série de matériaux de chitosane-G dans lesquels le taux de chitosane a varié entre 1 et 4 % en poids ont été préparés. Ces nouveaux catalyseurs ont été caractérisés par TEM. On observe que le catalyseur Cu/Chitosane-G révèle à une répartition relativement homogène des NP Cu sur G avec une distribution de taille étroite d'environ 6 nm de diamètres moyens. En revanche, la présence de groupes NH_2 sur G a abouti à une distribution granulométrique de Cu NP beaucoup plus large (Figure III.65).

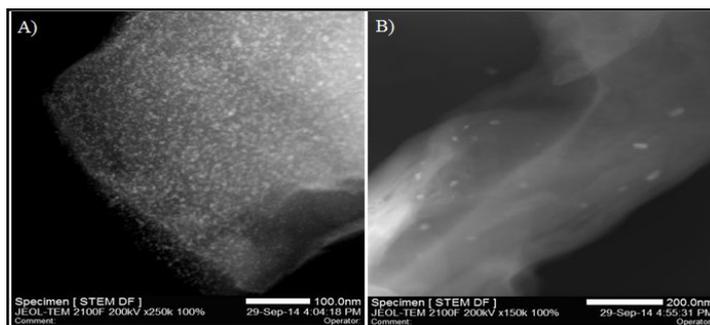


Figure III.65 : Images TEM :A) chitosane (4% en poids) en tant que liant polymère et B) G aminé (5% en poids N) en tant que support

Malheureusement, la présence de groupes NH_2 sur G entraîne une diminution remarquable de l'activité catalytique, sans aucun bénéfice du point de vue de la réutilisation, puisque les NP de Cu adsorbés sur G aminé deviennent particulièrement désactivés après la première utilisation.

La figure III.66 montre des rendements temporels correspondant à l'activité catalytique des NP de Cu supportés sur G aminé (5% en poids de N) et Chitosane-G (4% en poids). Pour illustrer la performance comparative par rapport au catalyseur le plus actif Cu / G, et donc, aucun autre test d'évaluation n'a été entrepris pour ces G modifiés.

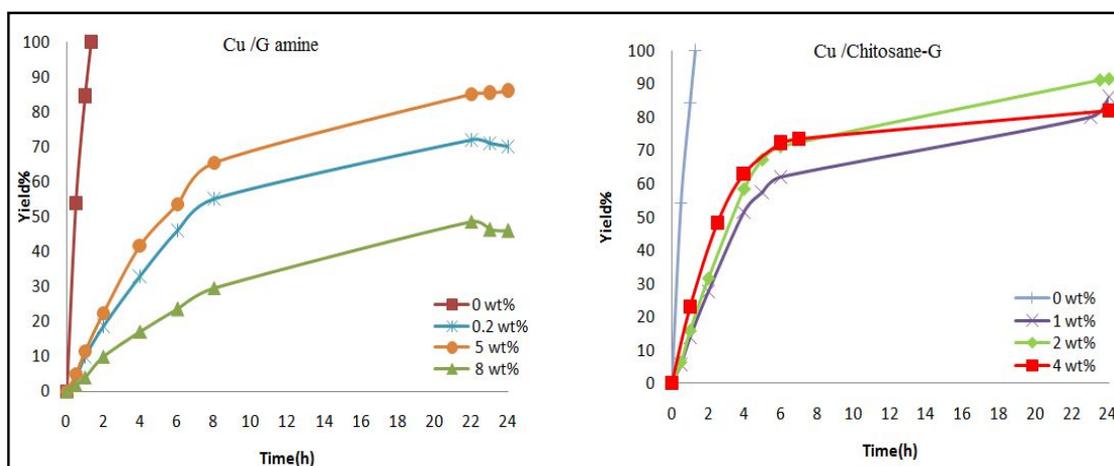


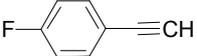
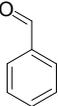
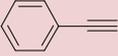
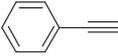
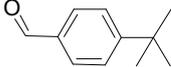
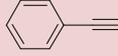
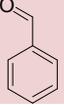
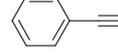
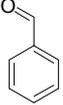
Figure III.66 : Influence du support sur le couplage A3 catalysé par les NP de Cu

III.7 Synthèse de propalylamines avec différents substrats

D'après les études précédentes, on a montré que le catalyseur Cu / G préparé par la réduction de polyol de Cu $(\text{NO}_3)_2$ en l'absence de H_2O est le meilleur catalyseur pour le couplage A_3 . Il est très intéressant d'évaluer l'activité catalytique de Cu/G le couplage A_3 d'une série de réactifs différents variant l'alcyne terminale aromatique, l'aldéhyde et l'amine secondaire.

Le tableau III.15 résume les résultats obtenus avec le catalyseur le plus actif Cu/G préparé par la méthode du polyol en l'absence d'eau.

Tableau III.15 : Résultats du couplage A₃ d'une série d'alcynes terminales, d'aldéhydes et d'amines secondaires en utilisant le catalyseur le plus actif Cu / G

Entrées	Alcyne	Aldéhyde	Amine	R ^{dt} (%)
1				98
2				87
3				97
4				72
5				96
6				97

III.8 Etude comparative avec le graphène et d'autres supports aux caractères différents

On peut constater que le catalyseur Cu / G était également significativement plus actif que les catalyseurs hétérogènes dans lesquels les NP de Cu ont été supportés sur des oxydes métalliques inorganiques, soit avec un caractère acide (CeO₂ et TiO₂), soit avec un caractère basique (MgO).

En outre, le catalyseur Cu / G est également beaucoup plus actif que les catalyseurs de Cu supportés sur d'autres supports carbonés tels que le diamant, du charbon actif ou des polymères organiques naturels. Les résultats déterminés pour ces catalyseurs hétérogènes sont représentés sur la figure III.67.

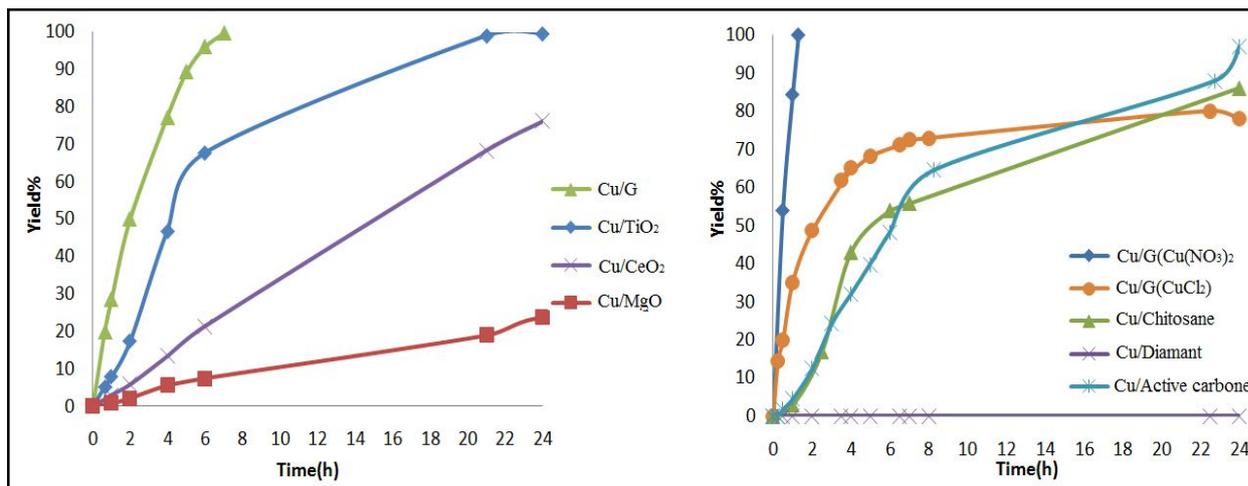


Figure III.67 : Influence du support sur l'étude cinétique du couplage A3 catalysé par Cu/G

III.9 Etude de lixiviation et de recyclage de catalyseur Cu/G

Lors de l'utilisation de catalyseurs hétérogènes, deux points importants à aborder sont l'hétérogénéité du procédé et la stabilité du catalyseur. Pour étudier ces problèmes, d'autres tests et analyses ont été effectués dans les mêmes conditions réactionnelles.

➤ Etude de lixiviation de catalyseur

Afin de vérifier si des espèces catalytiques solubles jouent un rôle dans ce couplage-A₃, nous avons réalisé un test de filtration à chaud à 100°C en utilisant 0,5% en moles de Cu. Les résultats sont présentés sur la figure III.68.

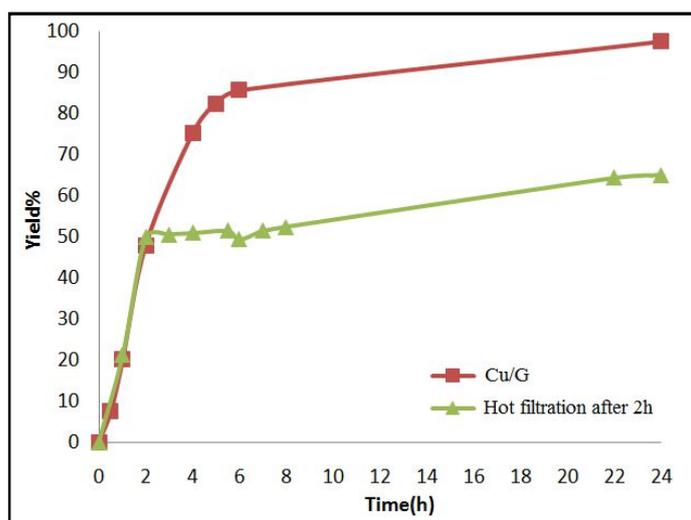


Figure III.68 : Test de filtration à chaud à 100°C en utilisant 0,5% en moles de Cu

Pour cela, nous laissons la réaction se dérouler pendant 2h en présence du catalyseur hétérogène Cu/G. Ce dernier est ensuite éliminé par une filtration à chaud sur un filtre à seringue en Nylon (porosité : 0,2 μm). Le filtrat récolté est ensuite agité pendant 24h supplémentaires à 100°C en l'absence de Cu/G. On a observé une certaine augmentation de rendement de 50 à 60% en l'absence de catalyseur supporté. Ces résultats nous montrent que les espèces solubles de cuivre jouent un rôle dans la catalyse. Il apparaît donc qu'une partie du cuivre supporté passe en solution lors de ce couplage.

