
UNIVERSITE D'ARTOIS

ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA MATIERE, DU
RAYONNEMENT ET DE L'ENVIRONNEMENT

THESE

Présentée par

RUDY HERBOIS

Pour l'obtention du titre de Docteur en Chimie Organique et Macromoléculaire

Titre:

*Synthèses et caractérisations de nanoparticules
métalliques stabilisées en phase aqueuse par des
polymères en présence de cyclodextrines :
hydrogénation catalytique de composés issus de la
biomasse*

Soutenance prévue le 13 Décembre 2013

Directrice de thèse : Mme PONCHEL Anne
Co-Directeur de thèse : M. MONFLIER Eric

Composition du jury:

- Mme. **M. GOMEZ**, Professeur Université Paul Sabatier de Toulouse, **rapporteur**.
- M. **P. GUEGAN** Professeur Université Pierre et Marie Curie, **rapporteur**.
- M. **F. JEROME**, Directeur de Recherche CNRS (Université de Poitiers), **examineur**.
- M. **B. MARTEL**, Professeur Université des sciences et technologies de Lille, **examineur**.
- Mme **A. PONCHEL**, Professeur Université d'Artois.
- M. **B. LEGER**, Maître de Conférences Université d'Artois.
- M. **E. MONFLIER**, Professeur Université d'Artois, **membre invité**.

Toute thèse se doit de comporter ce chapitre, les remerciements sont une partie incontournable d'un rapport de thèse, il s'agit même du chapitre le plus attendu et le plus lu par une grande partie de nos collègues.

Je souhaiterais remercier Monsieur Lionel Montagne, directeur de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de m'avoir accueilli au sein du laboratoire durant ces trois années.

Mes remerciements vont tout naturellement à mes directeurs de thèse, les Professeurs Eric Monflier et Anne Ponchel. Merci de m'avoir donné la chance d'effectuer cette thèse, d'avoir cru en moi. Merci également pour tous les conseils que vous avez pu me donner, le temps que vous avez pris pour répondre à mes questions ainsi que pour votre gentillesse.

Je souhaiterais également remercier tout particulièrement mes deux encadrants, les Maîtres de Conférences Bastien Léger et Sébastien Noël. Merci pour tout...je vais probablement oublier des choses en route mais pour faire court, je citerais l'aide scientifique que vous m'avez apportée en termes d'idées ou d'avancement mais également les relectures assidues de ce mémoire qui ont permis un avancement constant et je le pense positif de mes travaux durant ces trois années.

Je souhaite également remercier les rapporteurs et examinateurs de cette thèse.

Bien évidemment, je ne peux pas arrêter ces remerciements en si bon chemin. Je tiens à remercier les Professeurs Sébastien Tilloy et Frédéric Hapiot. Séb, Merci pour le prêt de cet autoclave auquel j'ai pu apporter une seconde vie. Fréd, Merci pour les discussions que l'ont a pu avoir qu'elles soient scientifiques ou non. Je remercie également les Maîtres de Conférences, Hervé Bricout (il y aurait tellement de choses à dire, ton humour, ta joie de vivre, tes connaissances, ton aide en RMN.... Bref, merci pour ces trois années), Stéphane Manuel (vive France Musique), Michel Ferreira (alors cette dialyse ?), Rudina Blea (merci pour ton aide).

Je souhaite également remercier Monsieur Grégory Crowyn pour avoir réalisé une partie des spectres RMN et particulièrement les expériences DOSY (c'est le début mais on commence à comprendre) et Monsieur Antonio Da Costa pour les analyse MEB et EDX.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire : Rachel Desfeux, J-F Henninot et J-F Blach, Sébastien Saitzek, Anthony Ferri (Forza Ferrari), Nicolas Kania (A bientôt pour du boulot et je n'oublie pas que je dois t'appeler sur ton tél perso même pour le boulot), Dominique Prévost (Merci pour le lyoph, je ne sais pas ce que j'aurais fait sans toi),

Marie Hélène Chambrier, Luc Maës, Céline Lefebvre (ça y est j'ai fini), Delphine Hector et enfin les "Béthunois", Frédéric Wyrwalski, Cécile Machut, Sébastien Rio, Jolanta et Cyril Rousseau (Finalement on ne se verra pas cette année).

Je tiens à remercier tout particulièrement mes collègues thésards et ATER, Alex (C'est pour quand le mariage?? T'es plutôt sympa pour un gars qui n'aime pas les gens, en plus, la chimie pas terrible c'est bien aussi, c'est déjà mieux que l'informatique), n'est ce pas Doktor Kwan Bruyer, Anthony dit Nut (finalement tu auras survécu même si tu es toujours un peu blanc pour un gars qui travaille sous UV toute la journée), Greg (tu auras le droit un peu plus à l'autoclave maintenant mais dors un peu quand même, soignes ton poignet surtout tapes dans le fond ...), Théo (Oh grand maître, notre futur chef à tous), draugé Adeline, Tarek, Lei, Natacha. Et également mes collègues de bureau, C105 en force, à commencer par Claire, on s'est tenu compagnie pendant 1 an. Jérôme, c'est probablement avec toi que la plus grande amitié s'est créée, j'aurais presque pu faire un paragraphe à part... tu es un mont 2 ... mais surtout, tu es quelqu'un d'exceptionnel avec des connaissances étonnantes, Merci pour tout et à charge de revanche. Julien, un peu de casse au début mais tu t'améliores...tu l'auras cette phosphine, bon courage, encore 2 ans à faire. Bien sûr, j'ai également une pensée pour les masters 2 et tout particulièrement Maxime. Enfin, comment parler des collègues de bureau sans citer François-Xavier Legrand (Maître de Conférences, Université Paris-Sud), tu es maintenant bien plus qu'un ancien collègue mais un vrai ami, merci pour tout et bien évidemment pour toutes les publications fournies. Ne t'inquiètes pas, je n'oublierai pas de te fournir les potins autant que possible. Merci également à Audrey " thanks for the english".

Je remercie également les personnes que j'ai pu côtoyer lors de mon monitorat : Isabelle Kermen, Pacale Boizumault et Nathalie Thouvenot. Pascale, merci pour tout, tes conditions, ton oreille amicale mais également tous tes conseils avisés, qu'ils soient pédagogiques ou plus personnels ainsi que pour nos moments de rigolade, même si, depuis peu je n'ai plus ton autorisation pour passer devant ton bureau. Nathalie, bien évidemment je tenais également à te remercier pour ton aide dans la préparation et la méthode pédagogique à appliquer durant mon monitorat.

Enfin, je souhaite terminer le tour de mes collègues par les préparatrices : Amélie, Christelle, Sandrine, Laetitia, Emilie (et oui parmi tout ce que tu as fait à la fac, je t'ai placé ici) et Karine (même si tu n'es pas restée très longtemps). Merci de m'avoir permis de passer discuter avec vous parfois, merci pour le lave-vaisselle également et surtout merci pour m'avoir prêté un peu mais vraiment un peu de matériel ^^.

Enfin, je tiens à remercier ma famille avec une pensée particulière à ma compagne, Emilie qui a du me supporter durant ces trois ans et particulièrement ces derniers temps. Mes parents, merci Maman de m'avoir soutenu et aidé depuis le début de ma thèse et plus généralement depuis le début de mes études. On sait tous les deux à quel point ça a été dur récemment. Merci pour tout.

A mon Père.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

CD : Cyclodextrine

RaMe-CD : Randomly Methylated cyclodextrin: Cyclodextrine aléatoirement méthylée

HP-CD : Cyclodextrine hydroxypropylée

PVP : Poly(N-Vinyl-2-Pyrrolidone)

PVA : Alcool polyvinylique

PolyCTR-X : Poly(acide citrique)-X avec X : cyclodextrine ou maltodextrine

CTR : acide citrique

P(MVE-MA) : Poly(méthylvinyléther-alt-acide maléique)

P(MVE-MA)-g- β -CD : Poly(mono-(β -cyclodextrin-2-yl)-maléate-co-maléate-alt-méthylvinyléther)

NPs : Nanoparticules

FA : Alcool furfurylique

THFA : Alcool tétrahydrofurfurylique

MF : 2-Méthylfurane

THMF : 2-Tétrahydométhylfurane

HMF : 5-Hydroxyméthylfurfural

BHMF : 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane

BHMTF : 2,5-bis(hydroxyméthyl)tétrahydrofurane

MET : Microscopie Electronique en Transmission

DLS : Diffusion Light Scattering : Diffusion dynamique de la lumière

MEB-EDX : Microscopie électronique à balayage et microanalyse X

ICP-OES : Spectroscopie par torche à plasma-spectrométrie d'émission optique

CPG : Chromatographie en phase gazeuse

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

UV-Vis : UltraViolet-Visible

TOF : Turnover Frequency : Turnover horaire

COD : Cyclooctadiène

COT : Cyclooctatriène

Dba : Dibenzilidèneacétone

Table des matières

Introduction Générale.....	1
Chapitre 1 :	
Etude Bibliographique	
I) La « Chimie Verte » : Définitions et principes.....	3
II) La catalyse au cœur de la chimie verte.....	5
II.1. Catalyse homogène par des métaux de transition	6
II.2. Catalyse hétérogène	6
II.3. Nanoparticules métalliques : Généralités, synthèses et caractérisations	7
II.3.1. Généralités et stratégies de synthèse.....	7
II.3.1.1. Stratégies de synthèse des nanoparticules métalliques	8
II.3.1.2. Description des forces en solution	12
II.3.1.2.a. Les forces externes.....	12
II.3.1.2.b. Les forces inter-particulaires	12
II.3.2. Méthode de synthèse des nanoparticules métalliques.....	13
II.3.2.1. Méthodes de stabilisation	13
II.3.2.1.a. Stabilisation électrostatique	13
II.3.2.1.b. Stabilisation stérique.....	14
II.3.2.1.c. Stabilisation électrostérique	16
II.3.2.1.d. Stabilisation par les cyclodextrines.....	19
II.3.2.1.d.i. Généralités sur les cyclodextrines	19
II.3.2.1.d.ii. Stabilisation par les cyclodextrines natives	21
II.3.2.1.d.iii. Stabilisation par des cyclodextrines modifiées	22
II.3.2.1.d.iv. Stabilisation à l'aide de complexe d'inclusion	24
II.3.2.2. Méthodes de synthèse.....	27
II.3.2.2.a. Décomposition thermique, photochimique ou sonochimique	27
II.3.2.2.b. Déplacement de ligands des complexes organométalliques	27
II.3.2.2.c. Synthèse par condensation des vapeurs métalliques.....	28
II.3.2.2.d. Synthèse par réduction électrochimique	28
II.3.2.2.e. Réduction chimique de sels métalliques	29
II.3.3. Méthodes de caractérisation des nanoparticules métalliques.	30
II.3.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET).....	31
II.3.3.2. Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis).....	31
II.3.3.3. Spectroscopie Infrarouge (IR).....	31
II.3.3.4. Diffraction des rayons X et autres spectroscopies utilisant des rayons X.....	32
II.3.3.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)	32
III) La biomasse	33

Table des matières

III.1. Intérêts	33
III.2. Composés plateformes, dérivés et utilisations	33
III.2.1. De la lignocellulose aux sucres	35
III.2.2. Valorisation des composés « plateformes » obtenus à partir des sucres	36
III.2.2.1. Acide lactique	36
III.2.2.2. Acide 3-hydroxypropionique	38
III.2.2.3. Acide succinique	38
III.2.2.4. Acide lévulinique	40
III.2.2.5. Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF)	41
III.2.2.6. Le furfural	44
III.3. Hydrogénation catalytique du 5-hydroxyméthylfurfural	48
III.3.1. Catalyse homogène	49
III.3.2. Catalyse hétérogène	50
III.3.2.1. Catalyseurs à base de nickel	50
III.3.2.2. Catalyseurs à base de ruthénium	52
III.4. Hydrogénation catalytique du furfural	54
III.4.1. Catalyse homogène	54
III.4.2. Catalyse hétérogène	56
III.4.2.1. Catalyseurs à base de cuivre	56
III.4.2.2. Catalyseurs à base de platine	59
III.4.3. Nanoparticules en suspension	61
III.4.3.1. Extension au 4-(2-furyl)-3-butèn-2-one	63

Chapitre 2 :

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges polymères / cyclodextrines

I) Etat de l'art sur la stabilisation de nanoparticules métalliques par des polymères hydrosolubles..... 68

II) Etude des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des systèmes à base de PVP 73

 II.1. Etude préliminaire sur des nanoparticules stabilisées par le PVP seul 73

 II.2. Etude des nanoparticules stabilisées par des mélanges PVP/CD 77

 II.2.1. Synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVP/CD..... 77

 II.2.2. Propriétés catalytiques : Hydrogénation du furfural..... 78

 II.2.2.1. Influence de la quantité de RuMe- β -CD 78

Table des matières

II.2.2.2. Influence du temps d'agitation du mélange PVP/RaMe- β -CD	79
II.2.2.3. Influence de la nature de la cyclodextrine	80
II.2.2.4. Suivi cinétique	82
II.2.2.5. Influence de la quantité de PVP K30.....	85
II.2.2.6. Influence de la longueur de chaîne du polymère.....	86
II.2.2.7. Etude de la recyclabilité du catalyseur	87
II.2.3. Extension de l'étude catalytique à d'autres substrats biosourcés.....	89
II.2.3.1. Le 5-(hydroxyméthyl)furfural (HMF)	89
II.2.3.1.a. Optimisation des paramètres réactionnels sur le catalyseur référence sans cyclodextrine.....	90
II.2.3.1.b. Effet de l'ajout de cyclodextrine.....	91
II.2.3.2. Le 3-(2-furyl)acroléine.....	91
II.2.3.2.a. Optimisation de la pression en dihydrogène sur le catalyseur référence sans cyclodextrine.....	92
II.2.4. Mise en évidence du rôle de la cyclodextrine.....	94
II.2.4.1. Etude de la complexation CD/substrat	94
II.2.4.2. Etude des interactions PVP/CD	97
II.2.4.2.a. Etude RMN	98
II.2.4.2.b. Etude DLS	99
II.2.4.3. Caractérisation des nanoparticules par MET	102
II.2.4.4. Etude catalytique complémentaire	107
II.2.4.4.a. Ajout de cyclodextrine après synthèse des nanoparticules	107
II.2.4.4.b. Influence de la complexation de la cyclodextrine.....	108
II.2.5. Conclusion.....	111
II.3. Extension à un autre polymère : l'alcool polyvinylique	112
II.3.1. Optimisation des quantités de stabilisant.....	114
III) Conclusion	116

Chapitre 3 :

Synthèse et caractérisation de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des polymères en trois dimensions poly(acide citrique)-cyclodextrine

I) Synthèse et caractérisation des polymères.....	118
I.1. Synthèse des matrices polymères 3D : PolyCTR-X.....	119
I.2. Caractérisation des polymères PolyCTR-X.....	120
I.2.1. Détermination des pourcentages massiques par analyse RMN	120

Table des matières

I.2.2. Détermination de la quantité d'acide présent sur le PolyCTR-X par dosage acido-basique	121
II) Synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des polymères PolyCTR-X.....	122
II.1. Synthèse et stabilité des nanoparticules de ruthénium à partir du RuCl_3	122
II.2. Synthèse et stabilité des nanoparticules de ruthénium à partir du $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	124
II.2.1. Synthèse	124
II.2.2. Stabilité	124
II.2.3. Effet de la base	125
III) Caractérisation des catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs	125
III.1. Analyses RMN ^1H	126
III.2. Potentiel Zêta des systèmes catalytiques	127
III.3. Analyse DLS des systèmes PolyCTR-X Ru(0)NPs.....	128
III.4. Analyse par MET des catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs	129
IV) Hydrogénation catalytique du furfural	131
IV.1. Influence de la molécule fonctionnelle X	131
IV.2. Suivi cinétique.....	133
IV.3. Synthèse, caractérisation et utilisation de systèmes catalytiques contrôlés.....	133
IV.3.1. Synthèse des catalyseurs contrôlés	134
IV.3.2. Caractérisation des catalyseurs contrôlés par MET.....	134
IV.3.3. Hydrogénation catalytique du furfural	135
IV.4. Etude de la recyclabilité du catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs	136
IV.5. Influence du pH en catalyse	137
V) Hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine.....	139
V.1. Influence du PolyCTR-X sur l'activité catalytique	139
V.2. Suivi cinétique.....	140
V.3. Influence de la complexation de la cyclodextrine par un substrat hydrophobe : le 1-adamantanol.....	142
VI) Conclusion.....	143

Chapitre 4 :

Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques stabilisées par des polymères en deux dimensions poly(carboxylate) à cyclodextrines greffées

I) Cas des nanoparticules à base de ruthénium	145
I.1. Synthèse et caractérisation du Poly(mono-(β -cyclodextrin-2-yl)-maléate-co-maléate-alt-méthylvinyléther) (P(MVE-MA)-g- β -CD)	145

Table des matières

I.1.1. Synthèse du polymère	145
I.1.2. Caractérisation des polymères	147
I.1.2.1. Détermination du degré de substitution (x) par RMN ¹ H.....	147
I.1.2.2. Vérification de la pureté du polymère.....	149
I.1.2.2.a. Analyses DOSY	149
I.1.2.2.b. Analyses MEB-EDX	152
I.2. Nanoparticules stabilisées par le P ₂₁₆ (MVE-MA)-g-β-CD	155
I.2.1. Synthèse des nanoparticules de ruthénium	155
I.2.2. Propriétés catalytiques	155
I.2.3. Caractérisation des catalyseurs au ruthénium	158
I.2.3.1. Potentiel Zêta	158
I.2.3.2. Analyse MET	159
I.2.4 Recyclabilité du catalyseur	160
II) Cas des nanoparticules à base de rhodium.....	162
II.1. Synthèse des catalyseurs.....	162
II.2. Propriétés catalytiques	163
II.3. Caractérisation des catalyseurs.....	165
II.3.1. Mesure de Potentiel Zêta.....	165
II.3.2. Microscopie électronique en transmission	166
II.4. Complexation de la cyclodextrine par un composé hydrophobe : le 1- adamantanecarboxylate de sodium	167
II.5. Recyclabilité	168
III) Conclusion	168
 Conclusion Générale	170
 Partie expérimentale.....	173
 Annexes.....	189

Introduction générale

En raison de normes environnementales de plus en plus contraignantes, le développement de synthèses chimiques dites propres, a connu un essor important depuis la fin du XX^{ème} siècle. Les réactions catalytiques qui permettent une utilisation de quantité sub-stœchiométrique de métal par rapport au substrat ont également connu un développement important durant cette même période. La catalyse hétérogène à l'échelle nanométrique (nanoparticules), qui se situe à la frontière entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène, permet de combiner en partie les avantages de chacune d'elles : activités et sélectivités élevées (homogène) et recyclabilité (hétérogène). Les nanoparticules métalliques sont des assemblages d'atomes, le plus souvent zérovalents, de taille comprise entre 1 et 100 nm connus pour être actives en raison de leur ratio surface/volume favorable. Pour être stables en suspension et actives, ces nanoparticules nécessitent l'utilisation d'un stabilisant. Le choix de celui-ci est crucial pour le contrôle de la taille et de l'organisation des nanoparticules. Toujours dans le but de développer des procédés plus respectueux de l'environnement, l'utilisation de substrats biosourcés renouvelables plutôt que des composés issus de l'industrie pétrochimique a également connu de récents développements.