Afin de le vérifier, nous avons réalisé un dosage du cuivre présent dans le filtrat obtenu lors de la filtration à chaud décrite ci-dessus. Il en résulte que 0,2 % de la quantité de cuivre initialement introduite dans le milieu réactionnel se retrouve en solution au cours du couplage. La quantité de cuivre passant en solution reste donc très faible mais il devrait être responsable de cette activité homogène en l'absence de Cu / G.

➤ Réutilisations du catalyseur hétérogène Cu/G

Nous avons réalisé une série de couplages successifs pour le couplage A₃, en récupérant le catalyseur Cu/G par filtration. Après, il a été abondamment lavé avec du toluène et une solution aqueuse basique de NaOH (afin d'éliminer l'ensemble des sels et produits organiques). Ce catalyseur a ensuite été séché à 60 °C, réduit sous hydrogène gazeux et réutilisé dans une opération ultérieure avec des réactifs frais (figure III.69).

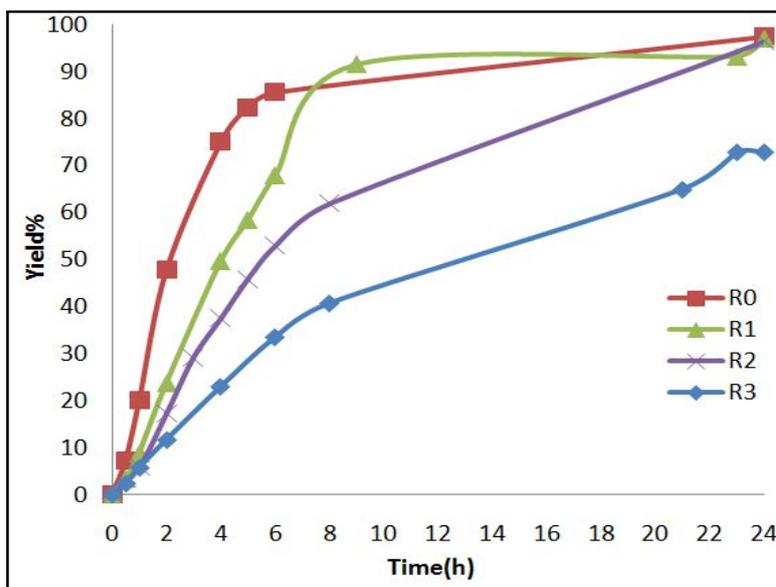


Figure III.69 : Réutilisations du catalyseur hétérogène Cu/G

Les résultats de recyclage montrent que le rendement final est similaire en trois réutilisations consécutives. Mais, il est très important de préciser que la vitesse initiale de réaction a clairement diminué progressivement lors de la réutilisation, ce qui indique une diminution progressive de l'activité catalytique.

➤ **Recyclage des catalyseurs du Cu supporté au graphène modifiés**

Dans la tentative d'augmenter la stabilité de Cu / G, nous avons examiné la réutilisabilité du G aminé comme support ainsi que l'influence de l'ajout de polymère de chitosane. Cependant, la présence des groupes fonctionnels NH_2 sur G ou l'addition de chitosane en tant que liant a entraîné des catalyseurs contenant du Cu moins actifs comme déjà commenté ci-dessus (figure III.66). Ces catalyseurs G modifiés subissent une désactivation lors du recyclage. De même, l'utilisation de (B) G comme support a également conduit à un catalyseur moins actif sans aucun avantage du point de vue de la stabilité du catalyseur.

➤ **Etude de la morphologie du catalyseur hétérogène Cu/G par Microscopie Electronique en Transmission (MET)**

La désactivation du catalyseur peut être due aux modifications de la taille moyenne de nanoparticules de cuivre et / ou la perte de la morphologie de la couche de G. Cette désactivation a été confirmée par l'analyse MET du catalyseur Cu/G après le recyclage. En effet la figure III.70 montre une image sélectionnée où la présence de grandes quantités de Cu NP sous forme d'agglomérats. En outre, certaines images révèlent également que la morphologie de G en tant que feuille a changé et l'apparition des objets micrométriques tridimensionnels avec des trous apparents de 100 nm de dimension a été détectée.

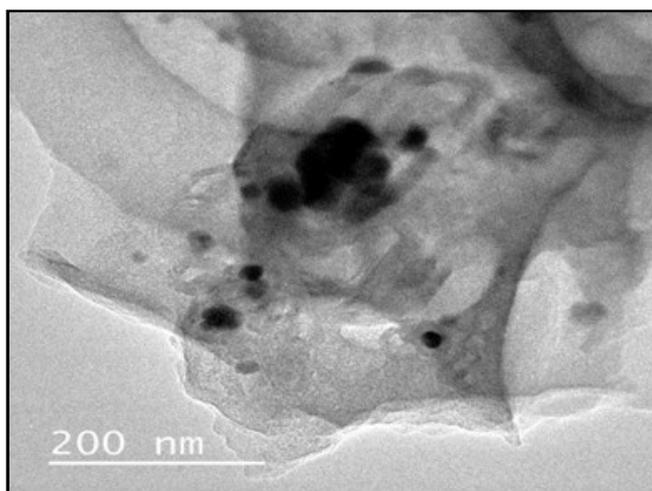


Figure III.70: Cliché MET du catalyseur hétérogène Cu/G après le recyclage

III.10 Etude de différents métaux supportés sur le graphène

Outre Cu supporté sur G, nous vérifions également l'activité catalytique pour le couplage A3 d'autres métaux de transition, y compris Ni, Pd, Ag et Au. Cependant, aucune activité catalytique n'a été observée pour ces métaux qui sont complètement inactifs pour favoriser le couplage A₃.

IV Application du couplage oxydatif C-O

IV.1 Le couplage C-O des phénols

Pour des raisons d'économie atomique et de commodité des matériaux de départ, il serait souhaitable de réaliser des réactions de couplage par activation de C-H sans utilisation d'halogénures organiques comme réactifs. Les liaisons C-H peuvent être activées dans des réactions de couplage en utilisant des réactifs oxydants appropriés (schéma III.7).

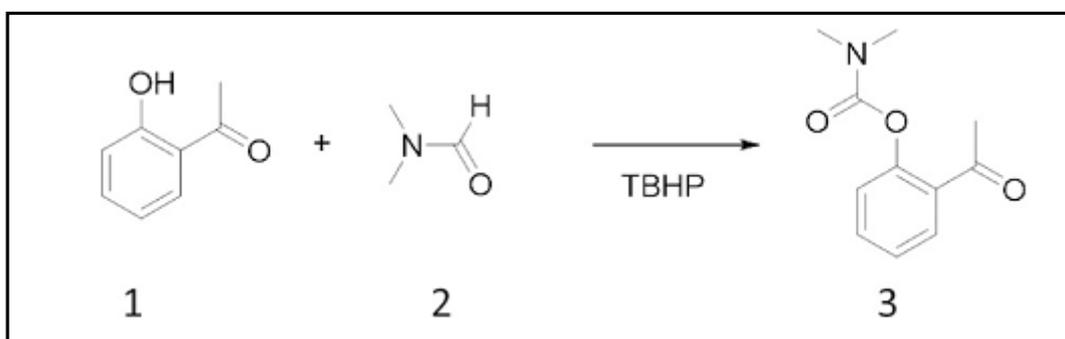


Schéma III.7 : couplage par oxydation de l'o-hydroxyacétophénone (1) et du N, N-diméthylformamide (2)-par TBHP

IV.2 Optimisation des conditions de la réaction

➤ Effet de la réduction du catalyseur

Plusieurs études ont été mises au point afin d'optimiser les conditions réactionnelles. Pour commencer, le catalyseur hétérogène Cu/G a été réduit avec l'hydrogène à 200°C juste avant son utilisation pour le couplage oxydant C-O.

On a observé que le prétraitement de Cu/G avec de l'hydrogène était remarquablement bénéfique du point de vue de la performance catalytique (figure III.71).

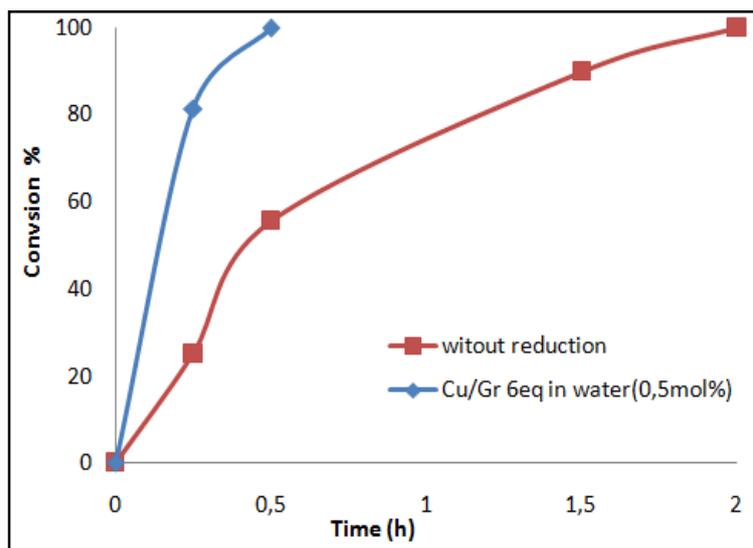


Figure III. 71 : Effet de la réduction du catalyseur sur le couplage C-O

Les avantages de l'activation de l'hydrogène peuvent être facilement rationalisés en considérant que le stockage ambiant de Cu/G devrait entraîner la formation d'un grand pourcentage d'oxydes de cuivre. Comme il a été expliqué précédemment sur la base de spectroscopies de photoélectrons aux rayons X, le traitement à l'hydrogène devrait réduire une partie de ces oxydes de cuivre pour abaisser les états d'oxydation.

➤ Effet de l'oxydant

Étant donné que le produit commercial TBHP peut être dissous dans différents solvants, nous avons effectué une comparaison de l'activité catalytique du TBHP dans l'eau et le décane. Ceci montre que l'eau est le co-solvant le plus adéquat pour effectuer la réaction dans le DMF (Figure III.72).

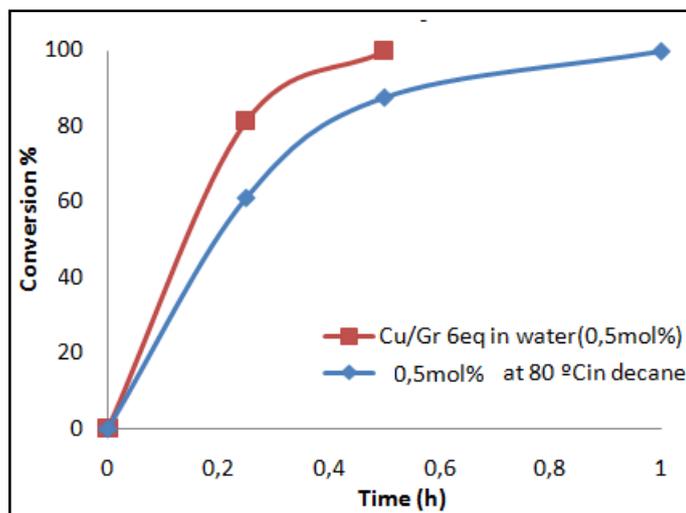


Figure III.72 : Effet de l'oxydant sur l'activité catalytique du catalyseur

D'autre part, l'influence de la quantité de TBHP = hydroperoxyde de tert-butyle et de la procédure de son addition (soit au début de la réaction, soit périodiquement au cours de la réaction) a été déterminée dans une série d'expériences (figure III.73).

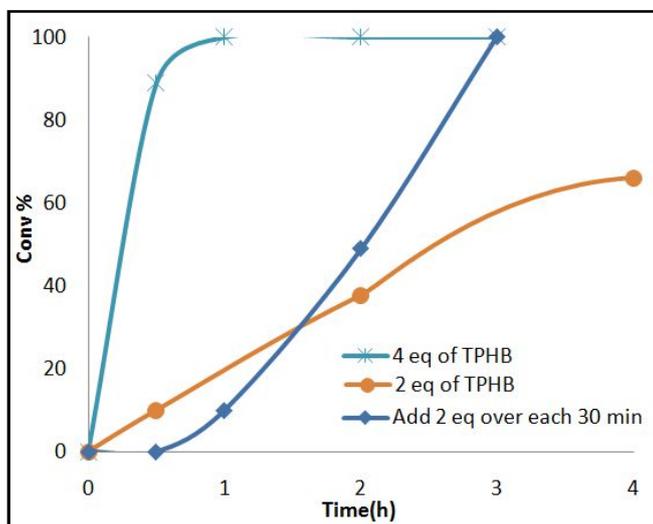


Figure III.73 : Influence de la quantité de TBHP = hydroperoxyde de tert-butyle et de la procédure de son addition sur le couplage C-O

Nous pouvons conclure que l'utilisation de 4 équivalents de TBHP dosé au temps de réaction initial est une quantité adéquate pour obtenir une conversion optimale juste après 1h.

➤ **Influence de la quantité du catalyseur dans la réaction**

Afin d'optimiser le rapport molaire Cu/substrat, nous avons testé différentes concentrations tel que 0.05, 0.1, 0.5 et 1% en moles (figure III.74). On a trouvé que 0,5% en mole de cuivre est suffisant pour atteindre une conversion complète en 1 h de temps de réaction dans des conditions de réaction générales.

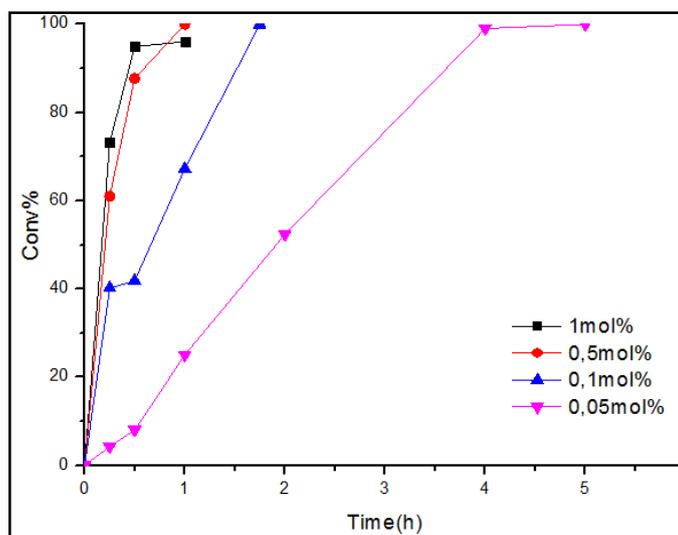


Figure III.74 : Influence de la quantité du catalyseur dans la réaction

IV.3 Tests d'efficacité des éléments dopants sur le graphène

Nous avons également testé le couplage C-O dans des conditions optimisées (1 mmol de **1**, 1,2 mL de DMF, 4 éq de TBHP et 0,5% en moles de Cu) en présence de cuivre supporté sur différents types de graphène dopés tel que : G(B), G(N), G (B, N). Les études cinétiques de ces catalyseurs sont présentées sur la figure III.75.

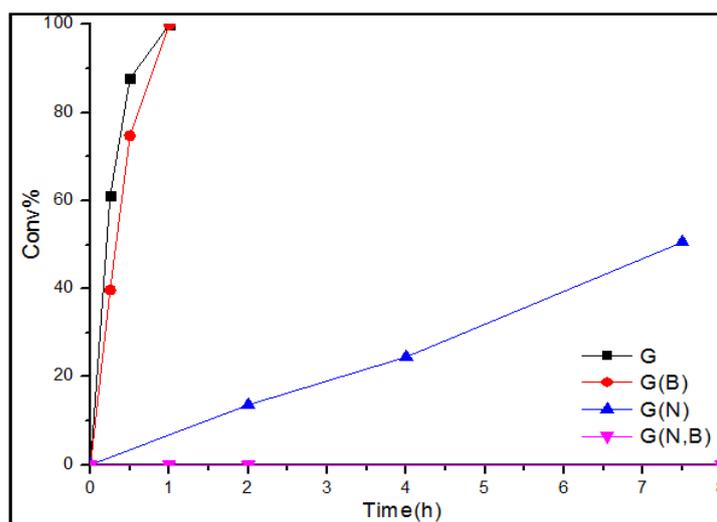


Figure III.75 : Test de différents types de graphène dopés pour le couplage C-O oxydatif de l'o-hydroxy-acétophénone et du DMF.

Les résultats montrent que le catalyseur Cu/G(N) est inactif pour former le produit du couplage C-O. Tandis que l'activité catalytique du Cu/G(B) est inférieure à celle du Cu/G.

IV.4 Etude cinétique de différents supports

Dans la catalyse hétérogène, il est bien connu que la nature du support peut influencer fortement l'activité catalytique des nanoparticules [28,29]. Pour cela, on a évalué l'activité catalytique des nanoparticules de cuivre supportées sur d'autres matériaux carbonés et des oxydes métalliques. Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions optimisées (figure III.76).

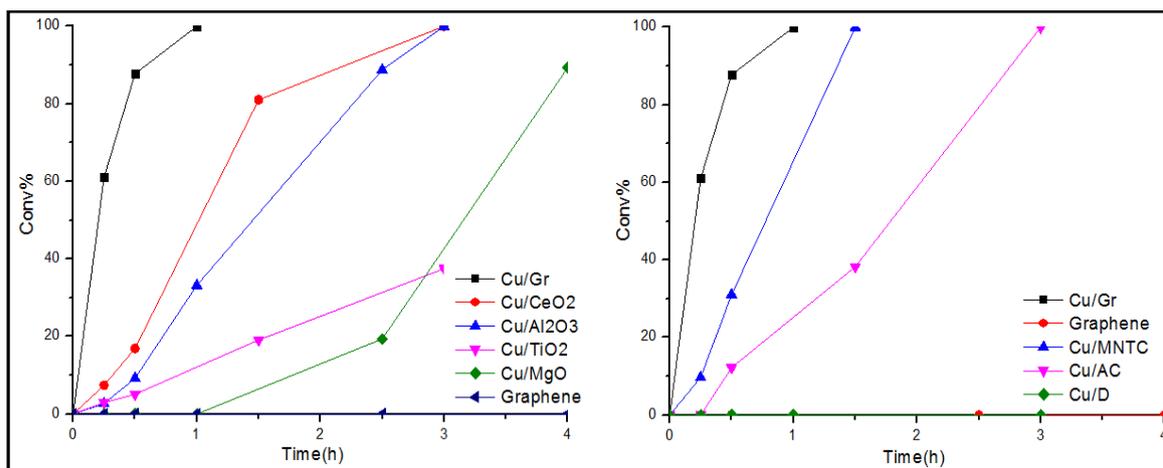


Figure III.76: Influence du support sur l'étude cinétique du couplage C-O catalysé par Cu/G

On peut constater que le catalyseur Cu / G était également significativement plus actif que les catalyseurs hétérogènes dans lesquels les NP de Cu ont été supportés sur des oxydes métalliques inorganiques acides (CeO₂ et TiO₂), neutres (Al₂O₃) ou basiques (MgO).

En outre, le catalyseur Cu/G est également beaucoup plus actif que les catalyseurs de Cu supportés sur d'autres supports carbonés tels que le diamant, les SWCNT et le charbon actif.

Par ailleurs, d'autres catalyseurs du Cu ont été également testés (BTC:1,3,5 benzénétrique-carboxylate, Basolite C). Ils sont capables de favoriser une certaine décomposition de TBHP, mais sans formation du carbamate d'accouplement.

On peut noter que la performance supérieure de G en tant que support des NP métalliques peut être attribuée à plusieurs facteurs : une grande surface spécifique, une grande capacité d'absorption des substrats et des réactifs et une forte interaction métallique par le chevauchement des orbitales d du métal avec les orbitales p étendues de G [7].

IV.5 Etude de l'hétérogénéité du catalyseur Cu/G

L'activité catalytique de Cu/G a été également comparée à celle de Cu(NO₃)₂ en tant que catalyseur homogène (figure III.77). On observe que la vitesse initiale du catalyseur hétérogène Cu / G est supérieure à celle du catalyseur homogène Cu(NO₃)₂.

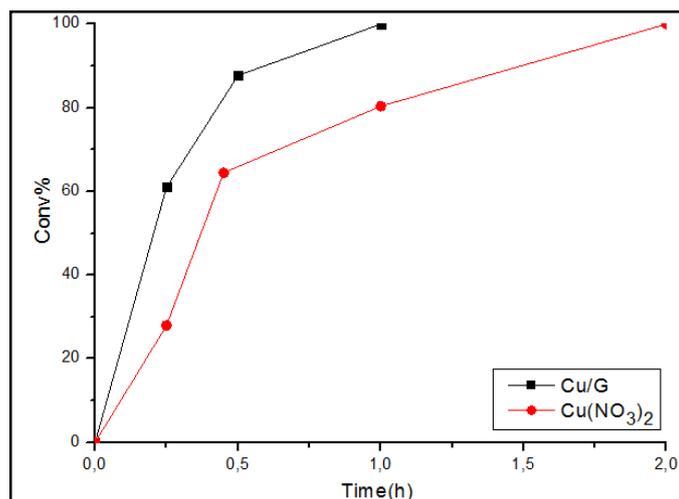


Figure III.77 : Etude de l'hétérogénéité du catalyseur Cu/G dans la réaction

IV.6 Influence de la température sur la réaction

Dans le cas présent, l'influence de la température sur l'activité catalytique du Cu/G a été étudiée dans la gamme de 60-80 °C et les résultats sont présentés sur la Figure III.78.