Cependant, malgré l'intérêt grandissant de ces deux thématiques (nanocatalyse et valorisation de la biomasse), peu de travaux ont été consacrés à la conversion de produits biosourcés *via* l'utilisation de nanoparticules métalliques stabilisées en phase aqueuse.

En effet, l'utilisation de l'eau comme milieu réactionnel présente de nombreux avantages par rapport aux solvants organiques classiques, allant de sa non toxicité, sa stabilité, l'absence de point éclair, une volatilité modérée et un coût très faible.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'articulent autour de ces différents domaines, en visant à développer des systèmes catalytiques à base de nanoparticules métalliques stabilisées par des polymères hydrosolubles en présence de cyclodextrines, qui sont des oligosaccharides cycliques connues pour stabiliser les nanoparticules, pour l'hydrogénation de dérivés furaniques tels que le furfural, le 5-hydroxyméthylfurfural et le 3-(2-furyl)acroléine.

Le premier chapitre du manuscrit a pour objectif de dresser un état de l'art concernant la synthèse et la caractérisation de nanoparticules métalliques. Ensuite, la valorisation de composés biosourcés issus de la déshydratation de sucres en C₅ (xylose) ou C₆ (glucose) sera détaillée. Finalement, l'hydrogénation des dérivés furaniques *via* l'utilisation de différents types de catalyseurs sera particulièrement développée.

Introduction générale

Le second chapitre de ce manuscrit traitera de la synthèse et la caractérisation de nanoparticules métalliques de ruthénium stabilisées par des mélanges physiques polymère/cyclodextrine. Ces nanoparticules seront caractérisées par différentes méthodes physicochimiques et évaluées en hydrogénation du furfural, du 5-hydroxyméthylfurfural et du 3-(2-furyl)acroléine en milieux aqueux. Une attention toute particulière sera portée sur l'étude du comportement de stabilisants résultant de l'association de polymères hydrosolubles, tels que le PVP et le PVA et de cyclodextrines natives ou modifiées. La compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la synthèse des suspensions colloïdales sera également considérée.

Le troisième chapitre rapportera la stabilisation de nanoparticules de ruthénium via l'utilisation de polymères de cyclodextrines, nommés PolyCTR-CD, réticulés dans les trois dimensions de l'espace et à base de groupements citrates où les cyclodextrines sont incorporées de manière covalente. Ce polymère permettra ainsi de combiner au sein d'une même structure une stabilisation stérique apportée par les cyclodextrines et la structure polymère ainsi qu'une stabilisation électrostatique *via* les groupements carboxylates. L'influence de la cyclodextrine sur la taille des nanoparticules et l'activité catalytique sera particulièrement étudiée.

Finalement, le quatrième chapitre présentera une approche similaire avec la synthèse et l'utilisation de polymères linéaires de cyclodextrines, nommés P(MVE-MA)-*g*- β -CD, à base de poly(carboxylates) où les cyclodextrines sont greffées par des liaisons ester. Ces polymères seront synthétisés avec des taux de cyclodextrines natives variables. Ces derniers permettront de stabiliser des nanoparticules de ruthénium qui seront utilisées pour l'hydrogénation de dérivés furaniques. Finalement, ce type de polymère servira à stabiliser des nanoparticules de rhodium qui seront employées pour l'hydrogénation d'alcène et d'arènes hydrophobes où la cyclodextrine pourrait remplir son rôle de transporteur de matière.

Chapitre 1

Etude bibliographique

En 2000, Anastas et Warner ont formulé douze principes définissant la « Chimie Verte »,^{1,2} parmi lesquels se trouve la catalyse pour laquelle des réactifs stœchiométriques sont remplacés par des catalyseurs. La catalyse permet des réactions plus efficaces et plus sélectives ce qui mène à d'autres principes de la « Chimie Verte » tels que la diminution de l'énergie consommée, de la quantité de réactifs ou de sous-produits. De plus, dans une majorité de réactions catalytiques, le concept d'économie d'atomes est intégré. La catalyse peut donc être combinée avec d'autres principes de la « Chimie Verte ». Dans un premier temps, un bref rappel sur le concept de « Chimie Verte » ainsi que sur les principes qui y sont associés va être effectué.

I) La « Chimie Verte » : Définitions et principes

La « Chimie Verte » peut être définie comme étant la chimie qui permet de concevoir, de développer et d'implanter des procédés et des produits chimiques dans le but de réduire ou d'éliminer les substances dangereuses et/ou toxiques pour la santé et/ou l'environnement.¹ Cependant, dans un souci de rentabilité, le remplacement de ces procédés dits traditionnels par des procédés verts nécessite un retour sur investissement suffisamment important. Ce bénéfice économique, lié aux bénéfices écologiques permettrait alors de remplacer plus rapidement les procédés chimiques d'anciennes générations. Le principal défi de la « Chimie Verte » sera donc de développer des procédés plus respectueux de l'environnement et ayant des avantages économiques comparativement aux procédés traditionnels.

Afin de mesurer l'efficacité de ces procédés, deux indicateurs ont été mis en place au début des années 1990, par Trost et Sheldon. Le premier de ces indicateurs, introduit par Trost, est le facteur d'économie d'atomes³⁻⁵ qui est défini comme le rapport entre la masse molaire du produit désiré et la somme des masses molaires des réactifs affectés du coefficient stœchiométrique correspondant, soit la formule (Figure 1) :

¹ P.T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **2000**.

² P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 686.

³ B.M. Trost, *Science*, **1991**, 254, 1471.

⁴ B.M. Trost, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1995**, 34, 259.

⁵ B.M. Trost, *Acc. Chem. Res.*, **2002**, 35, 695.

Chapitre 1

$$\text{économie d'atomes} = \frac{v_j \times M_{\text{Produit désiré}}}{\sum_{i=1}^n |v_i| \times M_{\text{Réactif } i}}$$

Figure 1. Formule correspondant au facteur d'économie d'atomes

Ce facteur est égal à un lorsqu'aucune perte d'atomes n'a lieu durant la réaction chimique quels que soient le rendement et la sélectivité de cette réaction. Les réactions les plus connues ayant un facteur d'économie d'atomes égal à un sont les réactions d'hydrogénation/déshydrogénation, d'hydroformylation, de carbonylation, d'aldolisation, ou de Diels-Alder.

Le facteur environnemental E introduit par Sheldon^{6,7,8,9} permet de mesurer la quantité de déchets produits pour fabriquer un produit donné, comparativement à la quantité obtenue de ce produit. Plus le facteur environnemental E est proche de zéro et plus la quantité de déchets formés durant le procédé est faible, ce qui signifie donc que d'un point de vue gestion de déchets le procédé est efficace. Le Tableau 1 représente la valeur moyenne du facteur E pour les principaux domaines de l'industrie chimique ainsi que le tonnage annuel produit dans chacun de ces domaines.

Tableau 1. Facteur environnemental des principaux secteurs de l'industrie chimique

Secteur	Tonnage annuel	Facteur E
Industrie pétrolière	10 ⁶ - 10 ⁸	< 0,1
Chimie lourde	10 ⁴ - 10 ⁶	< 1 - 5
Chimie fine	10 ² - 10 ⁴	5 - 50
Industrie pharmaceutique	10 - 10 ³	25 - 100

On observe que le facteur E augmente avec la complexité et le nombre d'étapes nécessaire pour synthétiser les produits. Ainsi, la chimie fine et l'industrie pharmaceutique qui ont des facteurs E élevés produisent un nombre de déchets comparable à la chimie lourde avec des tonnages de produits bien moins importants. Cependant, la quantité de déchets ne suffit pas, à elle seule, pour établir le véritable impact environnemental. C'est pour cette raison que Sheldon a introduit le quotient environnemental EQ,⁸ obtenu en multipliant le facteur environnemental E par le coefficient Q (qui est fonction de la toxicité, de la facilité de séparation et du recyclage des déchets émis durant le procédé). Ainsi, le coefficient Q sera plus élevé pour un sel métallique tel que le chlorure de ruthénium que pour

⁶ R.A. Sheldon, *Chem. Ind. (London)*, **1992**, 903.

⁷ R.A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1233.

⁸ R.A. Sheldon, *Green Chem.*, **2007**, 9, 1273.

⁹ R.A. Sheldon, *Chem. Commun.*, **2008**, 3352.

du chlorure de sodium.⁸ Ce quotient EQ permet donc une mesure de l'impact environnemental plus proche de la réalité.

Le but de ce concept est donc de synthétiser des composés chimiques en diminuant au maximum l'utilisation de réactifs toxiques et la formation de sous-produits tout en utilisant des réactions rapides, sélectives et quantitatives. Pour cela, la synthèse de composés « plateformes » à partir de composés biosourcés qui contrairement aux composés fossiles possèdent l'avantage d'être renouvelable peut paraître une bonne alternative. L'utilisation de systèmes catalytiques peut être envisagée pour obtenir ces composés.

II) La catalyse au cœur de la chimie verte

La catalyse est considérée comme un des piliers fondamentaux de la « Chimie Verte »¹⁰ puisqu'elle en utilise de nombreux principes, permettant notamment de diminuer la quantité de déchets en maximisant l'économie d'atomes (grâce à la mise en place de procédés utilisant par exemple, le dihydrogène, le dioxygène ou encore le monoxyde de carbone) et de travailler, dans la mesure du possible, dans des conditions plus douces. Pour réaliser ces réactions, un composé chimique est utilisé en quantité sub-stoechiométrique, facilitant ainsi les réactions thermodynamiquement possibles en diminuant l'énergie nécessaire et en augmentant la vitesse de réaction. Il est appelé catalyseur.¹¹ L'espèce catalytique n'est pas altérée durant la réaction chimique.¹² Une faible quantité de catalyseur est donc suffisante. La catalyse permet ainsi d'obtenir le produit souhaité de manière plus rapide que lors de réactions stoechiométriques, en diminuant les quantités de réactifs utilisés et de déchets formés grâce à des réactions sélectives.

La catalyse offre un aspect économique intéressant. En effet, l'économie d'atomes, la diminution de la quantité de déchets, l'augmentation de sélectivité et l'utilisation de conditions catalytiques plus douces permettent de réduire les coûts grâce notamment à une réduction de la quantité d'énergie utilisée.¹³

La catalyse peut être séparée en trois grandes familles : la catalyse enzymatique, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène. Dans le cadre de cette partie bibliographique, une attention particulière a été portée sur la catalyse par les métaux (homogène, hétérogène et nanohétérogène).

¹⁰ P.T. Anastas, M.M. Kirchoff, T.C. Williamson, *Appl. Catal. A.*, **2001**, 221 (1-2), 3.

¹¹ R.A. Sheldon, I. Arends, U. Hanefeld, *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.

¹² G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.

¹³ J.L. Tucker, *Org. Process Res. Dev.*, **2006**, 10, 315.

II.1. Catalyse homogène par des métaux de transition

Lors d'une réaction de catalyse homogène, le catalyseur est toujours contenu dans la même phase que les réactifs et les produits.¹² La majeure partie des catalyseurs est à base de métaux de transition (bloc d de la classification périodique des éléments), stabilisés par des molécules possédant des propriétés de coordination vis-à-vis du métal utilisé. Ces molécules sont appelées ligands. Lors de réactions catalytiques en milieu homogène, l'activité catalytique et la sélectivité sont généralement élevées.¹⁴⁻¹⁶ Le recyclage du catalyseur ainsi que la récupération et la stabilité de celui-ci sont les principaux inconvénients de la catalyse homogène.¹⁷

II.2. Catalyse hétérogène

Lors d'une réaction de catalyse hétérogène, les catalyseurs et les réactifs se trouvent dans deux phases différentes. Le catalyseur est généralement solide alors que les réactifs sont en phase liquide ou gazeuse. Les conditions réactionnelles sont très variables mais peuvent atteindre des températures plus élevées que la catalyse homogène (> 500°C). Les activités catalytiques et les sélectivités sont généralement plus faibles. En revanche, les séparations catalyseur/produit permettant la récupération et le recyclage du catalyseur sont beaucoup plus faciles qu'en catalyse homogène.¹⁴ En effet, en présence d'un catalyseur solide, les produits obtenus, le plus souvent sous forme liquide ou gaz peuvent être facilement séparés (par extraction à l'aide d'un solvant ou par filtration par exemple dans le cas des liquides). La nature des catalyseurs utilisés est très variable avec notamment des oxydes de métaux de transition, des métaux sous forme massique ou supportés. Différents types de support tels que le charbon, ou les oxydes inorganiques (alumine, silice, dioxyde de titane, ...) peuvent être employés.

Ces différents types de catalyse possèdent des avantages mais également des inconvénients, avec notamment une recyclabilité difficile dans le cas de la catalyse homogène et des activités et sélectivités plus faibles en catalyse hétérogène. Les nanoparticules métalliques non supportées qui peuvent être considérées comme se trouvant à l'interface entre la catalyse homogène et la catalyse hétérogène peuvent être intéressantes à utiliser en raison de bonnes activités, de sélectivités réputées meilleures que celle de la catalyse hétérogène et de recyclage du catalyseur plus facile qu'en catalyse homogène.

¹⁴ S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications*, Wiley Interscience, **2000**.

¹⁵ E. Farnetti, R. Di Monte, J. Kaspar, *Inorganic and bio-inorganic chemistry Vol II.*, **2009**, 50.

¹⁶ N. Yan, C. Xiao, Y. Kou, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 1179.

¹⁷ B. Cornils, W.A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.

II.3. Nanoparticules métalliques : Généralités, synthèses et caractérisations

II.3.1. Généralités et stratégies de synthèse

Les nanoparticules métalliques ont été décrites pour la première fois par Graham sous le nom de colloïdes en 1861.¹⁸ La première synthèse de colloïdes a été réalisée par Faraday en 1857.¹⁹ Cette synthèse consiste en la réduction de l'acide tétrachloraurique (HAuCl₄) en milieu alcoolique en présence de phosphore. L'agglomération progressive de l'or, visuellement observable à l'œil nu dans les conditions utilisées a été décrite comme représentant la formation de colloïdes.

Les nanoparticules métalliques, en raison de leurs propriétés physico-chimiques à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massique,²⁰ interviennent dans de très nombreux domaines tels que la photochimie, l'optique, l'électronique ou la catalyse.²¹⁻²³ Bien qu'il n'existe pas de définitions précises, la taille des nanoparticules varie entre 1 et 100 nm.²⁴ L'utilisation principale de ces nanoparticules est la catalyse avec, dans ce cas, des tailles généralement comprises entre 1 et 20 nm.^{23,25} Ces nanoparticules métalliques possèdent des ratios surface/volume importants. Ces suspensions colloïdales peuvent combiner à la fois les avantages des catalyseurs homogènes et hétérogènes, à savoir, des systèmes stables, des activités élevées¹⁶ ainsi que des sélectivités spécifiques. De plus, ces nanoparticules peuvent être recyclées facilement à l'aide de méthodes classiques, de catalyse hétérogène ou homogène, telles que la centrifugation, la filtration, l'extraction du produit à l'aide d'un solvant, ou encore le remplacement de la phase organique dans le cas de la catalyse biphasique.^{16,26-28}

Depuis le début des années 2000, les travaux relatant l'utilisation de nanoparticules métalliques dispersées en solution ont connu un essor important. Différentes études ont, en effet, permis de développer des méthodes pour différencier les catalyseurs homogènes et les suspensions colloïdales.²⁹ De nombreux travaux plus anciens ont été considérés à tort comme étant de la catalyse homogène alors qu'il s'agissait en réalité de nanoparticules

¹⁸ T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1861**, 151, 183.

¹⁹ M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1857**, 147, 145.

²⁰ D. Astruc, F. Lu, J.R. Aranzaes, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2005**, 44, 7852.

²¹ A. Henglein, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1861.

²² J. Belloni, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **1996**, 1 (2), 184.

²³ A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757.

²⁴ M.D. Lechner, W. Mächtle, *Macromol. Symp.*, **1999**, 145, 1.

²⁵ G.A. Somorjai, R.M. Rioux, *Catal. Today*, **2005**, 100, 201.

²⁶ B. Souza, E. Leopoldino, D. Toldo, J. Dupont, F. Nome, *Langmuir*, **2012**, 28, 833.

²⁷ E. Guyonnet Bilé, R. Sassine, A. Denicourt-Nowicki, F. Launay, A. Roucoux, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6524.

²⁸ S. Chiang, B. Liaw, Y. Chen, *Appl. Catal. A.*, **2007**, 319, 144.

²⁹ J.A. Widegren, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A : Chem.*, **2003**, 198, 317.

métalliques comme expliqué par De Vries³⁰ ou Jones.³¹ D'autres études ont permis de montrer l'influence de la taille et de l'organisation des nanoparticules sur les activités catalytiques et les sélectivités permettant également le développement de ces nanoparticules.^{32,33}

Les nanoparticules métalliques peuvent être préparées dans différents milieux réactionnels. Elles peuvent en effet être préparées en milieu aqueux, organique ou dans des liquides ioniques.¹⁶ Enfin, ces nanoparticules peuvent rester en suspension dans le milieu ou être déposées sur différents supports soit par imprégnation (synthèse des nanoparticules directement sur le support) soit par adsorption (nanoparticules préalablement préparées puis adsorbées sur le support).