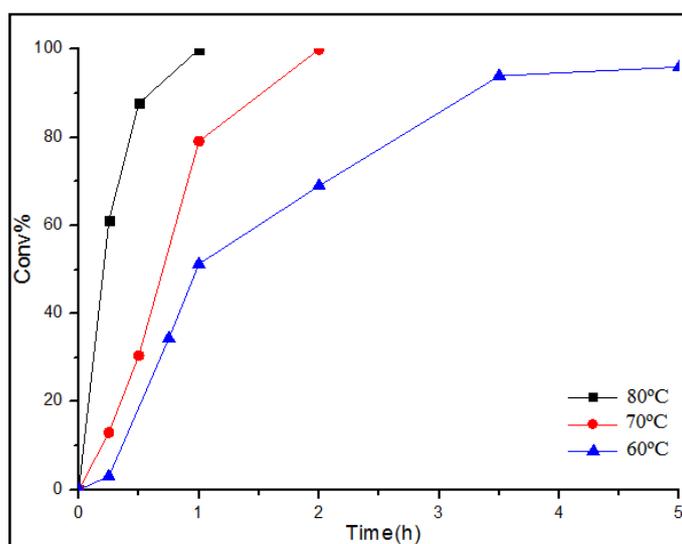


Figure III.78 : effet de la température sur l'activité catalytique

On observe que la vitesse initiale de la réaction augmente avec la température de réaction. Cette influence de la température sur la vitesse initiale de la réaction permet de déterminer l'énergie d'activation du processus ($E_a = 43,5 \text{ KJ mol}^{-1}$). Compte tenu des données ci-dessus, nous avons sélectionné 80°C comme température appropriée pour réaliser le couplage oxydatif C-O en utilisant du Cu/G comme catalyseur.

IV.7 Recyclage du catalyseur hétérogène Cu/G

Nous avons testé la possibilité de réutiliser le catalyseur Cu/G lors du couplage C-O. Alors, on a effectué une série consécutive de réactions dans lesquelles Cu / G a été récupéré par filtration, lavé avec du DMF. Il est ensuite réengagé dans un nouveau couplage dans les mêmes conditions réactionnelles (Figure III.79).

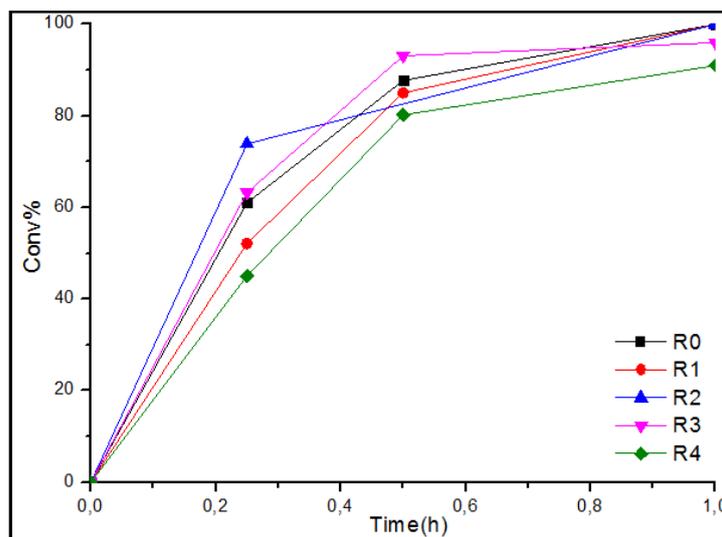


Figure III.79 : recyclage du catalyseur Cu/G

On observe que le catalyseur hétérogène Cu/G peut être régénéré plus que 5 fois consécutives. Malgré que le rendement final a baissé de 95% à 85% et la vitesse initiale de la réaction du catalyseur a clairement diminué progressivement lors de la réutilisation. Cependant, ces variations sont mineures compte tenu de la difficulté de la récupération complète du catalyseur et de la nécessité d'ajuster les quantités de réactifs et les concentrations sur le poids du catalyseur récupéré.

IV.8 Synthèse de différents carbamates catalysée par Cu/G:

Par la suite, on a évalué avec succès à diverses combinaisons des phénols et des formamides. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.80. De façon satisfaisante, de très bons rendements sont obtenus (91-99%) pour différentes carbamates.

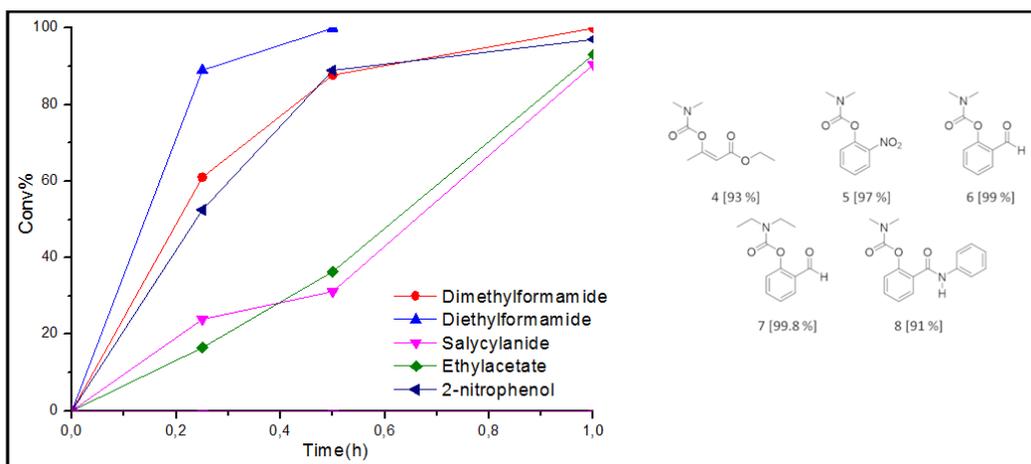


Figure III.80: synthèse des carbamates en présence du catalyseur Cu/G

Ainsi, on a observé que le diéthylformamide réagit plus rapidement que le DMF et la réactivité de 2-nitrophénol est similaire à celle de 2-hydroxycétaphénone.

De même, le dioxane peut également être couplé avec 2-hydroxycétaphénone en utilisant TBHP comme oxydant. Les produits obtenus ont des rendements très élevés aux temps de réaction finaux. On constate également que le couplage oxydant entre de 2-hydroxycétaphénone et du benzaldéhyde conduit également au produit désiré (Figure III.81).

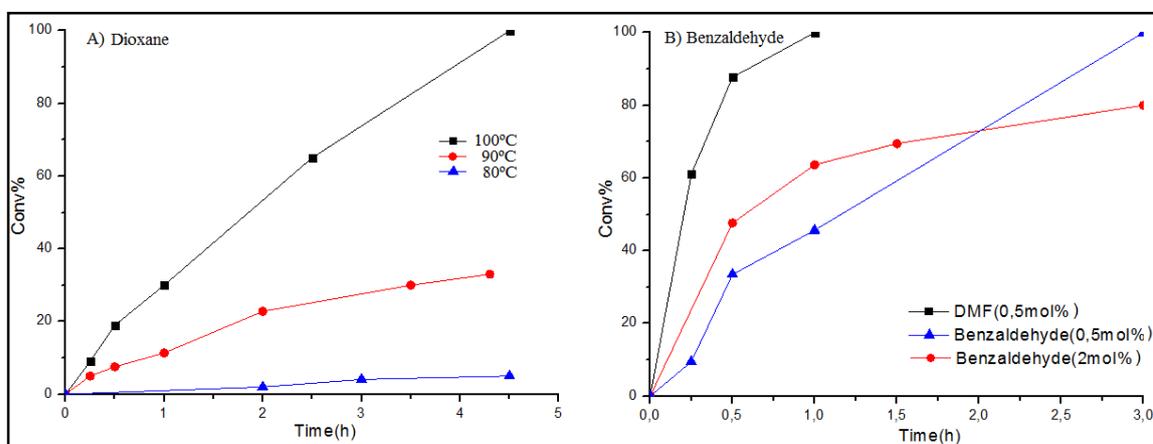


Figure III.81 : Le couplage C-O entre 2-hydroxycétaphénone et A) dioxane ou B) benzaldéhyde à différentes températures.

V Application du couplage C-N

V.1 Formation des guanidines

Les guanidines sont une classe importante de composés organiques qui présentent une large gamme de produits biologiques. Par exemple, le 3-chloro-4'-hydroxyphénylguanidine, la 3-fluoro-4-tolylguanidine et la 3,5-dibromo-4'hydroxyphénylguanidine sont actuellement commercialisés sous forme de produits pharmaceutiques¹⁻³. Les N-arylguanidines peuvent être préparées par addition des anilines aux carbodiimides (schéma III.8).

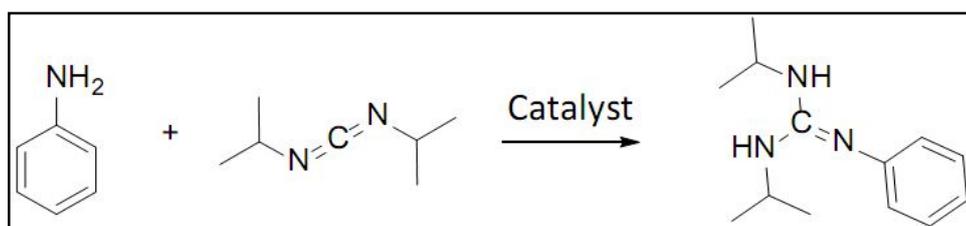


Schéma III.8 : Réaction de guanylation conduisant à des N-arylguanidines

V.2 Conditions expérimentales

Pour commencer l'étude de cette réaction, l'influence du solvant, l'effet de la température et la quantité du catalyseur Cu/G ont été tout d'abord envisagées. Nous avons choisi le couplage de l'aniline avec du N, N'-diisopropylcarbodiimide en présence du catalyseur hétérogène Cu/G.

➤ Influence du solvant

Cette étude montre une influence notable du solvant sur la performance catalytique du catalyseur. La différence de réactivité catalytique peut être attribuée à la solubilité du catalyseur ou bien des réactifs / produit dans différents solvants. Il apparaît que le solvant qui donne le meilleur résultat est le toluène. L'évolution de la réactivité du catalyseur Cu/G dans les mêmes conditions est donnée dans la figure III.82.

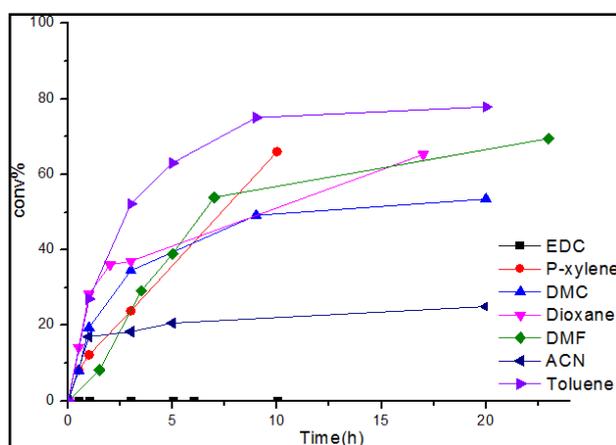


Figure III.82 : effet du solvant

➤ Effet de la quantité de catalyseur

Par la suite, la réaction a été effectuée en utilisant différentes quantités de catalyseur (de 4 mol% à 12 mol%) (Figure III.83).

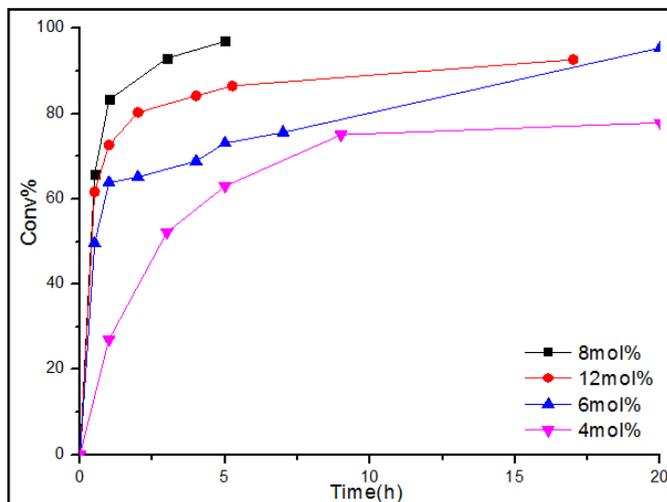


Figure III.83 : influence de la quantité de catalyseur

L'évolution cinétique montre une amélioration de la performance du catalyseur avec l'augmentation de la quantité de catalyseur Cu/G mis en jeu lors du couplage. En effet, plus la quantité de catalyseur est importante, moins la durée de la réaction est longue même si les vitesses initiales de la réaction ont presque coïncidentes. Il faut noter que pour des quantités supérieures à 8 mol%, on observe une diminution de l'activité catalytique.

➤ Effet de la température

Afin de mesurer l'influence de la température sur la réaction de guanylation, nous avons effectué les tests catalytiques à différentes températures allant de 130 °C à 160 °C, en utilisant une quantité de catalyseur 8 mol% (Figure III.84).

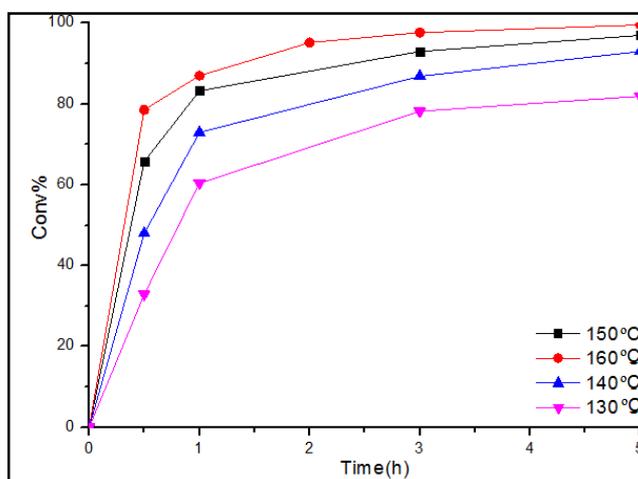


Figure III.84 : Effet de la température sur la réaction de guanylation

Cette étude montre aussi que la température influe sur la vitesse de la réaction. En effet, la vitesse initiale de la réaction ainsi que le rendement final augmentent avec la température. La valeur de l'énergie d'activation $E_a=55 \text{ KJ mol}^{-1}$ a été déterminée à partir du diagramme d'Arrhenius du logarithme de la vitesse initiale de réaction.

V.3 Influence du dopage G sur l'activité des NP Cu

Après avoir optimisé les conditions réactionnelles du couplage C-N en présence de Cu/G, nous nous sommes intéressés à aborder l'influence du dopage G sur l'activité catalytique. Lors d'études antérieures, il a été constaté que la présence d'éléments de dopage peut avoir une influence remarquable sur l'activité catalytique suite aux interactions des hétéroatomes avec les NP métalliques et la modulation de leur densité électronique en raison d'une différence d'électronégativité.

Dans le cas présent, des nanoparticules de cuivre supportées sur G, (B) G, (N) G et (B, N) G ont été préparées (tableau III.12). Les études cinétiques de différents catalyseurs sont présentées à la figure III.85.

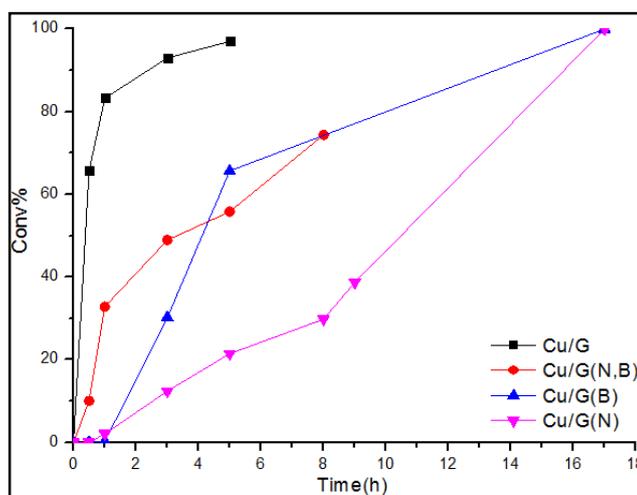


Figure III.85: Évolution temporelle de la conversion de l'aniline dans la guanylation avec du N, N'-diisopropylcarbodiimide catalysé par Cu supporté sur dopé G.

D'après les résultats, on constate que la présence d'hétéroatomes sur le graphène aurait plutôt une influence négative pour cette réaction. On a observé que l'activité catalytique diminue dans l'ordre : Cu / G > Cu / G (B, N) > Cu / G (B) > Cu / G (N) G. Bien que plusieurs facteurs puissent contribuer à l'influence observée du dopage sur l'activité catalytique, il semble que ce soit l'interaction des NP de Cu avec les hétéroatomes présents sur G, la raison la plus probable de cette diminution de l'activité catalytique c'est l'existence des éléments dopants sur G.

V.4 Influence de différents supports sur l'activité catalytique

D'autre part, on a évalué l'activité catalytique des NP de cuivre supportées sur d'autres matériaux carbonés et des oxydes métalliques. Ces expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions optimisées (figure III.86).

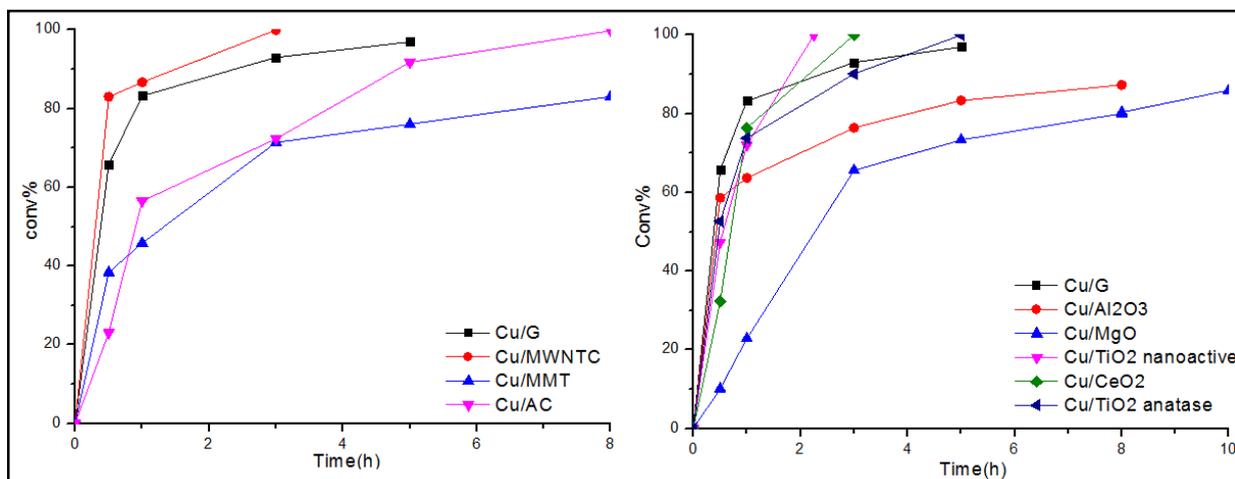


Figure III.86 : Etude cinétique de la guanylation d'aniline par le N,N'-diisopropylcarbodiimide en utilisant des NP de cuivre supportés comme catalyseurs.

On peut remarquer que l'activité catalytique des catalyseurs Cu/G et Cu/CNT sont presque similaire, tandis que l'activité catalytique du catalyseur Cu/AC est inférieure à celle du Cu/G et du Cu/CNT.

Encore une fois, on a observé que la vitesse initiale de la réaction de Cu/G était plus élevée que les catalyseurs de Cu analogues supportés sur des oxydes métalliques. Cependant, bien que la vitesse initiale de la réaction soit plus faible, la performance de Cu/TiO₂ nanométrique ou anatase et Cu / CeO₂ a été également remarquable et a atteint une conversion complète en 2 ou 3 h respectivement.

V.5 synthèse de différentes guanidines

De façon satisfaisante, le test d'un catalyseur hétérogène Cu/G 8 mol % à 150 °C dans le toluène nous a permis d'obtenir le N-arylguanidine souhaité avec un très bon rendement de 96 % et en seulement 5 heures. Ce résultat, encourageant et totalement compétitif avec les procédures existantes, nous a donc poussé à développer ce système catalytique et à généraliser ces conditions réactionnelles à l'utilisation de divers anilines et carbodiimides (Figure III.87).