II.3.1.1. Stratégies de synthèse des nanoparticules métalliques

Il existe deux types d'approches concernant la synthèse des nanoparticules. D'une part, les méthodes physiques dites « top-down », qui consistent en la fragmentation d'un métal massif en nanoparticules, et reposent principalement sur la théorie du mûrissement d'Ostwald.³⁴ L'inconvénient majeur de cette méthode est le coût élevé de ces techniques avec notamment l'utilisation d'appareillage à coût élevé ainsi que de grande quantité d'énergie. Il peut s'agir de méthode mécanique (broyage), de méthode thermique ou encore de méthode irradiante (ablation laser).³⁵

D'autre part, les méthodes chimiques dites « bottom-up », qui consistent en la réduction chimique d'un précurseur métallique, en présence d'un solvant, permettant l'obtention d'atomes zérovalents qui, après coalescence et croissance, forment des assemblages de quelques centaines de nanomètres. Ces méthodes paraissent plus intéressantes car elles permettent un bon contrôle des tailles et formes des nanoparticules métalliques zérovalentes permettant ainsi d'obtenir des résultats reproductibles en étant plus faciles à mettre en œuvre que les méthodes physiques (Schéma 1).

³⁰ A.H.M De Vries, F.J. Parlevliet, L. Schmeider-van de Vondervoort, J.H.M Mommers, H.J.W. Henderickx, M.A.M. Walet, J.G. De Vries, *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, 344, 996.

³¹ N.T.S. Phan, M. Van Der Sluys, C.W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 609.

³² Y. Li, E. Bonne, M.A. El-Sayed, *Langmuir*, **2002**, 18, 4921.

³³ C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1025.

³⁴ W. Ostwald, *Colloid-Z*, **1907**, 1, 291.

³⁵ G. Schmid, D. Fenske, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2010**, 368, 1207.

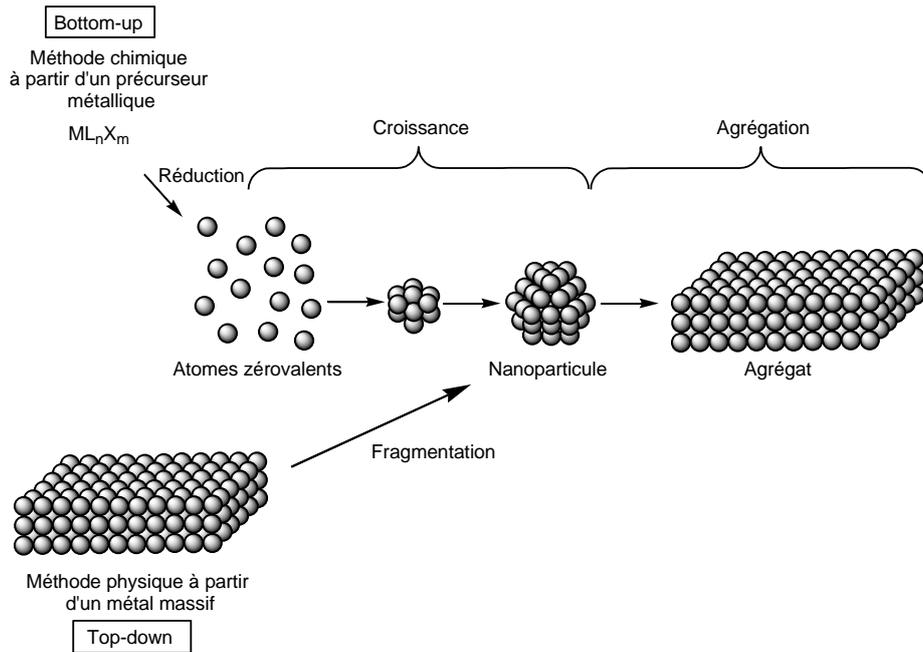


Schéma 1. Principales voies de synthèses de nanoparticules métalliques

Les nanoparticules présentent généralement une géométrie régulière sous forme de polyèdres formés par un empilement compact d'atomes métalliques autour d'un atome de base. Finke a proposé une représentation idéalisée de cet empilement qui montre que, plus la taille d'une nanoparticule diminue, plus la proportion d'atomes de surface augmente (Tableau 2).³⁶

Tableau 2. Représentation idéale de nanoparticules octaédriques indiquant le nombre d'atomes de surface en fonction de la taille des nanoparticules³⁶

Cluster					
Nombre de couches	1	2	3	4	5
Nombre d'atomes	13	55	147	309	561
Nombre d'atomes de surface	12	42	92	162	252
Pourcentage d'atomes de surface	92%	76%	63%	52%	45%

Différentes études ont été réalisées afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels intervenant durant la formation de nanoparticules métalliques par la méthode « bottom-up ». Turkevich fut le premier à proposer une synthèse reproductible de nanoparticules. Il s'agissait de la réduction de tétrachloroaurate par du citrate de sodium.³⁷⁻³⁹

³⁶ J.D. Aiken III, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 145, 1.

³⁷ J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the faraday society*, **1951**, 55.

³⁸ J. Turkevich, G. Kim, *Science*, **1970**, 169, 873.

Chapitre 1

Le mécanisme proposé peut être décomposé en trois étapes : *i*) la nucléation *ii*) la croissance *iii*) l'agglomération contrôlée des nanoparticules grâce à la stabilisation par les groupements citrate.³⁷

Plus récemment, de nouvelles études cinétiques et thermodynamiques, notamment menées par Bönnemann, ont permis de déterminer avec plus de précision le mécanisme de formation de ces colloïdes. Le sel métallique est réduit pour former des atomes métalliques zérovalents qui entrent en collision avec d'autres atomes métalliques, chargés ou non afin de former de manière irréversible un centre atomique stable composé d'atomes zérovalents (Schéma 2).⁴⁰ Le diamètre de ce centre atomique stable dépend à la fois de la différence de potentiel oxydo-réducteur entre le sel métallique et l'agent réducteur ainsi que de la force des liaisons métal-métal.⁴¹

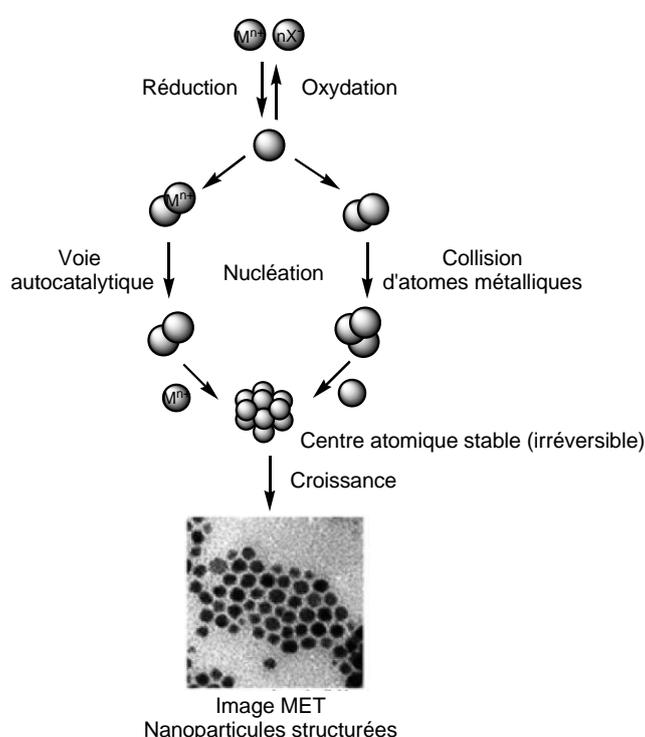


Schéma 2. Formation de nanoparticules métalliques par réduction d'un sel métallique⁴⁰

Finke a proposé une approche mécanistique basée sur des calculs cinétiques qui a permis de montrer que les nanoparticules de métaux de transition (Ir, Pt, ...) ont une tendance naturelle à s'agréger en l'absence de stabilisant. Ces recherches ont permis de

³⁹ B.V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, *85*, 3317.

⁴⁰ H. Bönnemann, K.S. Nagabhushana, *JNMES*, **2004**, *7*, 93.

⁴¹ H. Bönnemann, R.M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2455.

proposer un mécanisme général en quatre étapes pour la synthèse de nanoparticules de métaux de transition (Schéma 3).⁴²⁻⁴⁵

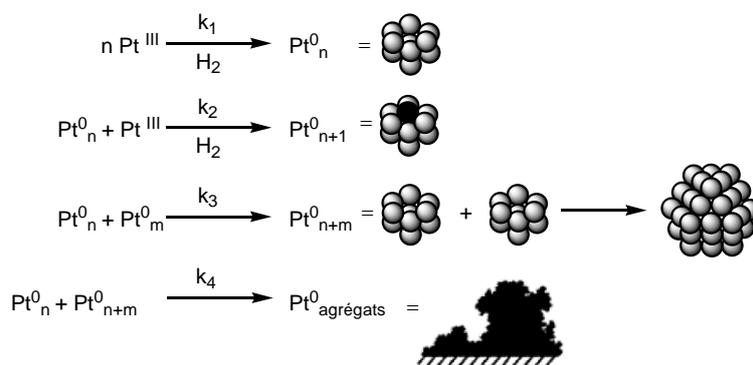


Schéma 3. Mécanisme autocatalytique en quatre étapes proposé par Finke⁴⁴

Les quatre étapes décrites ci-dessus par Finke (k_1 à k_4) sont :

Dans la première étape, le sel métallique est réduit en atome métallique zérovalent qui s'associe de manière lente et continue avec d'autres atomes. Dans la deuxième étape, une croissance rapide et autocatalytique de la nanoparticule est observée. Dans la troisième étape, deux entités métalliques s'agglomèrent entre elles afin de former des nanoparticules de tailles plus importantes. Enfin, dans la dernière étape, les nanoparticules continuent de croître en s'associant entre elles entraînant la formation d'agrégats. L'existence de ces différentes étapes a été démontrée grâce à différents types d'analyses (RMN, MET, XPS) ainsi que par des simulations numériques.⁴³

Comme indiqué précédemment, le mécanisme proposé par Finke a ainsi permis de démontrer que les nanoparticules métalliques tendent naturellement à s'associer à d'autres nanoparticules jusqu'à la formation d'agrégats qui entraîne une perte de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques. Ces nanoparticules sont donc cinétiquement et thermodynamiquement instables, l'utilisation d'agents stabilisants interagissant avec la surface des nanoparticules est donc nécessaire pour éviter ces phénomènes d'agrégation.^{23,46} Afin d'être utilisées durant la catalyse, les nanoparticules doivent conserver leurs petites tailles et leur état de dispersion en solution. Deux types de force permettent de contrôler la stabilisation et l'agrégation des nanoparticules, il s'agit des forces externes et inter-particulaires.

⁴² B. J. Hornstein, R.G. Finke, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 139.

⁴³ C. Besson, E.E. Finney, R.G. Finke, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 4925.

⁴⁴ C. Besson, E.E. Finney, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8179.

⁴⁵ E.E. Finney, S.P. Shields, W.E. Buhro, R.G. Finke, *Chem. Mater.*, **2012**, 24, 1718.

⁴⁶ L. Duran Pachon, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem.*, **2008**, 22, 288.

II.3.1.2. Description des forces en solution

II.3.1.2.a. Les forces externes

Les nanoparticules peuvent être soumises à différentes forces externes telles que :

- Les forces d'inerties provoquées par l'agitation des molécules de solvant et donnant lieu aux mouvements browniens.⁴⁷
- Les forces gravitationnelles représentées à la fois par le champ gravitationnel terrestre et par la poussée d'Archimède.⁴⁷ Cependant, pour des particules de petites tailles, le mouvement brownien engendré par l'agitation des molécules de solvant va dominer l'effet de ces forces gravitationnelles qui sont donc négligeables.
- Les forces de friction provoquées par les contacts entre le solvant et les nanoparticules.

II.3.1.2.b. Les forces inter-particulaires

Les nanoparticules sont composées d'un grand nombre d'atomes, qui entraînent donc des interactions attractives beaucoup plus importantes que celles existant entre deux atomes isolés. Ces interactions sont provoquées par le mouvement des électrons dans les atomes. Ces forces attractives sont appelées forces de Van Der Waals et dépendent principalement de la taille des particules.

En l'absence de forces répulsives opposées aux forces de Van Der Waals, les nanoparticules s'agrègent. L'utilisation d'agents stabilisants induit donc la présence de ces forces répulsives et permet la stabilisation des nanoparticules en solution.⁴⁸

Le mécanisme général de stabilisation des nanoparticules métalliques a été développé par Derjaguin et Landau⁴⁹ et par Verwey et Overbeek⁵⁰ (théorie DLVO) (Schéma 4).

La théorie DLVO permet de calculer l'énergie totale qui correspond à la somme de l'énergie d'attraction (négative) due aux forces de Van Der Waals et de l'énergie de répulsion (positive) due à la présence d'un agent stabilisant. Ces courbes d'énergie attractive et répulsive dépendent de la distance entre les particules et démontrent la nécessité de l'utilisation d'agents stabilisants pour éviter l'agrégation des nanoparticules.

⁴⁷ D.Chicea, *J. Optoelec. Adv. Mater.*, **2008**, 10, 264.

⁴⁸ J.T.G Overbeek, *Colloidal dispersions*; J.G. Goodwin, Ed., *Royal Society of Chemistry : London*, **1981**, 1.

⁴⁹ B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim.*, **1941**, 14, 633.

⁵⁰ E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, **1948**.

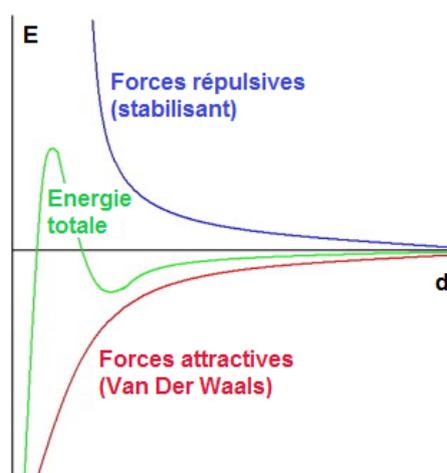


Schéma 4. Energie potentielle en fonction de la distance entre deux particules²³

II.3.2. Méthode de synthèse des nanoparticules métalliques

II.3.2.1. Méthodes de stabilisation

Trois grandes familles d'interactions sont généralement proposées pour permettre la stabilisation des nanoparticules : électrostatique, stérique et électrostérique.

II.3.2.1.a. Stabilisation électrostatique

Les composés ioniques, tels que les carboxylates ou les polyoxoanions, dissous en solution, le plus souvent aqueuse, peuvent générer une stabilisation électrostatique. En effet, l'adsorption de ces composés et de leurs contre-ions sur la surface métallique génère une double couche électrique autour des nanoparticules (Schéma 5). Cette double couche entraîne une répulsion coulombienne qui, pour un potentiel électrique suffisamment important, permet d'éviter l'agrégation des nanoparticules métalliques.^{23,36}

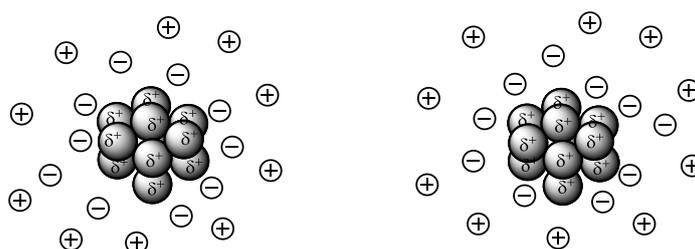


Schéma 5. Stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques²³

Les groupements carboxylates sont connus pour être de bons stabilisants de nanoparticules. Dans toutes les synthèses réalisées, le stabilisant est placé dans des conditions de pH suffisamment élevées pour être en présence majoritairement de la forme carboxylate du composé. Des nanoparticules d'or ont été stabilisées par du citrate de

sodium^{37,39} de l'acide mercaptosuccinique⁵¹ ou par l'acide gallique⁵² alors que des nanoparticules d'argent ont pu être stabilisées par de l'acide 3-mercaptopropionique.⁵³

Les polyoxométalates (POM) font également partie des différents agents de stabilisation électrostatique de nanoparticules métalliques.^{54, 55} De nombreux polyoxométalates sont connus pour stabiliser les nanoparticules métalliques ($[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$,⁵⁶ $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ ou $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$,⁵⁷ ...).

II.3.2.1.b. Stabilisation stérique

Une couche protectrice peut être formée par l'adsorption de composés tels que des polymères, des oligomères ou des dendrimères (Schéma 6). C'est cette couche qui permet d'éviter l'agglomération des nanoparticules grâce premièrement, à une diminution du mouvement dans l'espace inter-particule, entraînant une diminution de l'entropie et deuxièmement à une répulsion osmotique (provoquée par une forte concentration locale de stabilisants) qui empêche les couches de s'interpénétrer et donc les nanoparticules de s'agréger.²³ Selon la solubilité de l'agent protecteur, ce type de stabilisant peut être appliqué en milieu aqueux ou organique.

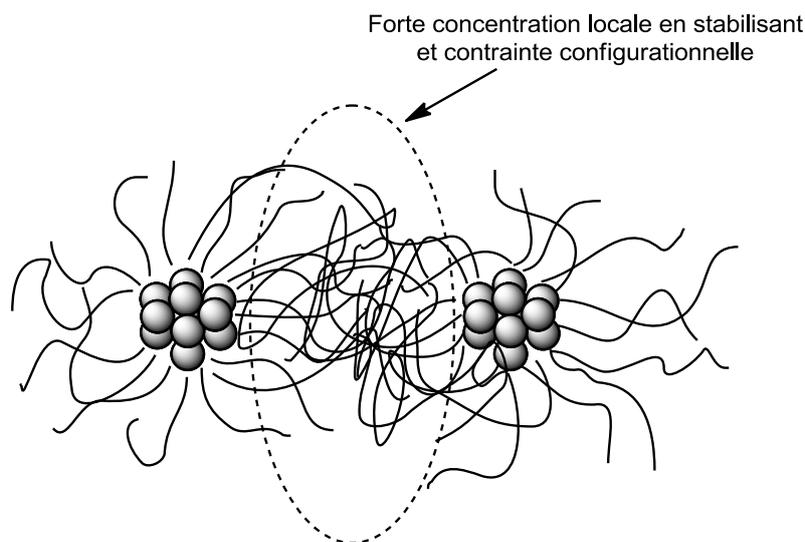


Schéma 6. Stabilisation stérique de nanoparticules métalliques²³

⁵¹ S. Chen, K. Kimura, *Langmuir*, **1999**, 15, 1075.

⁵² K. Yoosaf, B.I. Ipe, C.H. Suresh, K.G. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 12839.

⁵³ K. Mori, A. Kumani, M. Tomonari, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 16850.

⁵⁴ T. Hsu-Yao, K.P. Browne, N. Honesty, Y.J. Tong, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, 13, 7433.

⁵⁵ Y. Wang, I.A. Weinstock, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 7479.

⁵⁶ A.Z. Ernst, L. Sun, K. Wiaderek, A. Kolary, S. Zoladek, P.J. Kulesza, J.A. Cox, *Electroanalysis*, **2007**, 19, 2103.

⁵⁷ T. Triantis, A. Troupis, E. Gkika, G. Alexakos, N. Boukos, E. Papaconstantinou, A. Hiskia, *Catal. Today*, **2009**, 144, 2.

Chapitre 1

Parmi les différentes familles existant dans la littérature, le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), l'alcool polyvinylique, le poly(vinylacétate) ou encore le poly(méthyl-vinyléther) sont des polymères couramment employés pour la synthèse des nanoparticules (Schéma 7).

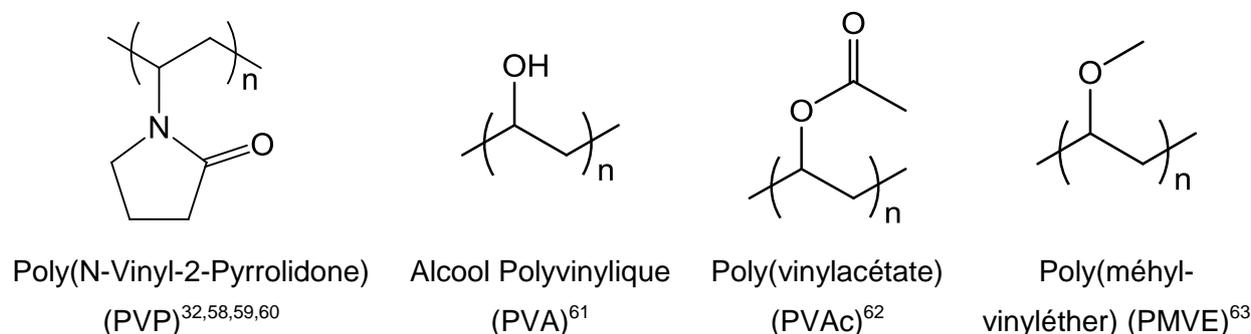


Schéma 7. Structures de polymères utilisés dans la stabilisation de nanoparticules métalliques

Les dendrimères peuvent être comparés à des « arbres » moléculaires possédant une architecture tridimensionnelle branchée permettant de stabiliser ou d'encapsuler les nanoparticules.^{20, 64, 65} Les principaux dendrimères sont : le poly(propylène imine) et le poly(amidoamine). La stabilisation de nanoparticules métalliques par des dendrimères peut être réalisée de trois manières différentes. Les nanoparticules peuvent être encapsulées dans le dendrimère (Schéma 8a), elles peuvent être stabilisées à la surface du dendrimère grâce aux groupes fonctionnels (contenant S, N, P ou O) se situant à la périphérie du dendrimère (Schéma 8b) ou être entourées par plusieurs dendrimères (Schéma 8c).⁶⁶ L'équipe d'Astruc a synthétisé des nanoparticules de différents métaux (Pd, Pt, Au) stabilisées par ces dendrimères.⁶⁶⁻⁷⁰

⁵⁸ H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett*, **1978**, 545.

⁵⁹ H. Hirai, H. Chawanya, N. Toshima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 682.

⁶⁰ N. Gacem, P. Diao, *Colloids Surf., A*, **2013**, 417, 32.

⁶¹ H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem. A*, **1979**, 13, 727.

⁶² K.E. Kavanagh, F.F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, **1943**, 65, 2121.

⁶³ K. Naka, Y. Chujo, *Nanohybridization of Organic-Inorganic Materials* (Eds A. Muramatsu, T. Miyashita), **2009**, 3.

⁶⁴ L. Balogh, D.A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7355.

⁶⁵ R.M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L.K. Yeung, *Acc. Chem. Res*, **2001**, 34, 181.

⁶⁶ P. Zhao, N. Li, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 638.

⁶⁷ D. Astruc, *Tetrahedron : Asymmetry*, **2010**, 21, 1041.

⁶⁸ S. Gatard, L. Liang, L. Salmon, J. Ruiz, D. Astruc, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, 52, 1842.

⁶⁹ K. Yamamoto, T. Imaoka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2006**, 79, 511.

⁷⁰ D. Wang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.*, **2013**, 257, 2317.

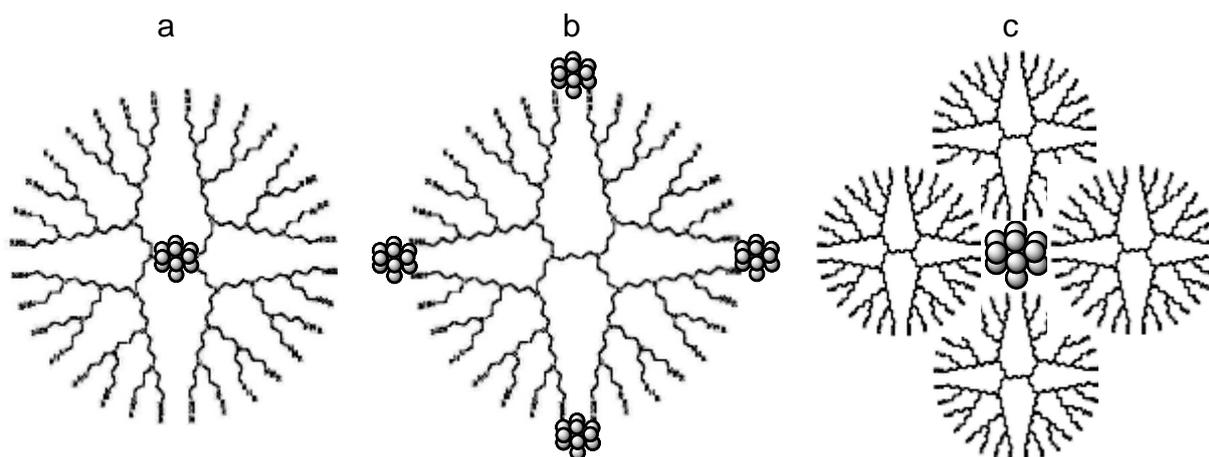


Schéma 8. Stabilisations des nanoparticules métalliques par le poly(propylène imine)

Des ligands encombrés peuvent également être utilisés comme stabilisants stériques de nanoparticules grâce, comme précédemment, à leurs propriétés de coordination. Les ligands généralement employés sont les phosphines (PPh_3),^{71,72} les thiols (alkanethiols)⁷³ ou encore les amines.⁷⁴ Les ligands utilisés dépendent du domaine d'application des nanoparticules. En catalyse, ce sont généralement les amines⁷⁵ et les phosphines⁷⁶ qui sont les plus couramment utilisées, les thiols étant connus pour empoisonner les catalyseurs entraînant une baisse importante de l'activité catalytique.⁷⁵

II.3.2.1.c. Stabilisation électrostatique

Un troisième type de stabilisation peut permettre d'éviter l'aggrégation des nanoparticules métalliques, il s'agit de l'approche électrostatique combinant les effets stériques et électrostatiques.

Ce type de stabilisation a été proposé pour la première fois par Finke en 1994, pour la stabilisation de nanoparticules d'iridium, avec l'utilisation de $(\text{NBu}_4^+)_9(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})^{9-}$ comme stabilisant électrostatique constitué d'un cation tétrabutylammonium associé à un polyoxoanion de type $(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62})^{9-}$ (Schéma 9).⁷⁷ Dans ce cas, le polyoxoanion joue le rôle de stabilisant électrostatique alors que les quatre groupements butyles présents sur le cation ammonium permettent la stabilisation stérique.

⁷¹ A. Duteil, G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 31.

⁷² A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.J. Casanova, P. Lecante, J.S. Bradley, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 1978.

⁷³ M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 801.

⁷⁴ G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, S. Peschel, *J. Mol. Catal. A : Chem.* **1996**, *107*, 95.

⁷⁵ M. Moreno, F.J. Ibanez, J.B. Jasinski, F.P. Zamborini, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4389.

⁷⁶ D. Gonzalez-Galvez, P. Nolis, K. Philippot, B. Chaudret, P.W.N.M. Van Leeuwen, *ACS Catal.*, **2012**, *2*, 317.

⁷⁷ Y. Lin, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8335.

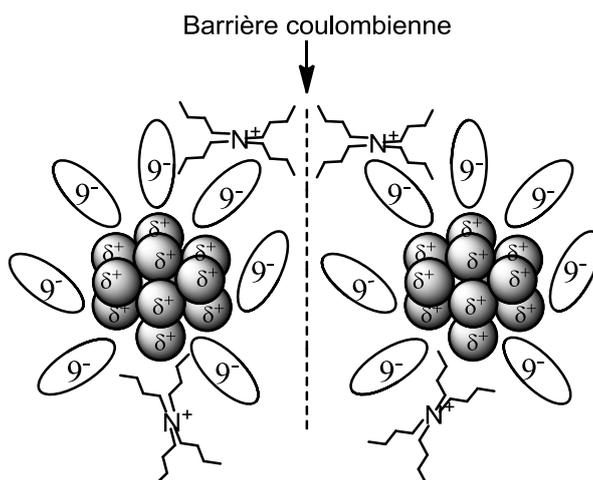


Schéma 9. Stabilisation de nanoparticules par des polyoxoanions

Une autre méthode de stabilisation électrostérique a été utilisée par Roucoux et Patin et à partir de tensioactifs ioniques tels que des sels d'ammonium quaternaire. Ces composés possèdent à la fois une chaîne alkyle hydrophobe générant la stabilisation stérique et un groupement ammonium hydrophyle générant la stabilisation électrostatique.^{78, 79} Un mécanisme de stabilisation en « double couche »^{80,81} des nanoparticules de ruthénium utilisant ces sels d'ammonium quaternaire a été proposé (Schéma 10).^{82,83}

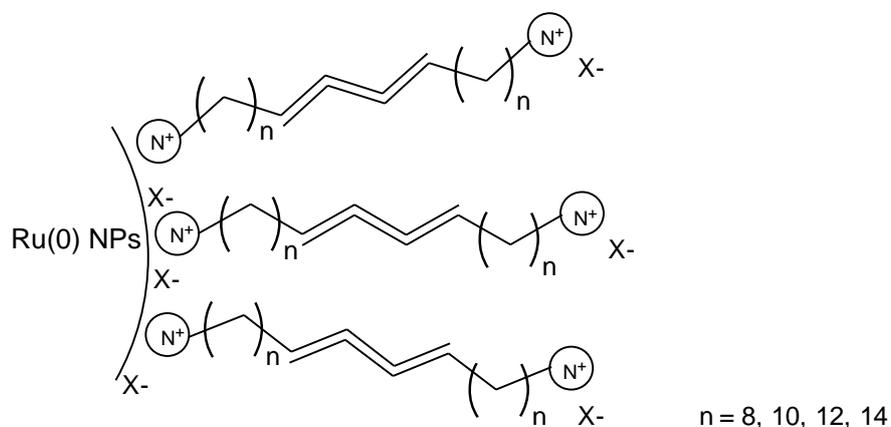


Schéma 10. Stabilisation « double couche » des nanoparticules de ruthénium par des sels d'ammonium quaternaire⁸³

Les sels d'onium (parmi lesquels se trouvent les liquides ioniques) sont également connus pour être de bons milieux réactionnels non conventionnels pour les nanoparticules.

⁷⁸ J. Schultz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.*, **1999**, 535.

⁷⁹ J. Schultz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 618.

⁸⁰ S. Wu, D. Chen, *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 273, 165.

⁸¹ B. Nikoobakht, M. El-Sayed, *Langmuir*, **2001**, 17, 6368.

⁸² A. Roucoux, J. Schultz, H. Patin, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 222.

⁸³ A. Nowicki, V. Le Bouliare, A. Roucoux, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 2326.

Chapitre 1

Ces sels peuvent également être de bons stabilisants électrostatiques grâce à une combinaison judicieuse du couple anion/cation et d'une chaîne alkyle.^{26,84-86} Ils peuvent également servir d'agent de réduction chimique de nanoparticules, comme cela a été montré sur le palladium principalement.^{87,88}

Plus récemment, en 2011, Dyson a synthétisé des nanoparticules de rhodium stabilisées par un polymère dérivé du poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) contenant une fonction carboxylate sur chacune des unités monomériques : le poly-3,3-di(éthoxycarbonyl)-1-vinylpyrrolidinone (PVP-COO⁻) (Schéma 11).⁸⁹

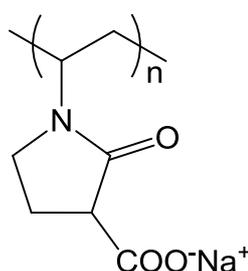


Schéma 11. Structure du poly-3,3-di(éthoxycarbonyl)-1-vinylpyrrolidinone⁸⁹

L'équipe de Dyson a montré un effet bénéfique de la présence de ce groupement carboxylate sur la taille des nanoparticules de rhodium et surtout sur leur stabilité lors du recyclage comparativement au catalyseur stabilisé par le PVP. En effet, lors du recyclage réalisé sur le toluène, une chute de 90% de conversion est observée après 3 cycles successifs en présence de PVP seul alors qu'aucune perte significative d'activité n'est observée après 9 cycles successifs avec le catalyseur stabilisé par le PVP-COO⁻. Cette stabilité a également été confirmée par microscopie électronique en transmission avec des nanoparticules de tailles similaires avant et après catalyse dans le cas du catalyseur stabilisé par le PVP-COO⁻ (Figure 2).

⁸⁴ A. Verena Mudring, T. Alammari, T. Bäcker, K. Richter, *In Ionic Liquids: From Knowledge to Application*; N. Plechkova et al, ACS symposium Series, ACS : Washington DC, **2010**, 177.

⁸⁵ J.D. Scholten, B.C. Leal, J. Dupont, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 184.

⁸⁶ J. Dupont, M.R. Meneghetti, *Curr. Opin. Coll. Int. Sci.*, **2013**, 18, 54.

⁸⁷ M.T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater.*, **1999**, 11, 773.

⁸⁸ M.T. Reetz, J.G. De Vries, *Chem. Commun.*, **2004**, 1559.

⁸⁹ N. Yan, Y. Yuan, P. Dyson, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2529.

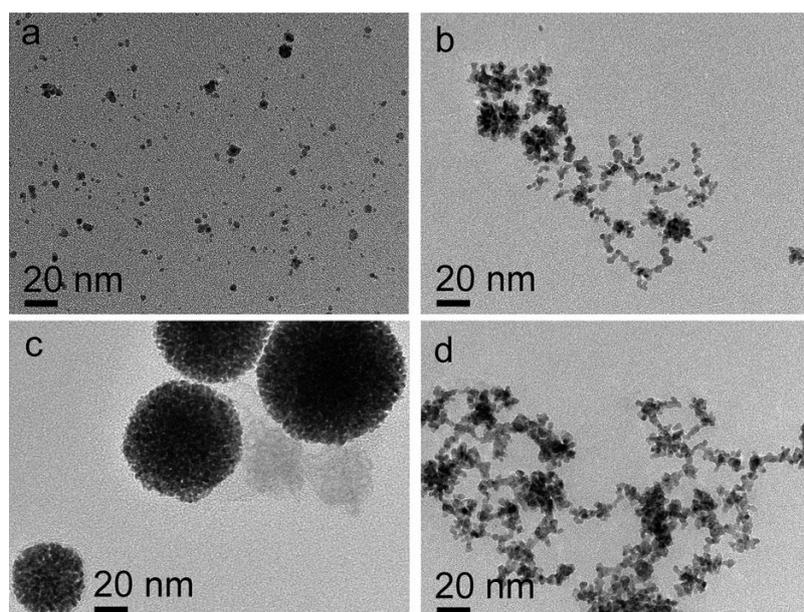


Figure 2. Images MET de nanoparticules de rhodium stabilisées par le PVP (a), PVP-COO⁻ (b), PVP après 5 cycles (c) et PVP-COO⁻ après 5 cycles (d)⁸⁹

D'autres types de molécules organiques sont également connus pour être de bons stabilisants de nanoparticules.

II.3.2.1.d Stabilisation par les cyclodextrines

Les cyclodextrines sont des molécules cages capables de stabiliser les nanoparticules métalliques. Les cyclodextrines peuvent utiliser différents types de stabilisation en fonction des modifications qui leurs sont apportées.

II.3.2.1.d.i. Généralités sur les cyclodextrines

Ces molécules sont en fait des oligosaccharides cycliques constitués par l'assemblage de motifs D-glucopyranose reliés par des liaisons α -(1-4).⁹⁰ Les cyclodextrines les plus utilisées comportent 6, 7 ou 8 unités glucosiques et sont respectivement nommées α , β et γ -cyclodextrine (Schéma 12). Elles possèdent une cavité hydrophobe et une surface externe hydrophile.

⁹⁰ H. Taira, H. Nagase, T. Endo, H. Ueda, *J. Incl. Phenom. Macro. Chem.*, **2006**, 56, 23.