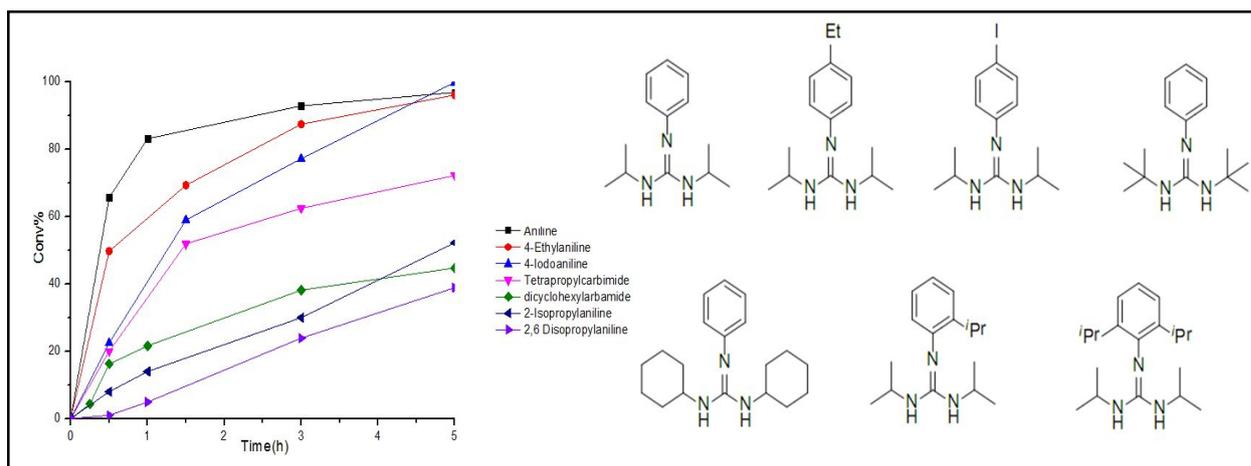


Figure III.87 : Tracé de conversion de temps pour la guanylation catalytique d'une série d'anilines substituées et de carbodiimides catalysées par Cu / G.

On a observé que les anilines ayant des substituants en position ortho telles que la 2-isopropyl ou la 2,6-diisopropylaniline réagissent beaucoup plus lentement par rapport à l'aniline.

De même, le dicyclohexylcarbodiimide réagit plus lentement par rapport au diisopropyl ou ditiertbutylcarbodiimide. Ceci est dû probablement à une augmentation de l'encombrement stérique des groupes cyclohexyle par rapport à d'autres groupes.

V.6 Etude de lixiviation et de recyclage de catalyseur Cu/G

➤ Etude de lixiviation de catalyseur

Afin de vérifier les pertes en cuivre lors du couplage C-N, nous avons réalisé un test de filtration à chaud à 150°C en utilisant 8% en moles de Cu. Les résultats sont présentés sur la figure III.88.

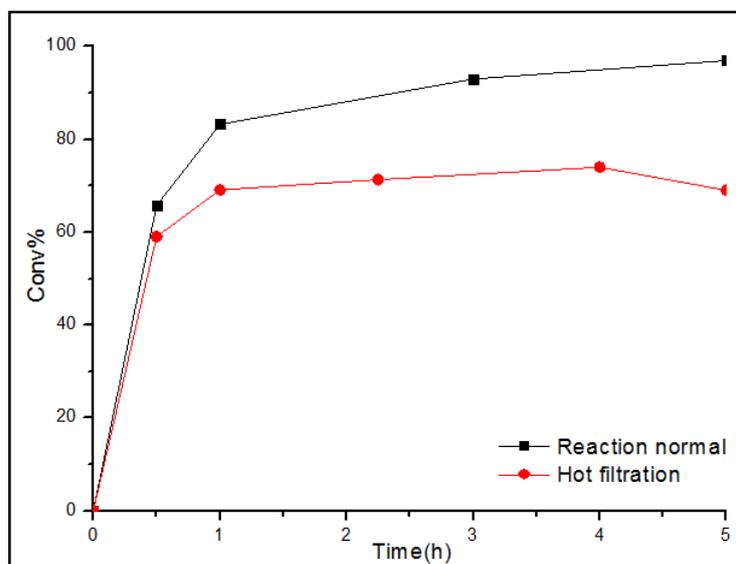


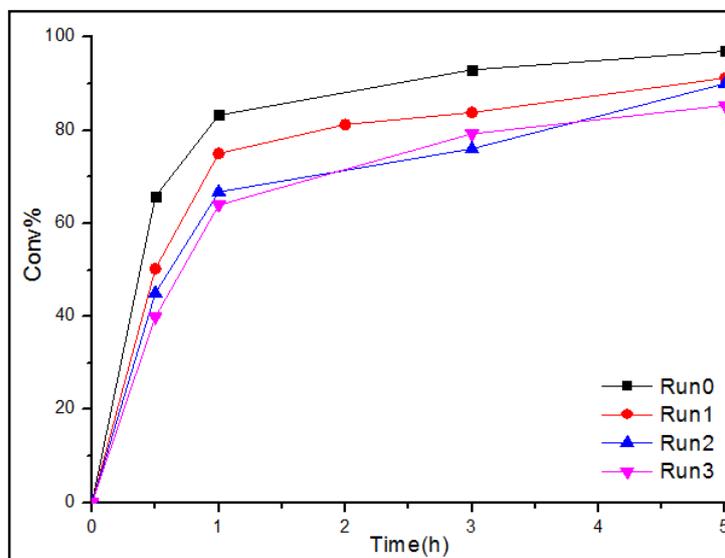
Figure III.88 : Test de filtration à chaud à 150°C

Pour cela, nous laissons la réaction se dérouler pendant une demi-heure en présence du catalyseur hétérogène Cu/G. Dans ce cas, on a observé que lors de la filtration du catalyseur à 58% de conversion, la réaction progresse encore après élimination du catalyseur atteignant un rendement maximal de 68%. Cette augmentation de conversion montre que les espèces solubles de cuivre jouent un rôle dans la catalyse. Il apparaît donc qu'une partie du cuivre supporté passe en solution lors de ce couplage.

➤ Recyclage du catalyseur Cu/G

Nous avons testé la possibilité de réutiliser le catalyseur Cu/G lors du couplage de C-N entre l'aniline et carbodiimide dans les meilleures conditions réactionnelles mises au point précédemment (Figure III.89).

Bien que très efficace à sa première utilisation, le catalyseur Cu/G conduit à une faible diminution de la vitesse initiale de la réaction en particulier pour la deuxième et troisième utilisation du catalyseur.

**Figure III.89** : Recyclage du catalyseur Cu/G

En outre, le rendement final de la réaction diminue de 95 à 78% lors de la réutilisation. D'après ces résultats, on peut conclure que notre catalyseur Cu/G n'est pas totalement stable dans les conditions de réaction. Ce manque de stabilité peut être dû à l'empoisonnement, à la lixiviation de cuivre, à l'agglomération de nanoparticules de cuivre ou à la perte de la morphologie 2D caractéristique de graphène.

V.7 Etude de la stabilité du catalyseur hétérogène Cu/G lors de la réaction

➤ Explication de la cause de formation de produit incomplète

Pour aborder l'origine de la formation de produit incomplète, une expérience supplémentaire a été réalisée avec l'ajout des quantités supplémentaires de catalyseur Cu / G frais (figure III.90).

On a observé que lors de l'addition d'une quantité supplémentaire de catalyseur lorsque le rendement en guanidine était stationnaire, le rendement en guanidine augmente de 90 à 99% juste après 3h de la réaction.

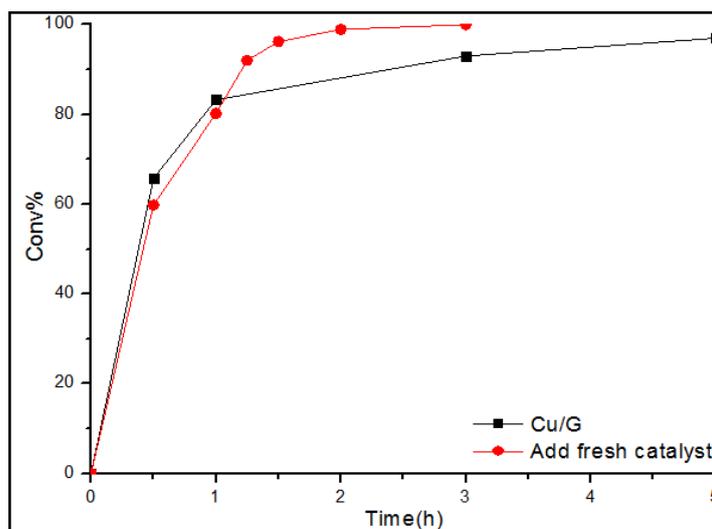


Figure III.90 : Influence de l'ajout du catalyseur Cu/G au milieu de la réaction

➤ Etude de la morphologie du catalyseur hétérogène Cu/G par Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Nous avons étudié la structure de notre catalyseur hétérogène Cu/G par MET avant et après le couplage C-N. La réaction de guanylation a été réalisée dans les mêmes conditions réactionnelles entre l'aniline et diisopropylcarbodiimide en présence de 8mol% de cuivre supporté (Figure III.91).

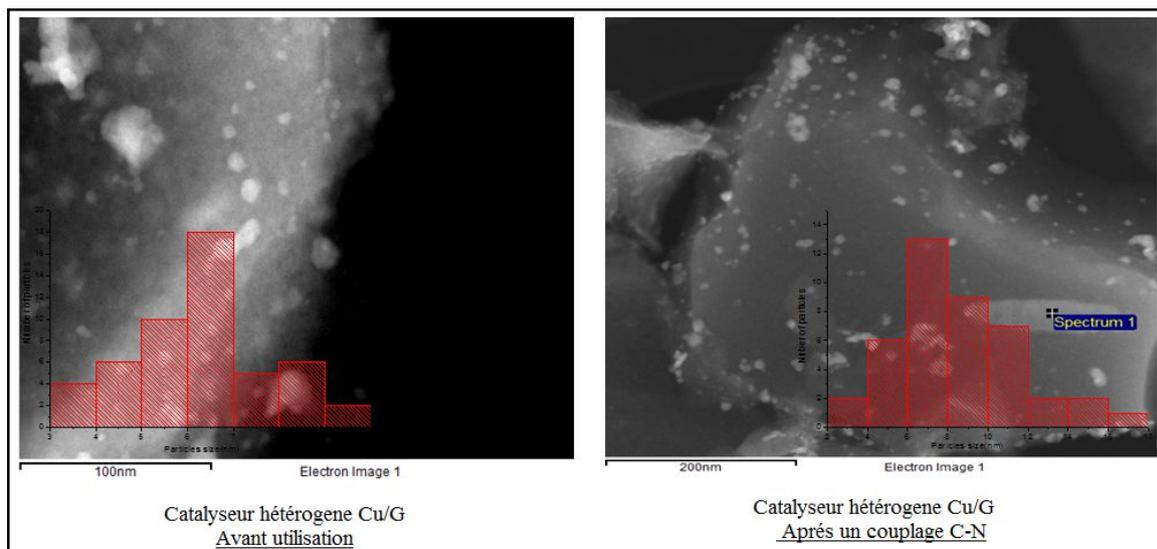


Figure III.91 : Clichés MET du catalyseur hétérogène Cu/G avant et après le recyclage

Ces clichés de microscopie mettent en évidence, avant et après un couplage C-N, la présence des nanoparticules de cuivre de petites tailles (6-8 nm). La morphologie globale du catalyseur hétérogène Cu/G reste inchangée après une utilisation dans le couplage de guanylation. Ceci indique que la conversion de l'aniline incomplète est probablement due à la désactivation du catalyseur et non à l'agglomération de nanoparticules de cuivre supporté.