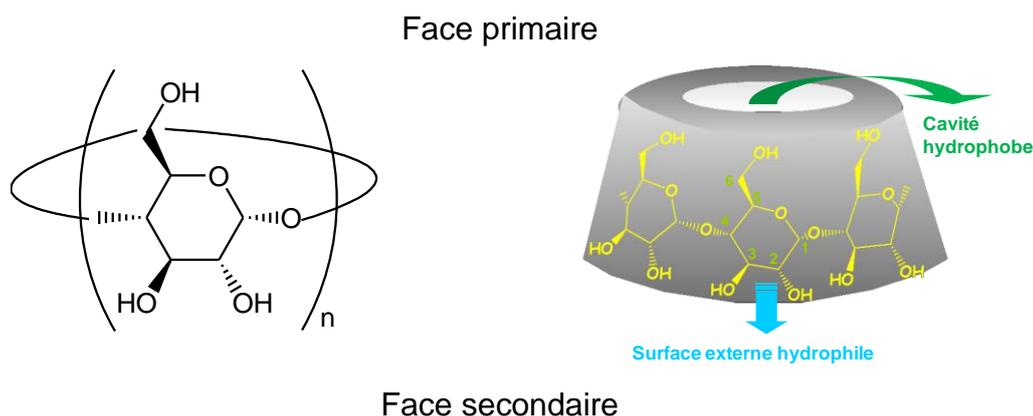


Schéma 12. Structure chimique et tridimensionnelle des cyclodextrines

La propriété la plus connue des cyclodextrines est leur faculté à améliorer la solubilisation dans l'eau de molécules organiques, peu ou pas hydrosolubles, en formant des complexes d'inclusion grâce à leur cavité hydrophobe (Schéma 13).⁹¹

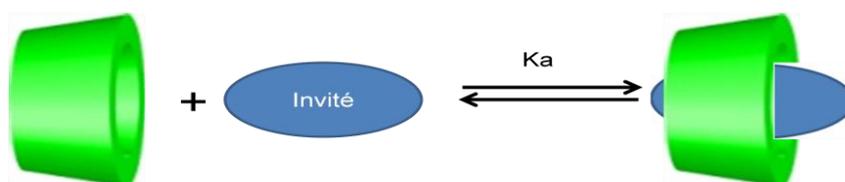
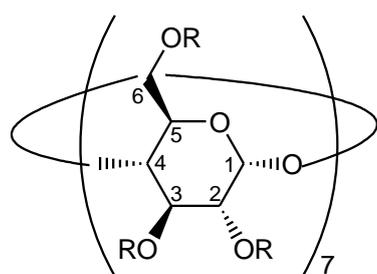


Schéma 13. Formation d'un complexe d'inclusion 1 : 1 entre une cyclodextrine et un invité
Ka représente la constante d'association entre la cyclodextrine et l'invité

Afin d'améliorer leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, propriétés complexantes), il est possible de modifier les cyclodextrines natives, en fonctionnalisant les groupements hydroxyles de la cyclodextrine. Les cyclodextrines commerciales les plus connues sont les cyclodextrines méthylées (RaMe-CD, CrysMe-CD) et hydroxypropylées (HP-CD) (exemple de la β -CD sur le Schéma 14).⁹² Le degré de substitution (DS) correspond au nombre de fonctions hydroxyles modifiées par unité glucopyranose. La RaMe-CD (Randomly Methylated = aléatoirement méthylée) par exemple, est synthétisée à l'aide d'iodure de méthyle. Les groupements OH sont, dans ce cas, modifiés aléatoirement en position 2, 3 et 6.

⁹¹ M.E. Brewster, T. Loftsson, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **2007**, 59, 645.

⁹² A.R. Khan, P. Forgo, K.J. Stine, V.T. D'Souza, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1977.



RaMe-β-CD	DS = 1,8
R = H ou CH ₃	
CrysMe-β-CD	DS = 0,6
R = H ou CH ₃	
HP-β-CD	DS = 0,6
R = H ou CH ₂ -CH(OH)-CH ₃	

Schéma 14. Structures de β-CD modifiées

Grâce à ses propriétés complexantes, la cyclodextrine peut être utilisée en catalyse biphasique en milieu aqueux. Elle joue généralement le rôle de transporteur de matière entre la phase organique et la phase aqueuse en formant un complexe d'inclusion avec un substrat hydrophobe. La réaction entre le catalyseur hydrosoluble et le substrat devient ainsi possible dans la phase aqueuse ou à l'interface entre la phase aqueuse et la phase organique (Schéma 15).⁹³

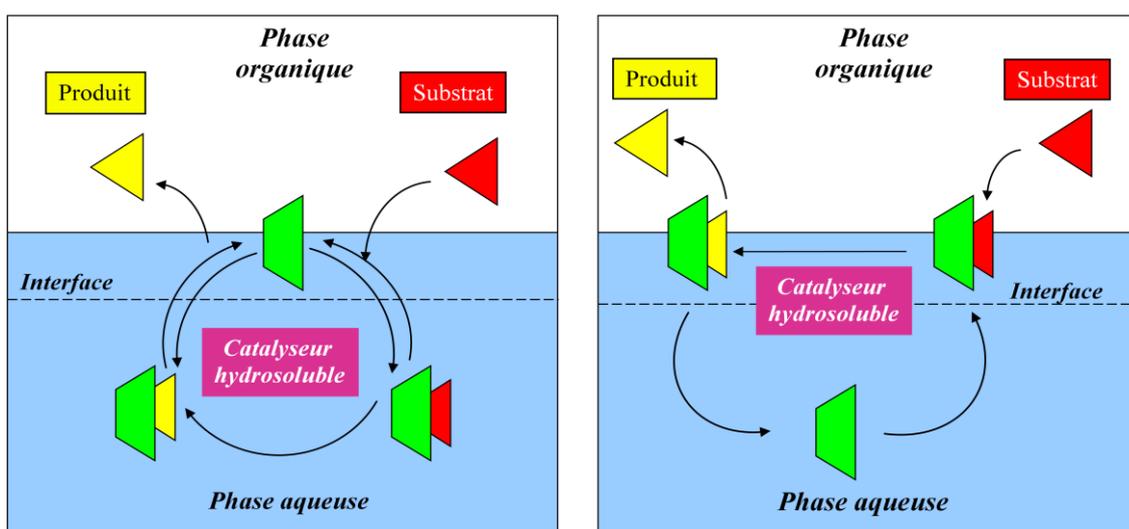


Schéma 15. Principe de l'utilisation de cyclodextrine en catalyse biphasique⁹³

II.3.2.1.d.ii. Stabilisation par les cyclodextrines natives

En 1983, les cyclodextrines ont été utilisées pour la première fois comme agent de stabilisation stérique des nanoparticules. Ces synthèses de nanoparticules ont été réalisées par le groupe de Hirai et utilisent des cyclodextrines natives (α -CD, β -CD et γ -CD) pour stabiliser des nanoparticules de rhodium.⁹⁴ Les résultats obtenus ont montré une meilleure stabilisation de ces nanoparticules en présence de β -CD plutôt qu'en présence d' α -CD alors que la γ -CD ne permet pas de stabiliser ces nanoparticules. Ces nanoparticules stabilisées

⁹³ L. Leclercq, H. Bricout, S. Tilloy, E. Monflier, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, 307, 481.

⁹⁴ M. Komiyama, H. Hirai, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **1983**, 56, 2833.

par la β -CD ont ensuite été testées en catalyse pour l'hydrogénation de différentes cétones parmi lesquelles la 3-butèn-2-one.

Plus récemment, des nanoparticules d'or, d'argent et bimétalliques (or et argent) ont été synthétisées par le groupe de Pal en utilisant la β -CD comme agent stabilisant. La synthèse est réalisée à chaud sous un pH compris entre 10 et 12 et permet d'obtenir des nanoparticules de taille moyenne comprise entre 11 et 13 nm.⁹⁵

II.3.2.1.d.iii. Stabilisation par des cyclodextrines modifiées

Au début des années 2000, d'autres synthèses ont été réalisées, par le groupe de Kaifer avec l'utilisation de cyclodextrines perthiolées (per-6 où chaque groupement OH en position 6 est remplacé par un groupement SH sur le motif glucopyranose) (Schéma 16).

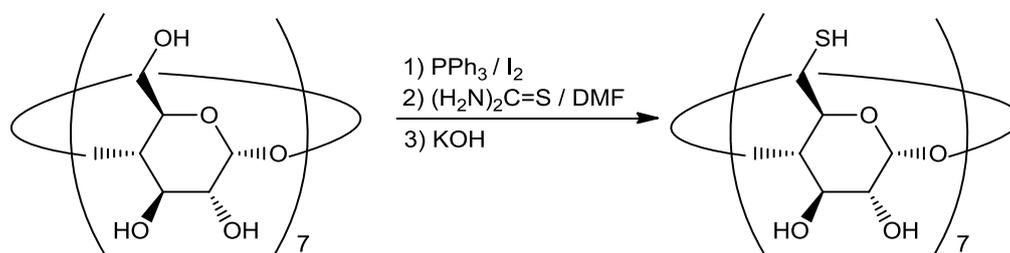


Schéma 16. Synthèse de la β -CD perthiolée⁹⁶

L'utilisation de ce type de cyclodextrine permet une stabilisation des nanoparticules, non plus grâce à la cavité hydrophobe de la cyclodextrine, mais directement grâce à ces groupements thiolés,⁹⁷⁻⁹⁹ qui sont connus pour être de bons stabilisants de nanoparticules métalliques grâce à leurs propriétés de coordination vis-à-vis des métaux.¹⁰⁰ Cette synthèse a été réalisée avec différents métaux : l'or, le platine et le palladium (Schéma 17).^{97,101,102}

⁹⁵ S. Pande, S. Ghosh, S. Prahara, S. Panigrahi, S. Basu, S. Jana, A. Pal, T. Tsukuda, T. Pal, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 10806.

⁹⁶ M.T. Rojas, R. Königer, J.F. Stoddart, A.E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 336.

⁹⁷ J. Liu, W. Ong, E. Roman, M.J. Lynn, A.E. Kaifer, *Langmuir*, **2000**, *16*, 3000.

⁹⁸ J. Alvarez, J. Liu, E. Roman, A.E. Kaifer, *Chem. Commun.*, **2000**, 1151.

⁹⁹ L. Strimbu, J. Liu, A.E. Kaifer, *Langmuir*, **2003**, *19*, 483.

¹⁰⁰ F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M.J. Casanove, B. Chaudret, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 703.

¹⁰¹ J. Liu, J. Alvarez, W. Ong, E. Roman, A.E. Kaifer, *Langmuir*, **2001**, *17*, 6762.

¹⁰² L. Strimbu, J. Liu, A.E. Kaifer, *Langmuir*, **2001**, *19*, 483.

Chapitre 1

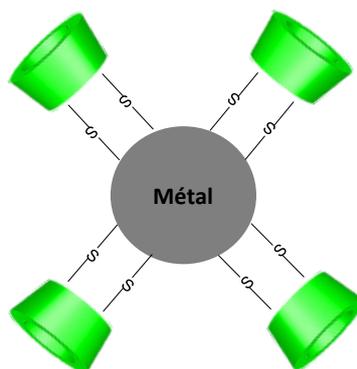


Schéma 17. Stabilisation de nanoparticules métalliques par des cyclodextrines perthiolées⁹⁹

Les travaux de Roucoux et Monflier ont montré que des cyclodextrines méthylées, telles que la RaMe- β -CD, pouvaient être employées comme stabilisant de nanoparticules de ruthénium actives dans des réactions de catalyse en phase aqueuse. Les nanoparticules sont synthétisées par réduction chimique du sel de ruthénium (RuCl_3) par du borohydrure de sodium en présence de RaMe- β -CD. Ces nanoparticules peuvent être utilisées pour l'hydrogénation de substrats organiques en catalyse biphasique.^{103,104} Dans ces conditions, il a été proposé que la cyclodextrine pouvait jouer de multiples rôles durant la catalyse. La cyclodextrine sert à la fois de stabilisant des nanoparticules grâce aux interactions hydrophobes entre la nanoparticule métallique et la cavité de la cyclodextrine, d'agent de transfert de phase et également d'agent complexant du substrat permettant des variations de sélectivité (Schéma 18).¹⁰³

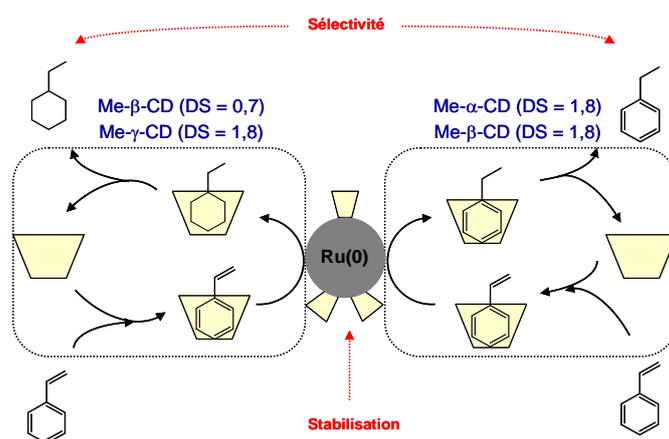


Schéma 18. Schéma d'hydrogénation par des nanoparticules de Ru(0) stabilisées par des cyclodextrines méthylées¹⁰³

¹⁰³ A. Nowicki, Y. Zhang, B. Léger, J-P. Rolland, H. Bricout, E. Monflier, A. Roucoux, *Chem. Commun.*, **2006**, 296.

¹⁰⁴ A. Denicourt-Nowicki, A. Ponchel, E. Monflier, A. Roucoux, *Dalton Trans.*, **2007**, 5714.

Dans cet exemple, l'hydrogénation des cycles aromatiques est inhibée avec les systèmes stabilisés par la RaMe- α -CD. Par contre, une hydrogénation régiosélective de la double liaison C=C exocyclique du styrène est possible. Avec un taux de méthylation plus faible (DS = 0,7 contre 1,8) ou des cyclodextrines plus larges (RaMe- γ -CD), ces systèmes catalytiques peuvent hydrogéner totalement les dérivés benzéniques, sans discrimination. Ces différences de sélectivités ont été reliées au processus de reconnaissance moléculaire des substrats dans la cavité hydrophobe.

Les nanoparticules obtenues en présence de RaMe- β -CD (minimum 3 équivalents molaire par rapport au métal) ont généralement une taille moyenne comprise entre 1 et 3 nm (analyse MET).¹⁰³⁻¹⁰⁵ Récemment, des analyses par résonance magnétique nucléaire (RMN) et plus précisément des mesures de coefficient de diffusion de la cyclodextrine par DOSY ont apporté des informations complémentaires. Des coefficients de diffusion similaires ont été observés avec la cyclodextrine seule et les systèmes à base de nanoparticules de ruthénium stabilisées par la cyclodextrine. Ces résultats ont montré que pour des méthodes de synthèse légèrement modifiées par rapport à précédemment (réduction par le borohydrure de sodium puis ajout de cyclodextrine ou réduction par le dihydrogène en présence de cyclodextrine), les interactions entre la RaMe- β -CD et le métal étaient très faibles.¹⁰⁵ Du fait de ces résultats, cette étude a conforté les premiers travaux sur le caractère dynamique de la stabilisation et donc, sur les rôles multiples des cyclodextrines lors de la synthèse et au cours de la catalyse.

II.3.2.1.d.iv. Stabilisation à l'aide de complexe d'inclusion

D'autres travaux de Roucoux et Monflier ont montré l'intérêt de la stabilisation de nanoparticules de ruthénium par des mélanges entre un sel d'ammonium quaternaire (chlorure de *N,N*-diméthyl,*N*-hexadécyl,*N*-(2-hydroxyéthyl)-ammonium (HEA16Cl)) et la cyclodextrine (RaMe- β -CD). Des études RMN ont confirmé la présence d'un complexe d'inclusion 1/1 entre le HEA16Cl et la RaMe- β -CD ($K_a = 181000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ce complexe a été utilisé pour stabiliser les nanoparticules de ruthénium. Le mécanisme proposé consiste en une stabilisation à la fois par les groupements ammonium du HEA16Cl et par la cyclodextrine (Schéma 19). Dans ce cas, il n'y a pas de stabilisation en « double couche » par le sel d'ammonium quaternaire.¹⁰⁶

¹⁰⁵ N.T.T Chau, S. Handjani, J-P. Guegan, M. Guerrero, E. Monflier, K. Philippot, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, *ChemCatChem*, **2013**, *5*, 1497.

¹⁰⁶ C. Hubert, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, B. Léger, G. Crowyn, E. Monflier, *Chem. Commun.*, **2009**, 1228.

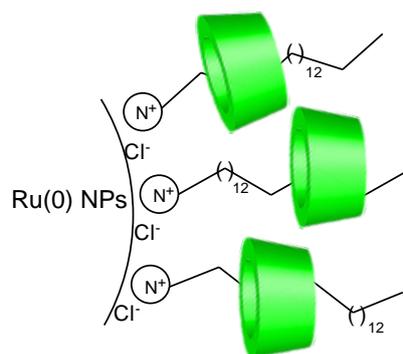


Schéma 19. Stabilisation de nanoparticules de ruthénium par des complexes HEA16Cl/RaMe-β-CD¹⁰⁶

Une analyse par MET a permis de déterminer la taille moyenne des nanoparticules obtenues (Figure 3).

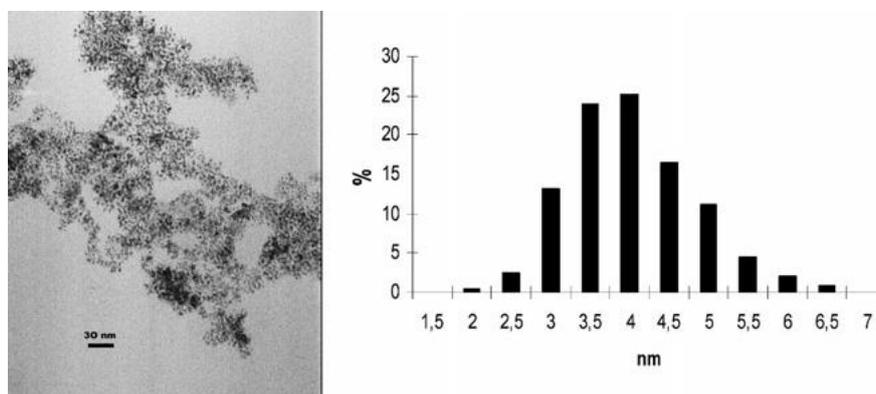


Figure 3. Image MET et distribution en taille pour un catalyseur HEA16Cl/RaMe-β-CD (1/1) Ru(0)NPs¹⁰⁶

Pour une quantité totale de stabilisant équivalente, les nanoparticules stabilisées par le complexe ont une taille moyenne plus importante (4 nm) que celle obtenue avec le sel HEA16Cl (3 nm). Cependant, malgré des tailles plus importantes, les nanoparticules stabilisées par le complexe se sont révélées plus actives en hydrogénation de divers dérivés aromatiques (toluène, styrène et anisole). Cet effet bénéfique a été expliqué par une décomplexation partielle lors de la catalyse, entraînant la présence de cyclodextrine libre, pouvant ainsi complexer le substrat hydrophobe et faciliter son approche à la surface des nanoparticules et de ce fait aboutir à une hydrogénation catalytique plus rapide (Schéma 20).

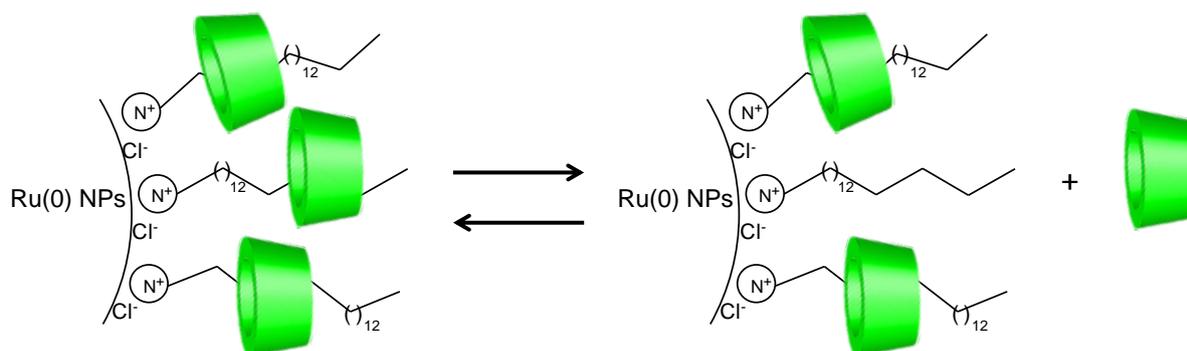


Schéma 20. Organisation dynamique des stabilisants autour des nanoparticules de ruthénium¹⁰⁶

L'utilisation d'hydrogel supramoléculaire pour la stabilisation de nanoparticules de ruthénium a récemment été réalisée.¹⁰⁷ Le gel supramoléculaire est préparé à partir d'un mélange $[\text{py-N}(\text{CH}_2)_{12}\text{OC}_6\text{H}_3\text{-3,5-(OMe)}_2]^+(\text{Br}^-)$ et $\alpha\text{-CD}$. Le *N*-alkylpyridinium étant inclus dans deux cyclodextrines. Ce complexe possédant une température de transition sol-gel de 42°C, la synthèse de nanoparticules de ruthénium a été réalisée à 50°C afin de permettre une bonne réduction du sel de ruthénium en solution. Ces nanoparticules ont ensuite été rapidement placées à 10°C afin de bloquer le processus de croissance. Elles ont ensuite pu être utilisées en solution (50°C) pour l'hydrogénation de différents alcènes. Durant la réaction, la cyclodextrine joue ainsi le rôle de transporteur de matière en raison de la dissociation du polypseudorotaxane. Après réaction, le milieu réactionnel est replacé à température ambiante permettant la reformation du gel supramoléculaire et ainsi l'extraction aisée des produits formés (Schéma 21). Ces catalyseurs ont pu être testés durant 3 cycles catalytiques consécutifs lors de l'hydrogénation du 1-décène, sans montrer de perte d'activité, et de variation de la taille des nanoparticules.¹⁰⁷

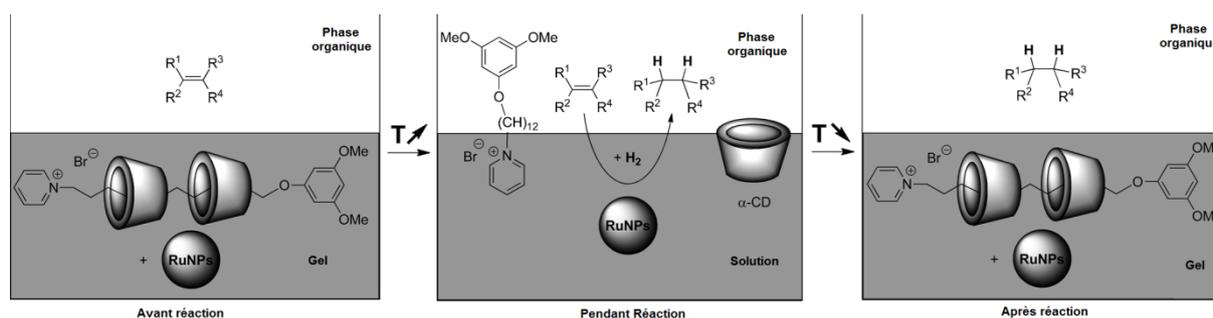


Schéma 21. Hydrogel supramoléculaire stabilisant les nanoparticules de ruthénium lors de l'utilisation en catalyse biphasique¹⁰⁷

¹⁰⁷ B. Léger, S. Manuel, A. Ponchel, F. Hapiot, E. Monflier, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 354, 1269.

II.3.2.2. Méthodes de synthèse

Nous nous attacherons dans cette partie à décrire les méthodes permettant d'obtenir des nanoparticules dispersées en phase liquide. Cinq méthodes sont couramment employées pour la réduction de métaux de transition, allant de la décomposition à la réduction chimique de complexes ou sels métalliques.

II.3.2.2.a. Décomposition thermique, photochimique ou sonochimique

Cette méthode consiste en la formation de suspensions colloïdales à partir de sels métalliques ou de complexes organométalliques par décomposition directe de ceux-ci ou grâce à la présence d'agent réducteur formé par la décomposition d'autres composés. Ces décompositions peuvent être obtenues respectivement par thermolyse, photolyse (par rayon γ , rayon X ou irradiation UV-visible) ou par réduction sonochimique.²³

Des nanoparticules de palladium¹⁰⁸ et de platine¹⁰⁹ ont ainsi été synthétisées par thermolyse. Lors de la synthèse, l'utilisation de solvant ayant un point d'ébullition élevé est nécessaire. Par exemple, la synthèse de nanoparticules de palladium nécessite l'utilisation d'un solvant ayant une température d'ébullition supérieure à 115°C (méthylisobutylcétone) afin d'observer la décomposition thermique du sel métallique.¹⁰⁸ En ce qui concerne les nanoparticules de platine, des synthèses ont été réalisées avec succès en présence de diphénylméthane ($T_{\text{éb}} = 261^\circ\text{C}$).¹⁰⁹

La photolyse peut également être appliquée pour synthétiser des suspensions colloïdales. Cette technique permet d'obtenir de manière rapide et homogène un grand nombre d'atomes métalliques lors de l'irradiation.²³ De nombreux colloïdes de métaux de transition peuvent être synthétisés par cette méthode (or,¹¹⁰⁻¹¹² argent,^{111, 113} platine,¹¹⁴ palladium¹¹⁵ ou cuivre¹¹⁶) en utilisant différents rayonnements, généralement dans le domaine de l'UltraViolet.

II.3.2.2.b. Déplacement de ligands des complexes organométalliques

La décomposition de certains complexes organométalliques généralement zérovalents permet la synthèse de nanoparticules métalliques de tailles contrôlées. En effet,

¹⁰⁸ T. Tano, K. Esumi, K. Meguro, *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, 133, 530.

¹⁰⁹ K. Esumi, O. Sadakane, K. Torigoe, K. Meguro, *Colloids Surf.* **1992**, 62, 255.

¹¹⁰ Y. Zhou, C.Y. Wang, Y.R. Zhou, Y. Chen, *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 2310.

¹¹¹ C. Gonzalez, Y. Liu, J.C. Scaiano, *J. Phys. Chem. C.*, **2009**, 113, 11861.

¹¹² K. Esumi, A. Susuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir*, **1998**, 14, 3157.

¹¹³ Y. Yonezawa, T. Sato, S. Kudora, K. Kuge, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **1991**, 87, 1905.

¹¹⁴ R. Rafaeloff, Y. Haruvy, J. Binnerboym, G. Baruch, L.A. Rajbenbach, *J. Mol. Catal.*, **1983**, 22, 219.

¹¹⁵ M. Michaelis, A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 4719.

¹¹⁶ B.G. Ershov, E. Janata, A. Henglein, *Radiat. Phys. Chem.*, **1992**, 39, 123.

l'équipe de Chaudret a synthétisé des nanoparticules de platine¹¹⁷, de palladium,¹¹⁸ de nickel¹¹⁹ ou encore de ruthénium¹²⁰ de tailles contrôlées sous pression variable de dihydrogène et de monoxyde de carbone. Les nanoparticules synthétisées peuvent être stabilisées par des polymères tels que le PVP, des solvants tels que le THF ou des ligands tels que l'hexadécylamine.¹²¹ De nombreux complexes métalliques peuvent être employés tels que le [Ni(COD)₂], le [Pd₂(dba)₃], le [Pt₂(dba)₃], [Ru(COD)(COT)]^{*} (Figure 4). Le gaz présent permet la décomposition du complexe organométallique et ainsi la formation des nanoparticules. Par exemple, le [Ru(COD)(COT)] permettra, en présence d'hydrogène et de PVP, d'obtenir des nanoparticules de ruthénium ainsi que du cyclooctane provenant de l'hydrogénation du cyclooctadiène et du cyclooctatriène.¹²²

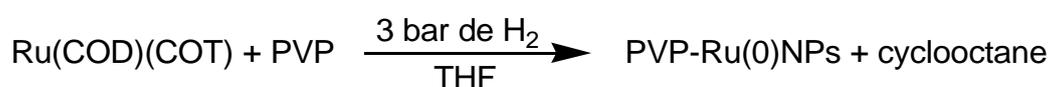


Figure 4. Synthèse de nanoparticules métalliques par décomposition de complexe organométallique¹²²

II.3.2.2.c. Synthèse par condensation des vapeurs métalliques

Ce type de synthèse de nanoparticules consiste en la décomposition de composés métalliques relativement volatils sous pression réduite et à la co-condensation de ces vapeurs à basse température en présence de vapeurs de solvant organique. Les nanoparticules dans les suspensions ainsi formées vont croître lors du retour à température ambiante du mélange métal/solvant initialement gelé.²³ Des nanoparticules d'or ont notamment été synthétisées par cette méthode (- 78°C).¹²³ Cependant, la principale difficulté de cette méthode réside dans le contrôle de la croissance des nanoparticules.

II.3.2.2.d. Synthèse par réduction électrochimique

La synthèse par réduction électrochimique a été initialement développée par Reetz et consiste en la dissolution d'une anode constitué du métal cible. Les cations ainsi dissous sont ensuite réduits à la cathode en présence de sels d'ammonium quaternaire, qui servent à la fois d'électrolytes et d'agents stabilisants. Des nanoparticules de tailles contrôlées par

¹¹⁷ J.S. Bradley, E. Hill, S. Behal, C. Klein, B. Chaudret, A. Duteil, *Chem. Mater.*, **1992**, *4*, 1234.

¹¹⁸ J.S. Bradley, J.M. Millar, E. Hill, S. Behal, B. Chaudret, A. Duteil, *Faradays Discuss.*, **1991**, *92*, 255.

¹¹⁹ T. Ould Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 526.

¹²⁰ C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M.-J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7584.

¹²¹ K. Philippot, B. Chaudret, *C.R. Chimie*, **2003**, *6*, 1019.

* Abréviations (Cf. Liste des abréviations en début de manuscrit)

¹²² A. Duteil, R. Queau, B. Chaudret, R. Mazel, C. Roucau, J.S. Bradley, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 341.

¹²³ K.J. Klabunde, J. Habdas, G. Cardenas-Trivino, *Chem. Mater.*, **1989**, *1*, 481.

stabilisation électrostatique peuvent ainsi être obtenues.¹²⁴ Des liquides ioniques possédant un groupement ammonium sont également couramment utilisés lors de ce type de synthèse (Schéma 22).^{125,126}

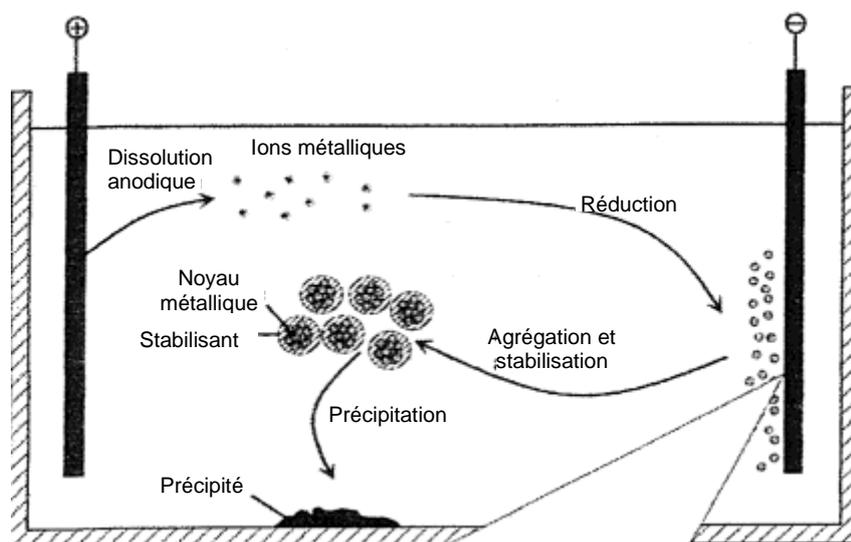


Schéma 22. Synthèse de nanoparticules par réduction électrochimique²³

II.3.2.2.e. Réduction chimique de sels métalliques

La méthode par réduction chimique est l'une des plus développée dans le domaine de la synthèse de nanoparticules de métaux de transition. De nombreux agents réducteurs peuvent être utilisés parmi lesquels, le dihydrogène, le citrate, des composés oxydables (tels que les alcools), les hydrures (borohydrure de sodium, de potassium,...). Le choix du réducteur est souvent associé à la nature des agents protecteurs, du métal et éventuellement du solvant.

Le dihydrogène et les sels de borohydrure tels que NaBH_4 ou KBH_4 sont les réducteurs les plus utilisés pour la synthèse de nanoparticules. Le dihydrogène est notamment utilisé pour la synthèse de nanoparticules d'or, argent, iridium, platine, palladium, rhodium et ruthénium.¹²⁷ Quant aux sels de borohydrure, ils sont employés en phase aqueuse pour la réduction de nanoparticules métalliques (Ru, Pd, Rh) stabilisées par de

¹²⁴ M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 7401.

¹²⁵ X. Zhang, Y. Hua, C. Xu, Q. Zhang, X. Xong, N. Xu, *Electrochim. Acta*, **2011**, 56, 8530.

¹²⁶ O. Shimamura, N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashia, M. Morita, *J. Power Sources*, **2011**, 196, 1586.

¹²⁷ C.K. Tan, V. Newberry, T.R. Webb, C.A. McAuliffe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1987**, 1299.

nombreux composés différents, des polymères,¹²⁸ des dendrimères,¹²⁹ des groupements citrates,¹³⁰ ou encore des cyclodextrines.^{103,104}

La réduction des sels métalliques peut également être réalisée en milieu alcoolique. Dans ce cas, l'alcool, chauffé à reflux, peut-être utilisé à la fois comme solvant et comme réducteur. En présence d'eau, l'alcool (contenant un hydrogène en position α) est oxydé en composé carbonylé durant la réduction du sel métallique. Hirai a utilisé cette méthode pour réduire de nombreux métaux en utilisant aussi bien des polymères (PVP, PMVE, PVA)^{58,61} que des cyclodextrines comme agents stabilisants. L'utilisation de poly(éthylène glycol) est un cas particulier puisque les alcools terminaux permettent la réduction alors qu'en parallèle, la chaîne polymère permet de conserver la stabilité des nanoparticules métalliques.¹³¹ Le citrate est majoritairement utilisé pour la réduction des sels métalliques d'or, tel que l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4), dans ce cas, le citrate sert à la fois de réducteur et de stabilisant de nanoparticules. La fonction alcool pouvant être oxydée en cétone permettant en parallèle la réduction du sel métallique alors que les groupements carboxylates permettent la conservation de la stabilité de ces nanoparticules.³⁷

II.3.3. Méthodes de caractérisation des nanoparticules métalliques.

Les nanoparticules métalliques peuvent être caractérisées par différentes techniques (Figure 5). On peut notamment déterminer la taille, la structure ou encore la composition des nanoparticules. Ces différentes techniques et leurs domaines d'application ont été répertoriés par Iwasawa¹³² et Finke.³⁶

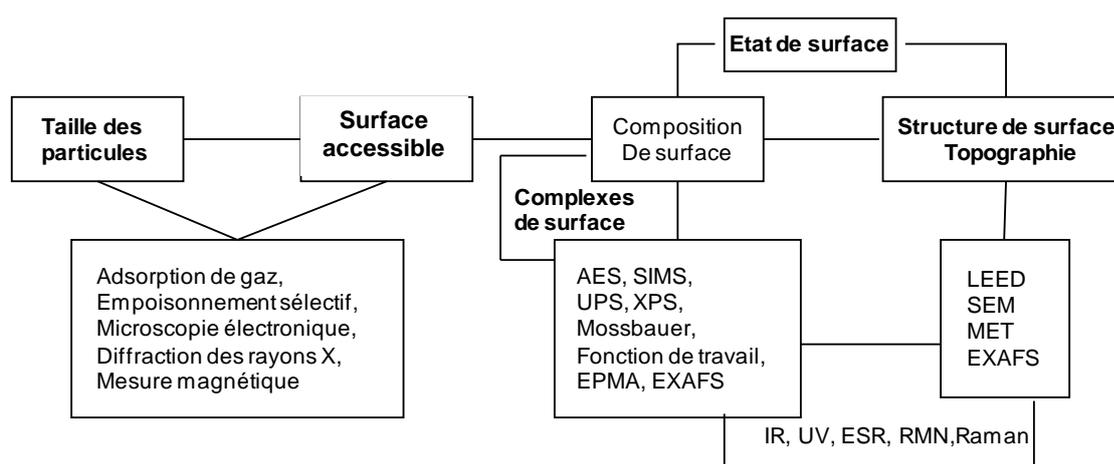


Figure 5. Méthodes courantes de caractérisation des nanoparticules métalliques

¹²⁸ H. Hirai, H. Wakabayashi, M. Komiyama, *Chem. Lett.*, **1983**, 1047.