➤ Test d'empoisonnement

Afin de comprendre l'origine de la désactivation du catalyseur, des études catalytiques supplémentaires ont été réalisées dans le but de proposer deux quantités différentes de guanidine au moment de la réaction initiale. Les résultats de l'influence de guanidine sur l'activité catalytique du Cu/G sont représentés sur la figure III.92. On observe que la vitesse initiale de réaction ainsi que le rendement final ont diminué avec la quantité de guanidine ajoutée au début de la réaction. Ces études cinétiques soutiennent fermement le fait que le catalyseur subit un empoisonnement par le produit de réaction. Très probablement, la guanidine est en concurrence avec des réactifs pour l'adsorption sur les sites actifs de Cu, rendant difficile l'adsorption du réactif sur ces sites.

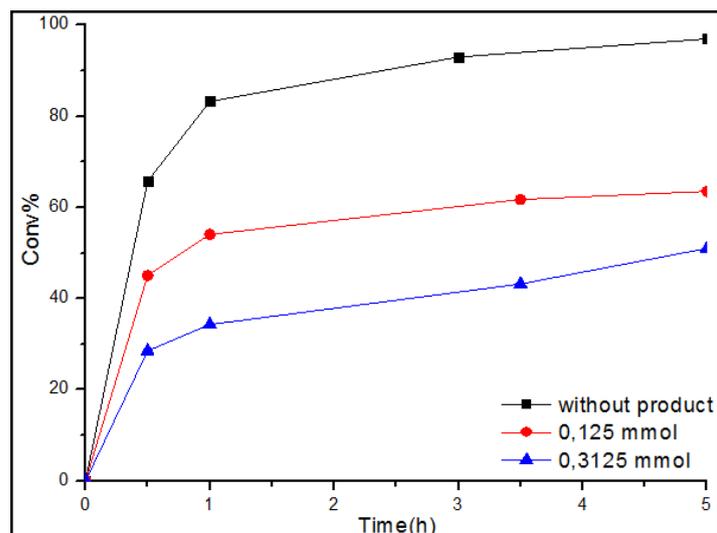


Figure III.92 : Tests d'empoisonnement

➤ Analyse élémentaire du catalyseur Cu/G réutilisé

Il est bien connu que le Cu possède une forte affinité pour les composés azotés, formant des liaisons métal-ligand coordinatives avec eux. En conséquence, nous proposons que la guanidine qui est un composé basique agisse comme un poison de catalyseur par coordination avec les nanoparticules de Cu.

Pour appuyer davantage cette proposition, nous avons effectué une analyse élémentaire du catalyseur hétérogène Cu/G après le recyclage. On a observé que le catalyseur Cu / G frais ne contient que 0,1% de N, tandis qu'après réaction, le contenu en N augmente à 2,1%.

Bien que les substrats et les produits possèdent des atomes N dans leur composition, le responsable le plus probable de cette augmentation substantielle du contenu de N sur le catalyseur est la guanidine, en raison de la présence de fortes liaisons N-H. On peut supposer que la guanidine est fortement adsorbée sur les nanoparticules de cuivre sur G provoquant une certaine désactivation du catalyseur Cu / G comme cela est observé à la figure III.96. Cette proposition est également en accord avec des études antérieures en phase homogène qui ont pu isoler le complexe formé entre les complexes guanidine et Pd [30].

V.8 influence de la morphologie et l'orientation facette des NP Cu

Après avoir montré que Cu/G est un catalyseur approprié pour favoriser la guanylation des anilines, nous nous sommes intéressés à déterminer l'effet de la morphologie et de l'orientation facette des NP Cu sur le couplage C-N.

Alors, on a réalisé une série de réactions de guanylation avec l'utilisation d'un nouveau catalyseur Cu/f-G sous forme de films dans les mêmes conditions réactionnelles (Figure III.93).

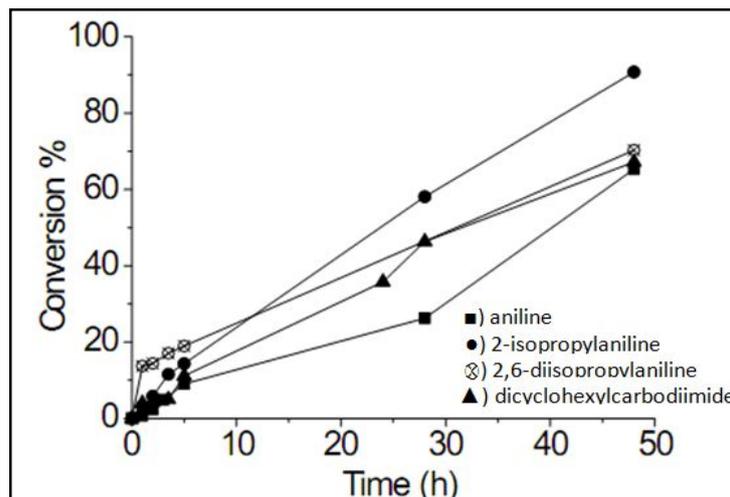


Figure III.93 : Evolution cinétique pour la réaction de guanylation d'une série d'anilines et de carbodiimides catalysées par des films Cu / fl-G orientés ($1 \times 1 \text{ cm}^2$)

De façon surprenante, on observe que la présence d'une petite quantité de Cu ($0,609 \mu\text{g}$) dans Cu /f-G est capable de favoriser la guanylation avec des TON presque trois fois supérieures à celles obtenues avec Cu/G. Il est très intéressant de noter que la réaction de guanylation se déroule avec d'excellents rendements, ce qui apporte une amélioration considérable par rapport aux quantités de cuivre supporté traditionnellement utilisées. Les valeurs de TON et TOF sont respectivement $5,95 \times 10^4$ et $3,57 \times 10^4$, $9,9 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ et $6,0 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$. Elles ont été obtenues dans la série d'expériences utilisant Cu/ fl-G comme catalyseur. Ces résultats montrent que l'utilisation de nanoplaquettes de cuivre orientées 1.1.1 greffées sur fl-G augmente considérablement l'activité par atome de Cu des catalyseurs. Nous proposons alors que l'augmentation remarquable de l'activité catalytique est une conséquence de la morphologie préférentielle, l'orientation 1.1.1 des nano-plaquettes de cuivre induit une forte interaction entre le cuivre et le graphène.

Conclusion

Ce troisième chapitre a été entièrement consacré à la préparation de catalyseurs hétérogènes de cuivre supporté sur le graphène. Il a été démontré que les nanoparticules de cuivre supportés sur graphène sont des catalyseurs efficaces pour favoriser différents couplage à savoir C-O, C-N et A₃. Nous avons également montré que la présence d'hétéroatomes sur G, en particulier les atomes d'azote, est néfaste pour l'activité catalytique des catalyseurs de cuivre immobilisés. Comparées aux d'autre supports de types de carbones et d'oxydes métalliques ou encore plus actifs que les sels de Cu solubles homogènes, le graphène a été montré plus efficace que les

autres supports afin d'obtenir des catalyseurs Cu/G. De plus, le catalyseur hétérogène Cu/G a pu être réutilisé plusieurs fois, avec très peu de pertes en cuivre dans le milieu réactionnel. Dans le cas du couplage C-N et A_3 , ce catalyseur présente une faible diminution en activité catalytique lors de la réutilisation. Ceci est dû à la forte adsorption des guanidines/propargylamines agissant comme des poisons sur Cu/G. Ce travail illustre également les avantages de G en tant que support des NP métalliques. Il illustre par ailleurs l'activité remarquable des NP métalliques orientés fortement sur les couches de graphènes.

Partie III : Références du chapitre III

- [1] R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, Synthesis, characterization, and applications to catalysis, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001).
- [2] Q. Fu, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos, Active nonmetallic Au and Pt species on ceria-based water-gas shift catalysts, *Science* (80-.). 301 (2003) 935–938.
- [3] L.J. Burcham, L.E. Briand, I.E. Wachs, Quantification of active sites for the determination of methanol oxidation turn-over frequencies using methanol chemisorption and in situ infrared techniques. 1. Supported metal oxide catalysts, *Langmuir.* 17 (2001) 6164–6174.
- [4] M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, F. Epron, Activated carbon supported metal catalysts for reduction of nitrate in water with high selectivity towards N₂, *Appl. Catal. B Environ.* 138 (2013) 141–148.
- [5] A.M. Fuente, G. Pulgar, F. González, C. Pesquera, C. Blanco, Activated carbon supported Pt catalysts: effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation, *Appl. Catal. A Gen.* 208 (2001) 35–46.
- [6] J.F. Blandez, I. Esteve-Adell, A. Primo, M. Alvaro, H. García, Nickel nanoparticles supported on graphene as catalysts for aldehyde hydrosilylation, *J. Mol. Catal. A Chem.* 412 (2016) 13–19.
- [7] J.F. Blandez, A. Primo, A.M. Asiri, M. Álvaro, H. García, Copper nanoparticles supported on doped graphenes as catalyst for the dehydrogenative coupling of silanes and alcohols, *Angew. Chemie Int. Ed.* 53 (2014) 12581–12586.
- [8] R. Kou, Y. Shao, D. Mei, Z. Nie, D. Wang, C. Wang, V. V Viswanathan, S. Park, I.A. Aksay, Y. Lin, Stabilization of electrocatalytic metal nanoparticles at metal– metal oxide– graphene triple junction points, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 2541–2547.
- [9] T. Liu, Y. Li, Q. Du, J. Sun, Y. Jiao, G. Yang, Z. Wang, Y. Xia, W. Zhang, K. Wang, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 90 (2012) 197–203.
- [10] T. Wu, X. Cai, S. Tan, H. Li, J. Liu, W. Yang, Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 144–149.
- [11] A. Dhakshinamoorthy, A. Primo, P. Concepcion, M. Alvaro, H. Garcia, Doped Graphene as a Metal-Free Carbocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Benzylic Hydrocarbons, Cyclooctane and Styrene, *Chem. Eur. J.* 19 (2013) 7547–7554.
- [12] A. Primo, E. Sánchez, J.M. Delgado, H. García, High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan, *Carbon N. Y.* 68 (2014) 777–783.