¹²⁹ M. Zaho, R.M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, 38, 364.

¹³⁰ C.Y. Tsai, D.S. Lee, Y.H. Tsai, B. Chan, T.Y. Luh, P.J. Chen, P.H. Chen, *Mater. Lett.*, **2004**, 58, 2023.

¹³¹ F.A. Harraz, S.E. El-Hout, H.M. Killa, I.A. Ibrahim, *J. Catal.*, **2012**, 286, 184.

¹³² Y. Iwasawa (Ed.) *Tailored Metal Catalysts*, Kluwer, Dordrecht, **1986**.

II.3.3.1. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est la technique de choix pour la caractérisation de nanoparticules métalliques. Elle nous permet d'obtenir des informations directes sur la taille, la dispersité, et la morphologie des nanoparticules. La microscopie électronique en transmission haute résolution peut également être utilisée avec des grossissements plus importants. Cependant, le risque est que le faisceau d'électrons entraîne un réarrangement structurel ou une agglomération des nanoparticules. Les échantillons nécessitent une évaporation préalable du solvant. Les résultats obtenus donnent donc des informations sur les nanoparticules elles-mêmes mais pas forcément sur leurs arrangements en solution.³⁶ La Cryo-Microscopie Electronique en Transmission (Cryo-MET) est une technique similaire à la MET mais réalisée en présence du solvant congelé à des températures inférieures à -150°C (généralement dans l'azote liquide).¹³³

II.3.3.2. Spectroscopie Ultraviolet-visible (UV-vis)

La spectroscopie UV-vis est particulièrement utilisée pour la caractérisation de nanoparticules métalliques dont la longueur d'onde (λ_{\max}) se situe dans le visible telles que le cuivre, l'argent ou l'or.¹³⁴ Dans cette technique, l'interaction d'une onde électromagnétique avec une nanoparticule métallique excite les électrons libres de la bande de conduction se trouvant à la surface de la nanoparticule. Ce qui est à l'origine de la création de moment(s) dipolaire(s) qui vont induire une forte augmentation du champ électrique à l'intérieur de la particule. Cette augmentation provoque l'apparition d'une bande d'absorption, la bande plasmon, visible entre 500 et 600 nm. Cette technique est également utilisée pour déterminer la taille des nanoparticules et donc le degré d'agrégation de celles-ci. En effet, dans le cas de l'or par exemple, la position et la taille de la bande plasmon dépendent de la taille et de la distribution des nanoparticules.¹³⁵ En effet, lorsque la taille des nanoparticules diminue, la longueur d'onde λ_{\max} correspondante diminue également.^{136,137}

II.3.3.3. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est utilisée pour sonder la surface des nanoparticules métalliques et ainsi analyser l'adsorption des molécules sur cette surface. L'adsorption du monoxyde de carbone est celle qui a été la plus étudiée en raison des fréquences vibrationnelles du CO très sensibles à l'environnement chimique. En effet, différentes bandes caractéristiques du CO peuvent être obtenues en fonction du mode d'encrage du CO sur la

¹³³ S. Sharet, E. Sandars, Y. Wang, O. Zeiri, A. Neyman, L. Meshi, I.A. Weinstock, Dalton Trans., **2012**, 41, 9849.

¹³⁴ J.A. Creighton, D.G. Eadon, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1991**, 87, 3881.

¹³⁵ M.A. El-Sayed, S. Link, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 3073.

¹³⁶ J.P. Wilcoxon, R.L. Williamson, R. Baughman, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 98, 9933.

¹³⁷ J.C. Martinez, N.A. Chequer, J.L. Gonzalez, T. Cordova, *Nanosci. Nanotechnol.*, **2012**, 2, 184.

nanoparticule. Par exemple, si le CO est lié à un atome de platine (pic à 2050 cm^{-1} , CO terminal), s'il est lié à 2 atomes de platine (pic à 1850 cm^{-1} , CO ponté).¹³⁸ Bradley a montré une variation des ratios entre ces 2 pics en fonction de la taille des nanoparticules métalliques. Il a expliqué ces résultats par la présence de deux sites différents à la surface des nanoparticules, sites présents en ratio variable en fonction de la taille des nanoparticules (la quantité de CO terminal diminue lorsque la taille des nanoparticules augmente).¹¹⁷

II.3.3.4. Diffraction des rayons X et autres spectroscopies utilisant des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la phase cristalline des particules. Cependant, pour l'analyse des nanoparticules, ce sont généralement des techniques plus complexes qui sont utilisées tels que la spectroscopie XANES (« X-ray absorption near edge structure ») ou la Spectroscopie d'absorption X (EXAFS : « Extended X-ray absorption fine structure »). Ces deux méthodes peuvent être complémentaires pour donner des indications concernant la densité électronique, le voisinage plus ou moins proche des atomes métalliques (nombre et nature des voisins, distance interatomique). L'EXAFS permettra d'observer une zone plus grande que la technique XANES. Des travaux de Palina ont notamment montré l'intérêt de ces deux méthodes pour expliquer les variations de taille lors de différentes synthèses de nanoparticules de platine stabilisées par du PVP.¹³⁹ Enfin, la spectroscopie de photoélectrons induits par rayon X (XPS : « X-ray photoelectron spectroscopy ») consiste à exciter les atomes d'une substance par rayonnements électromagnétiques et à mesurer le spectre en énergie des électrons émis par photoémission. Cette méthode permet de déterminer la composition et l'état chimique des surfaces et des interfaces des nanoparticules.¹⁴⁰

II.3.3.5. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans le cas des nanoparticules métalliques, la RMN peut permettre d'étudier les interactions entre les atomes métalliques de surface et les ligands. On peut nommer entre autres les travaux du groupe de Chaudret qui ont démontré par RMN du solide ou en solution (^1H , ^{13}C et ^{31}P) des interactions existant entre la nanoparticule métallique et le ligand.^{141,142} D'autres travaux ont été réalisés à l'aide de la technique HR-MAS-RMN (« High-Resolution-Magic Angle Spinning NMR ») en suspension (^1H et ^{13}C) pour déterminer les interactions entre les ligands et les nanoparticules de fer¹⁴³ ou d'or.¹⁴⁴

¹³⁸ L.N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7228.

¹³⁹ N. Palina, *Bonn University, BONN-IR-2005-07*, **2005**.

¹⁴⁰ D.R. Baer, M.H. Engelhard, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **2010**, 178-179, 415.

¹⁴¹ T. Pery, K. Pelzer, G. Buntkowsky, K. Philippot, H. Limbach, B. Chaudret, *ChemPhysChem*, **2005**, 6, 605.

¹⁴² K. Philippot, B. Chaudret, *C.R. Chimie*, **2003**, 6, 1019.

¹⁴³ L. Polito, M. Colombo, D. Monti, S. Melato, E. Caneva, D. Prosperi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12712.

III) La biomasse

Le terme biomasse est un terme général désignant l'ensemble des composés non fossiles, composés organiques, vivants ou morts, d'origine végétale, animale ou fongique pouvant être utilisés comme sources d'énergie.¹⁴⁵ Une étude de l'INSEE révélait en 2010 que la biomasse était la première source d'énergie renouvelable (7%) loin devant l'hydraulique (3%), le solaire (< 1%) ou l'éolien (<1%).¹⁴⁶

III.1. Intérêts

Depuis le début du XXI^e siècle, la diminution des réserves pétrolières combinée à une augmentation de la demande, principalement dans les pays émergents ainsi qu'à une prise de conscience politique et environnementale concernant les carburants fossiles ont conduit au lancement de nombreuses recherches sur le développement de processus de production de biocarburants et de composés chimiques issus de la biomasse. En effet, alors que les énergies telles que le solaire ou l'éolien se concentrent quasi uniquement sur la production d'électricité, la biomasse permet d'envisager de développer des carburants et des composés chimiques bio-sourcés à des coûts acceptables vis-à-vis de ceux produits par l'industrie pétrolière.^{145,147}

Durant la dernière décennie, un grand nombre de recherches ont été réalisées sur des composés dits « plateformes », c'est-à-dire des composés pour lesquels de nombreuses réactions chimiques pourront être appliquées pour obtenir des produits à plus hautes valeurs ajoutées. Dans la partie qui suit, nous avons décidé de nous concentrer plus particulièrement sur les composés issus de la transformation des sucres. Deux grandes familles de saccharides sont présents dans la biomasse, les hexoses dont le plus courant est le glucose et les pentoses dont le plus courant est le xylose.¹⁴⁸ Ces sucres peuvent être obtenus à par dégradation de la lignocellulose.

III.2. Composés plateformes, dérivés et utilisations

Un schéma résumant les principaux composés issus de la biomasse est présenté sur le Schéma 23.¹⁴⁹

¹⁴⁴ H. Zhou, F. Du, X. Li, B. Zhang, W. Li, B. Yan, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 19360.

¹⁴⁵ D.L. Klass, In *Encyclopedia of Energy*; Cleveland, C. J., Ed.; Elsevier: London, **2004**, Vol 1.

¹⁴⁶ Source INSEE (Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques), **2011**.

¹⁴⁷ G.W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 4044.

¹⁴⁸ A. Corma, S. Iborra, A. Vely, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2411.

¹⁴⁹ N. Yan, P.J. Dyson, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2013**, *2*, 178.

Chapitre 1

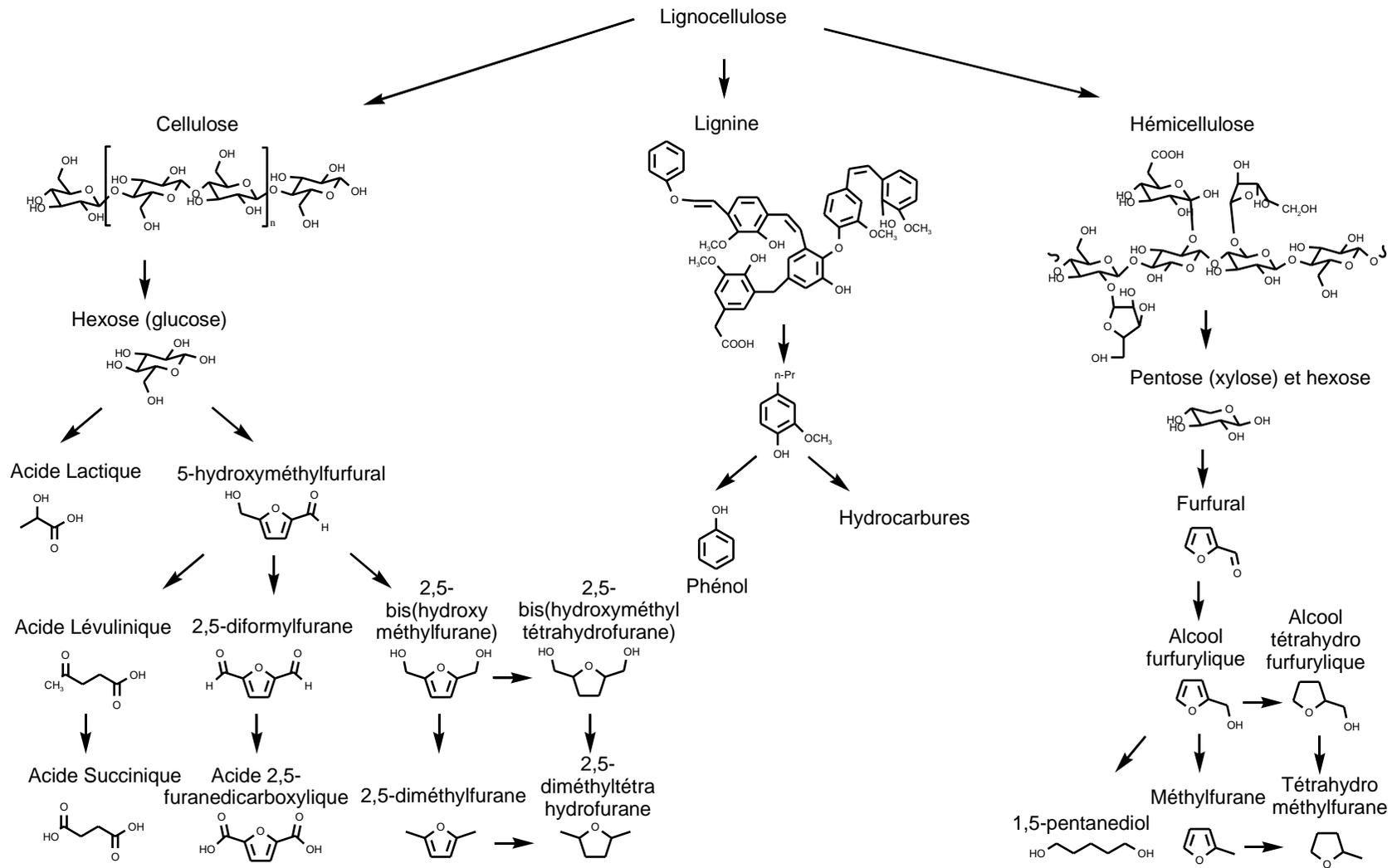


Schéma 23. Principaux composés obtenus à partir de la lignocellulose

III.2.1. De la lignocellulose aux sucres

La lignocellulose est constituée majoritairement de trois types de composés, la lignine (15-25%), la cellulose (40-60%) et l'hémicellulose (25-35%)¹⁵⁰ (Figure 14). La lignine est un polymère polyaromatique dérivé des monolignols.¹⁴⁷ La lignine est la source principale de dérivés phénoliques biosourcés. La cellulose est un polymère cristallin de D-glucose (entre 500 et 14000 unités).^{147,151} L'hémicellulose est un polymère amorphe composé de différents oses dont le majoritaire est le xylose.¹⁴⁷

Afin de séparer les trois constituants de la lignocellulose, un prétraitement est généralement réalisé en présence de chaux, d'ammoniac ou d'acide dilué.¹⁵² De plus, ce type de prétraitement est connu pour diminuer le taux de cristallinité de la cellulose.^{151,153} Suite à ce prétraitement, la cellulose et l'hémicellulose subissent une hydrolyse acide ou enzymatique,^{154,155} permettant d'obtenir les structures dépolymérisées (le xylose provenant de l'hémicellulose alors que le glucose provient principalement de la cellulose mais également de l'hémicellulose).^{156,157}

Ainsi, par exemple, les travaux de Wyman,^{152,158} ont permis de déterminer que le meilleur prétraitement pour l'obtention de sucres à partir de tiges de maïs (dont la composition permet d'obtenir au maximum 38% de xylose et 62% de glucose) est un prétraitement en présence d'acide sulfurique dilué. En effet, ce prétraitement suivi d'une hydrolyse enzymatique permet d'obtenir un rendement de 92% de monomères de sucres (34% de xylose et 57% de glucose). Dans ce cas, le xylose est majoritairement obtenu lors du prétraitement à l'acide dilué puisque, alors que le glucose est lui majoritairement obtenu lors de l'hydrolyse enzymatique.

Ces sucres, ainsi obtenus, peuvent ensuite être utilisés comme substrats de départ pour la synthèse des composés plateformes. Les six produits décrits ci-dessous ont été sélectionnés dans une liste établie par le département Energie des Etats-Unis d'Amérique qui comporte douze molécules plateformes pouvant être converties en une large gamme de

¹⁵⁰ D.M. Alonso, J.Q. Bond, J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1493.

¹⁵¹ C. Somerville, *Annu. Rev. Cell. Dev. Biol.*, **2006**, *22*, 53.

¹⁵² C. Wyman, B. Dale, R. Elander, M. Holtzapple, M. Ladisch, Y.Y. Lee, *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*, 2026.

¹⁵³ N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple, M. Ladisch, *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*, 673.

¹⁵⁴ C. Wyman, S. Decker, M. Himmel, J. Brady, C. Skopec, L. Viikari, In *Polysaccharides*, 2nd ed., S. Dumitriu Ed., Marcel Dekker : New York **2005**.

¹⁵⁵ H.W. Blanch, B.A. Simmons, D. Klein-Marcuschamer, *Biotechnol. J.*, **2011**, *6*, 1086

¹⁵⁶ J.D. McMillan, *NREL*, **1992**.

¹⁵⁷ F. Carasco, C. Roy, *Wood Sci. Technol.*, *26*, 189, **1992**.

¹⁵⁸ C. Wyman, B. Dale, R. Elander, M. Holtzapple, M. Ladisch, Y.Y. Lee, *Bioresour. Technol.*, **2005**, *96*, 1959.

produits biosourcés à haute valeur ajoutée.^{159,160} Les composés présentés sont obtenus par transformation chimique des monosaccharides (fermentation ou déshydratation thermique).

III.2.2. Valorisation des composés « plateformes » obtenus à partir des sucres

Les différents composés présentés sont des composés considérés comme « plateformes » en raison des nombreux domaines d'application de ces composés et de leurs dérivés. Les trois premiers sont synthétisés par fermentation alors que les trois derniers sont préparés par déshydratation thermique de monosaccharides en milieu acide.

III.2.2.1. Acide lactique

L'acide lactique actuellement commercialisé est principalement produit par la fermentation du glucose. En 2004, la production d'acide lactique était d'environ 350 000 tonnes par an avec une augmentation annuelle d'environ 15%.¹⁶¹ Cependant, la méthode de synthèse actuelle nécessite l'utilisation d'acide sulfurique et entraîne la formation d'une tonne de sulfate de calcium par tonne d'acide lactique. Pour ces raisons, de nombreuses recherches sont actuellement en cours afin d'obtenir une synthèse de l'acide lactique plus respectueuse de l'environnement.¹⁶¹⁻¹⁶³ Ces recherches montrent notamment l'utilisation possible d'enzyme pour remplacer l'acide sulfurique. Cependant, ces procédés ne sont pas économiquement viables.

L'acide lactique peut être utilisé dans l'industrie agro-alimentaire ainsi que dans les industries chimique, pharmaceutique et cosmétique.¹⁶⁴ De nombreux dérivés de l'acide lactique sont également couramment utilisés dans l'industrie chimique (Schéma 24).

¹⁵⁹ T. Werpy, G. Petersen, *Top Value Added Chemicals from Biomass. Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, US Department of Energy, **2004**, 1.

¹⁶⁰ J.J. Bozell, G.R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, 12, 539.