-
- [13] A. Primo, I. Esteve-Adell, J.F. Blandez, A. Dhakshinamoorthy, M. Álvaro, N. Candu, S.M. Coman, V.I. Parvulescu, H. García, High catalytic activity of oriented 2.0. 0 copper (I) oxide grown on graphene film, *Nat. Commun.* 6 (2015).
- [14] A. Primo, F. Neatu, M. Florea, V. Parvulescu, H. Garcia, Graphenes in the absence of metals as carbocatalysts for selective acetylene hydrogenation and alkene hydrogenation, *Nat. Commun.* 5 (2014).
- [15] A. Primo, P. Atienzar, E. Sanchez, J.M. Delgado, H. García, From biomass wastes to large-area, high-quality, N-doped graphene: catalyst-free carbonization of chitosan coatings on arbitrary substrates, *Chem. Commun.* 48 (2012) 9254–9256.
- [16] H. Shen, Z. Xie, Titanacarborane mediated C–N bond forming/breaking reactions, *J. Organomet. Chem.* 694 (2009) 1652–1657.
- [17] J.F. Blandez, I. Esteve-Adell, M. Alvaro, H. García, Palladium nanoparticles supported on graphene as catalysts for the dehydrogenative coupling of hydrosilanes and amines, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 2167–2173.
- [18] C. Lavorato, A. Primo, R. Molinari, H. Garcia, N-Doped Graphene Derived from Biomass as a Visible-Light Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water/Methanol Mixtures, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 187–194.
- [19] M. Latorre-Sánchez, A. Primo, H. García, P-Doped Graphene Obtained by Pyrolysis of Modified Alginate as a Photocatalyst for Hydrogen Generation from Water–Methanol Mixtures, *Angew. Chemie Int. Ed.* 52 (2013) 11813–11816.
- [20] V.G. Ramu, A. Bordoloi, T.C. Nagaiah, W. Schuhmann, M. Muhler, C. Cabrele, Copper nanoparticles stabilized on nitrogen-doped carbon nanotubes as efficient and recyclable catalysts for alkyne/aldehyde/cyclic amine A 3-type coupling reactions, *Appl. Catal. A Gen.* 431 (2012) 88–94.
- [21] M.J. Albaladejo, F. Alonso, Y. Moglie, M. Yus, Three-Component Coupling of Aldehydes, Amines, and Alkynes Catalyzed by Oxidized Copper Nanoparticles on Titania, *European J. Org. Chem.* 2012 (2012) 3093–3104.
- [22] Q. Zeng, J.-S. Cheng, X.-F. Liu, H.-T. Bai, J.-H. Jiang, Palladium nanoparticle/chitosan-grafted graphene nanocomposites for construction of a glucose biosensor, *Biosens. Bioelectron.* 26 (2011) 3456–3463.
- [23] R.K. Layek, A.K. Nandi, A review on synthesis and properties of polymer functionalized graphene, *Polymer (Guildf).* 54 (2013) 5087–5103.

- [24] W. Wu, Q. He, C. Jiang, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis and surface functionalization strategies, *Nanoscale Res. Lett.* 3 (2008) 397.
- [25] P. Gao, P.A. Russo, D.E. Conte, S. Baek, F. Moser, N. Pinna, T. Brousse, F. Favier, Morphology effects on the supercapacitive electrochemical performances of iron oxide/reduced graphene oxide nanocomposites, *ChemElectroChem.* 1 (2014) 747–754.
- [26] S. Dinescu, M. Ionita, A.M. Pandele, B. Galateanu, H. Iovu, A. Ardelean, M. Costache, A. Hermenean, In vitro cytocompatibility evaluation of chitosan/graphene oxide 3D scaffold composites designed for bone tissue engineering, *Biomed. Mater. Eng.* 24 (2014) 2249–2256.
- [27] A.M. Pandele, S. Dinescu, M. Costache, E. Vasile, C. Obreja, H. Iovu, M. Ionita, Preparation and in vitro, bulk, and surface investigation of chitosan/graphene oxide composite films, *Polym. Compos.* 34 (2013) 2116–2124.
- [28] A. Gil, A. Diaz, L.M. Gandia, M. Montes, Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 109 (1994) 167–179.
- [29] P. Turlier, H. Praliaud, P. Moral, G.A. Martin, J.A. Dalmon, Influence of the nature of the support on the reducibility and catalytic properties of nickel: evidence for a new type of metal support interaction, *Appl. Catal.* 19 (1985) 287–300.
- [30] A. Grirrane, H. Garcia, A. Corma, E. Álvarez, Orthogonal C–N Plus C–C Tandem Reaction of Iodoanilines Leading to Styrylguanidines Catalyzed by Supported Palladium Nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 18 (2012) 14934–14938.



SHUTTERSTOCK

**CONCLUSION GENERALE
ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de cette thèse est la valorisation du chitosane, biopolymères issus de sous-produits marins, dans le domaine de la science des matériaux et de la catalyse.

A cet effet, les aspects suivants ont été successivement abordés :

- 1) l'élaboration de nouveaux matériaux hybrides à base de chitosane sous forme de films minces et de microsphères poreuses ;
- 2) la fixation de nanoparticules de palladium/cuivre sur les microsphères de chitosane afin d'étudier leurs activités catalytiques pour les réactions de couplage C-C et C-S ;
- 3) la préparation de nanoparticules de cuivre supportées sur le graphène comme catalyseurs pour la formation de liaison carbone-hétéroatome ;

En ce qui concerne l'élaboration des matériaux hybrides à base de chitosane, l'interaction entre le chitosane et les nanocharges d'argile avec trois structures différentes (lamellaire (MMT), l'halloysite nanotube (HNT) et la sépiolite micro-fibrillaire (SP)) et de l'oxyde de graphène a été étudiée pour fournir de nouveaux films et d'aérogels poreux. Il a été observé lors de cette étude que la dispersion des nanocharges dans des solutions du biopolymère forme un gel affectant l'adhérence interfaciale et les propriétés mécaniques des films résultants. Tandis que, l'hydrophobicité des films dépend des propriétés intrinsèques de la structure de chaque renfort utilisé. Dans le cas des argiles, leur caractère hydrophile associé à la teneur en eau affecte l'efficacité du séchage supercritique en raison des forces capillaires exercées sur le réseau poreux lors de l'élimination de molécules d'eau. Alors que, la présence d'oxyde de graphène réduit considérablement le phénomène de retrait qui se produit généralement lors du séchage supercritique du CO₂. Ceci est dû en effet, à l'hydrophobicité accrue des matériaux hybrides résultants. En outre, la réduction sélective de l'oxyde de graphène a pu être réalisée par immersion des microsphères préparées dans une solution d'hydrazine. Les hybrides chitosane-graphène réduit (CS-rGO), poreux ainsi formés ont été identifiés par les analyses RAMAN et XPS. Par ailleurs, une amélioration notable de la stabilité du matériau CS-GO (à la fois dans des conditions acides et hydrothermales) par rapport au chitosane natif et aux chitosane-argiles non modifiés a été enregistrée.

La deuxième partie quant elle, a été consacrée à la mise en forme des microsphères de chitosane poreuses et leur utilisation en tant que support de palladium et de cuivre.

Dans le cas du palladium, les groupes aminés sur le chitosane ainsi que leur modification chimique (par le glutaraldehyde et le thiobutyrolactone) ont donné lieu à trois interactions support-catalyseur différentes: Pd-CS, Pd-CS-Glu et Pd-CS-SH. Ces catalyseurs de palladium permettent efficacement à la réalisation du couplage croisé de Sonogashira dans des conditions de réaction douces et durables (exemptes de cuivre, éthanol-eau comme solvant, 65° C) avec des rendements quantitatifs et une bonne recyclabilité.

Tandis que le cas du cuivre : il a été montré que des nanoparticules de Cu très dispersées (NP) peuvent être préparées et incorporées dans la matrice chitosane. En effet, les microsphères résultantes présentent forte activité catalytique pour le couplage C-S. A ce niveau, le catalyseur a pu être réutilisé dans des conditions optimales au moins quatre fois, mais une diminution de l'activité de la première à la deuxième utilisation est notée accompagnée d'un lessivage mineur de Cu. Il a été aussi observé que le Cu-chitosane est plus actif pour les iodures d'aryle que les bromures d'aryle et les chlorures. La caractérisation du catalyseur après utilisation révèle l'absence d'agglomération de NP de cuivre, mais une diminution de la taille moyenne des particules a été observée par disparition des pics caractéristiques de Cu dans le diagramme XRD. Cette chimie simple et durable offre des catalyseurs éco-efficaces polyvalents avec de nombreuses propriétés utiles : produire des nanoparticules métalliques dans des conditions douces et leur récupération facile du milieu réactionnel, alors que les systèmes hétérogènes classiques nécessitent des filtres spécifiques.

Enfin, dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés à la préparation de catalyseurs hétérogènes de cuivre supportés sur le graphène. Il a été relevé que les nanoparticules de cuivre supportés sur graphène sont des catalyseurs très efficaces pour différentes réactions de couplages à savoir C-O, C-N et A₃. Il a été également montré que la présence d'hétéroatomes sur le graphène, en particulier les atomes d'azote, est néfaste pour l'activité catalytique des complexes de cuivre immobilisés. Comparées à d'autres supports de types de carbones, d'oxydes métalliques ou encore les sels de Cu solubles homogènes, le graphène a été montré plus efficace pour obtenir des catalyseurs Cu/G avec une activité catalytique accrue. De plus, les catalyseurs hétérogènes Cu/G ont pu être réutilisés plusieurs fois, avec très peu de pertes en cuivre dans le milieu réactionnel. Dans le cas du couplage C-N et A₃, ce catalyseur présente une faible diminution en activité catalytique lors de la réutilisation. Cette étude illustre également les avantages de G comme support efficace des NP métalliques. Il illustre par ailleurs l'activité remarquable des NP métalliques fortement orientés sur les couches de graphènes.