¹⁶¹ K. Gudena, G.P. Rangaiah, S. Lakshminarayanan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 2907.

¹⁶² M.A. Abdel-Rahman, Y. Tashiro, K. Sonomoto, *J. Biotechnol.*, **2011**, 156, 286.

¹⁶³ M.T. Gao, M. Kaneko, M. Hirata, E. Toorisaka, T. Hano, *Bioresour. Technol.*, **2008**, 99, 3659.

¹⁶⁴ R. Datta, S.P. Tsai, P. Bonsignore, S.H. Moon, J.R. Frank, *FEMS Microbiol. Rev.*, **1995**, 16, 221.

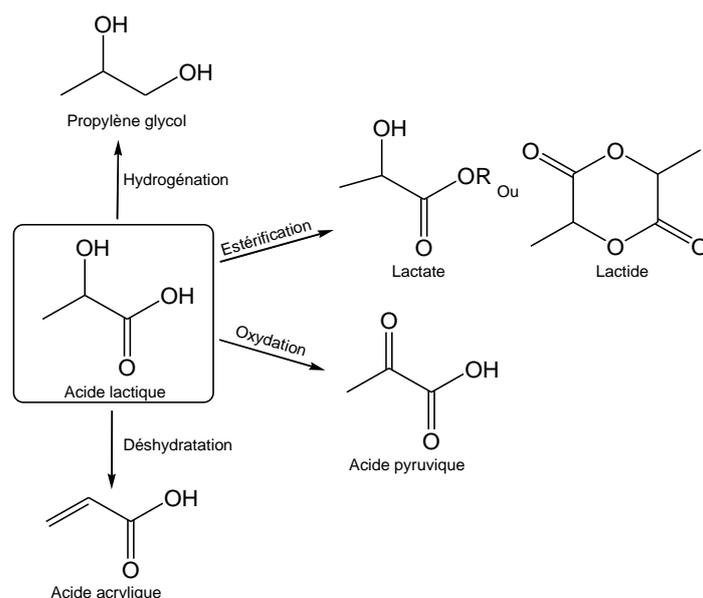


Schéma 24. Principaux composés chimiques directement dérivés de l'acide lactique.¹⁴⁸

Les esters dérivés de l'acide lactique possèdent d'excellentes propriétés de solvants et peuvent potentiellement remplacer les solvants toxiques et halogénés. Les lactates sont également utilisés comme plastifiants dans les résines vinyliques.¹⁴⁸

Le propylène glycol est un composé chimique courant, principalement utilisé comme solvant lors de la production de résines de polyesters insaturés, de médicaments et de cosmétiques. Il peut également être utilisé comme antigel.¹⁴⁸

L'acide acrylique quant à lui est, un composé chimique de très grande valeur ajoutée, employé dans les industries textiles (fibres, cuirs), dans l'industrie des détergents ou encore pour le traitement du papier. Cependant actuellement 100% de l'acide acrylique commercialisé provient de l'industrie pétrolière (oxydation du propène).¹⁶⁵ En effet, lors de la déshydratation en milieu acide de l'acide lactique, d'autres réactions compétitives entrent en jeu (décarbonylation/décarboxylation pour former l'acétaldéhyde et hydrogénation formant l'acide propanoïque). Ces réactions diminuent la sélectivité en acide acrylique ce qui diminue également la rentabilité du processus comparativement à l'oxydation du propène. Cependant, le développement d'un processus permettant une sélectivité intéressante en acide acrylique pourrait devenir un objectif intéressant^{148,166,167} en raison de l'augmentation des coûts du pétrole.

¹⁶⁵ K. Weissermel, H.J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, **2003**.

¹⁶⁶ R.E. Holmen, *US Patent 2859240*, **1958**.

¹⁶⁷ C. Pappas, W.G. Shaw, S.R. Dolhyj, *EP Patent 181718*, **1985**.

Enfin, l'acide pyruvique, produit issu de l'oxydation de l'acide lactique,¹⁶⁸ est utilisé comme précurseur dans la synthèse de médicament (vitamine B, dopamine...) et dans l'industrie agro-chimique.¹⁴⁸

III.2.2.2. Acide 3-hydroxypropionique

L'acide 3-hydroxypropionique est un isomère de structure de l'acide lactique pour lequel aucun processus de synthèse à partir des combustibles fossiles n'est viable. Il est donc formé exclusivement par la fermentation du glucose.¹⁴⁸ Il peut être utilisé lors de la synthèse de polymères biodégradables. Il peut également mener à différents composés d'intérêts pour l'industrie chimique tels que l'acide acrylique, l'acide malonique ou le 1,3-propanediol (utilisé principalement pour la fabrication de résines et de polymères tels que le polytriméthylène téréphtalate ou des polyesters) (Schéma 25).¹⁴⁸

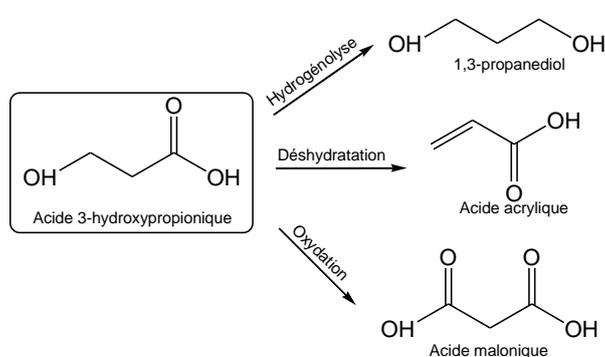


Schéma 25. Principaux composés chimiques directement dérivés de l'acide 3-hydroxypropionique.¹⁴⁸

III.2.2.3. Acide succinique

L'acide succinique est majoritairement produit par hydrolyse et hydrogénation de l'anhydride maléique, lui-même obtenu par oxydation du butane.¹⁶⁹ Cependant, depuis 2009, l'acide succinique est également produit à l'échelle commerciale par fermentation du glucose. En effet, la fermentation est réalisée en présence d'une enzyme, l'*Escherichia coli* (E-coli) sous atmosphère enrichie en CO₂, au sein de la bioraffinerie de Pomacle-Bazancourt (France). Cette technique par bio-fermentation reste cependant minoritaire car la production actuelle est d'environ 2000 tonnes/an, contre 30000 tonnes/an pour la méthode conventionnelle. Cependant, durant cette année, un développement important est prévu très prochainement avec l'ouverture de plusieurs usines, Bioamber au Canada et Myriant Technologie LCC aux USA, notamment, qui pourraient à elles-deux permettre la synthèse

¹⁶⁸ T. Yokoyama, K. Matsuoka, *JP Patent 5619854*, **1981**.

¹⁶⁹ T. Felthouse, J. Burnett, S. Mitchell, M. Mummey, *Maleic Anhydride, Maleic Acid and Fumaric Acid*. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th ed.; Kroschwitz, J., Home-Grant, M., Eds.; John Wiley and Sons: New York, **1997**, 15, 893.

Chapitre 1

biosourcée de plus de 100000 tonnes d'acide succinique par an dès 2014.¹⁷⁰ L'acide succinique est utilisé dans les industries des polymères, agro-alimentaire, pharmaceutique ou encore dans la parfumerie.¹⁷¹

L'acide succinique est également le composé de départ pour la formation de nombreux autres composés (Schéma 26).

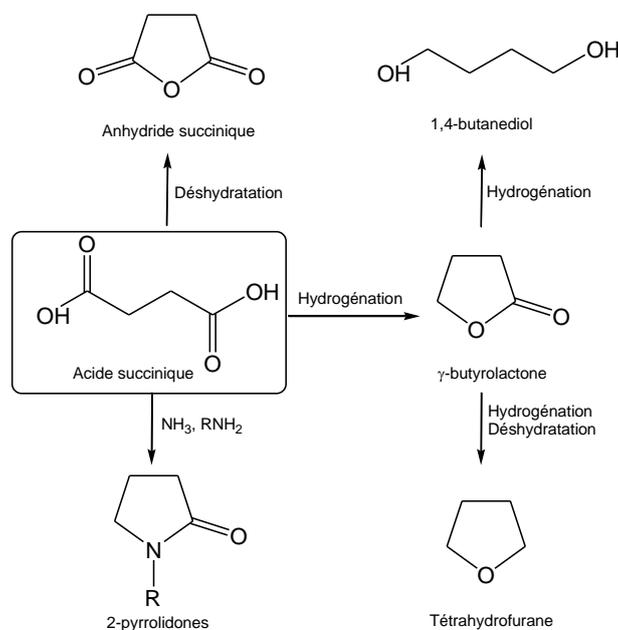


Schéma 26. Principaux composés chimiques directement dérivés de l'acide succinique.¹⁴⁸

La γ -butyrolactone est obtenue par hydrogénation de l'acide succinique ou de l'anhydride succinique, elle est principalement utilisée en tant que solvant et comme intermédiaire dans les industries agro-chimique et pharmaceutique.

Le 1,4-butanediol, quant-à-lui, est utilisé comme précurseur dans la synthèse de polymères tels que les polyéthers, les polyesters ou encore les polyuréthanes¹⁶⁵ tandis que le tétrahydrofurane peut être employé comme solvant de polymères (par exemple le chlorure polyvinylique).

Enfin, les dérivés du 2-pyrrolidone et principalement le polyvinylpyrrolidone (PVP) ont un très large domaine d'applications industrielles allant de l'industrie pharmaceutique à l'industrie du papier en passant par les industries cosmétiques ou encore textiles.

¹⁷⁰ C. Raffour, P. Bitard, L. Zibell, «Soutenir l'implantation de démonstrateurs industriels en France et en Europe», *Rapport FutuRIS*, 2012.

¹⁷¹ J. Zeikus, M. Jain, P. Elankovan, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, 51, 545.

Ces trois composés (acides lactique, 3-hydroxypropionique et succinique) sont des composés plateformes pouvant être obtenus par fermentation du glucose. D'autres composés peuvent, quant-à-eux, être obtenus par déshydratation thermique des monosaccharides en milieu acide, il s'agit notamment de l'acide lévulinique, du 5-hydroxyméthylfurfural (HMF) et du furfural dont les principales provenances et applications sont présentées ci-dessous.

III.2.2.4. Acide lévulinique

L'acide lévulinique est un composé très réactif possédant un fort potentiel d'utilisation. Il peut ainsi être utilisé comme réactif de départ dans la synthèse de différents composés industriels (résine, plastifiant, textile, antigel) et pharmaceutiques.¹⁷² L'acide lévulinique n'a cependant jamais été synthétisé en quantité importante en raison des coûts trop élevés des composés de départ, des rendements trop faibles et d'équipements de séparation et de purification complexes et trop coûteux.¹⁴⁸ Cependant, la baisse des coûts des composés de départ ainsi que les avancées technologiques récentes peuvent permettre d'envisager à nouveau l'utilisation de l'acide lévulinique dans de nombreuses industries.¹⁷³

L'entreprise Green Future, basée en Italie, est le plus gros producteur d'acide lévulinique avec 10000 tonnes par an.¹⁷³ Dans ce procédé, l'acide lévulinique est synthétisé par déshydratation thermique acide de déchets issus de l'agriculture et du bois (contenant au moins 75% de cellulose et d'hémicellulose). Dans une première étape, le composé de départ subit un traitement acide (H_2SO_4 ou HCl) qui permet l'hydrolyse des polysaccharides en monosaccharides puis la formation du HMF. Le HMF est ensuite récupéré et placé dans un second réacteur où il est converti en acide lévulinique (réaction autocatalysée en milieu acide), qui est ensuite extrait par distillation ou à l'aide de solvants organiques (éther diéthylique, acétate d'éthyle).¹⁷⁴ Les principaux composés obtenus à partir de l'acide lévulinique sont présentés dans le Schéma 27.

¹⁷² V. Ghorpade, M. Hanna, *US Patent 5859263*, **1996**.

¹⁷³ D.J. Hayes, J. Ross, M.H.B. Hayes, S. Fitzpatrick, *Biorefineries-Industrial processes and products: status quo and future directions, chapter 7*, **2008**.

¹⁷⁴ P. Gallezot, *Chem. Soc. Rev.*, **2012**, *41*, 1538.

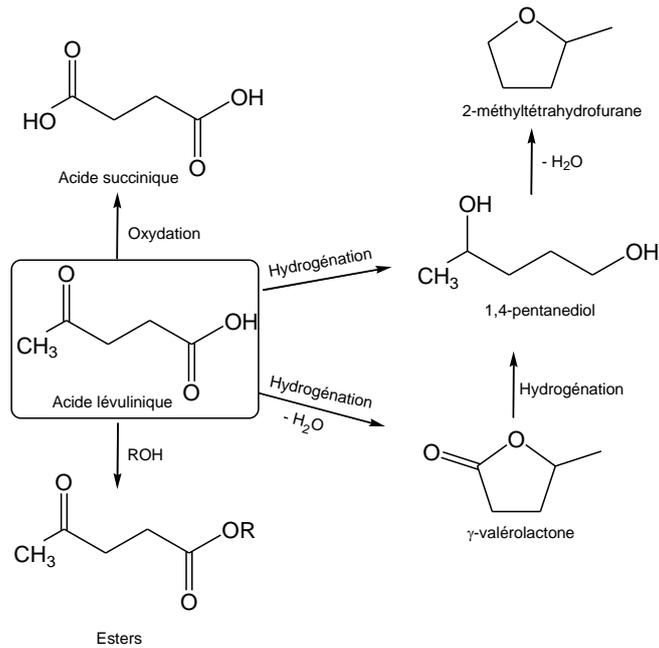


Schéma 27. Principaux composés chimiques directement dérivés de l'acide lévulinique.¹⁴⁸

Le 2-méthyltétrahydrofurane préparé par déshydratation du 1,4-pentanediol est utilisé comme additif pour carburant et peut également être utilisé pour la synthèse de fibres polymères.¹⁴⁸

Les esters d'acide lévulinique sont des composés importants qui sont notamment utilisés dans la synthèse d'arômes, de solvants et de plastifiants. Ils sont synthétisés à partir de l'acide lévulinique en faisant réagir l'alcool souhaité en présence d'acide sulfurique comme catalyseur.^{175,176} La réaction nécessite l'utilisation d'un montage de distillation afin de déplacer l'équilibre et obtenir une conversion complète.¹⁷⁷

La γ -valérolactone est obtenue par hydrogénation de l'acide lévulinique en présence de catalyseurs métalliques (Ru, Rh, Re, Pd, Pt) supportés sur silice, dioxyde de titane ou charbon actif).¹⁷⁸⁻¹⁸⁰ Cette lactone est utilisée dans de nombreuses industries pour la synthèse de laques, d'insecticides, d'adhésifs ou encore de liquides de freins.¹⁴⁸

Notons que l'acide succinique peut être obtenu par oxydation de l'acide lévulinique. Ses utilisations ont été précédemment présentées dans le paragraphe III.2.2.3.

III.2.2.5. Le 5-hydroxyméthylfurfural (HMF)

¹⁷⁵ H. Bart, J. Reidetschlager, K. Schatka, A. Lehmann, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1994**, 33, 21.

¹⁷⁶ P. Ayoub, *WO Patent 2005070867*, **2005**.

¹⁷⁷ C. Shu, B. Lawrence, *J. Agric. Food. Chem.*, **1995**, 75, 118

¹⁷⁸ L. Manzer, K. Hutchenson, *US Patent 2004254384*, **2003**.

¹⁷⁹ L. Manzer, *US Patent 20030055270*, **2003**.

¹⁸⁰ D. Elliott, J. Frye, *US Patent 5883266*, **1998**.

Chapitre 1

Le HMF est la molécule plateforme provenant de la déshydratation en milieu acide de monosaccharides et plus précisément des hexoses. Le HMF peut être obtenu à partir du glucose ou du fructose. La réaction est plus rapide à partir des cétohexoses (fructose) que des aldohéxoses (glucose) car la forme cyclique du glucose est plus stable que celle du fructose.^{148,181} Cependant, la synthèse a dans un premier temps été réalisée à partir du glucose en raison d'un coût de synthèse plus faible.¹⁸² Le glucose peut ainsi être isomérisé en fructose avant transformation en HMF (0).

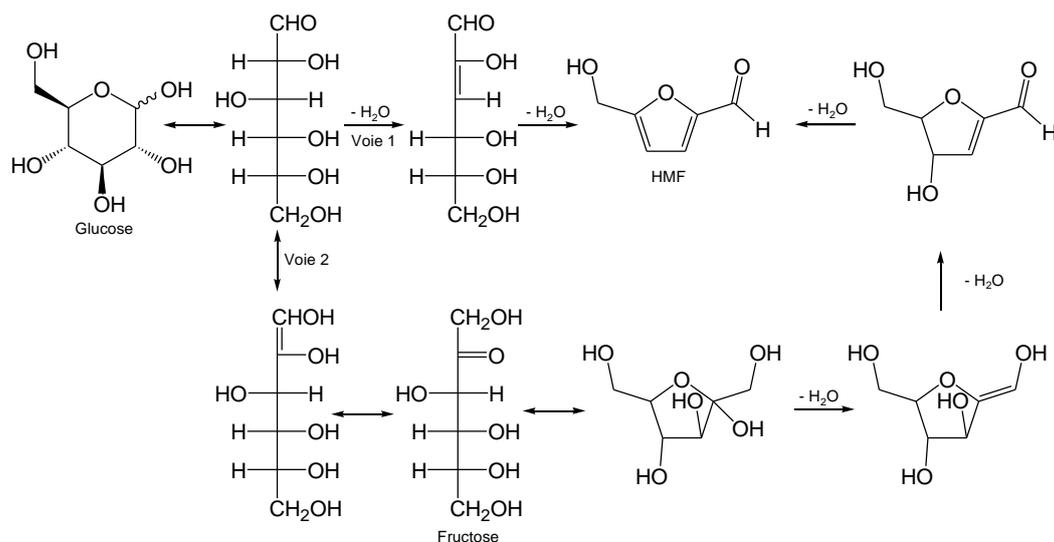


Schéma 28. Mécanismes réactionnels de la synthèse du HMF à partir du glucose.^{148,181,183,184}

Comme indiqué dans le schéma ci-dessus, différentes études ont montré l'existence de deux mécanismes réactionnels possibles lors de la synthèse du HMF à partir du glucose. La voie 1 consiste en la déshydratation directe du glucose basée sur la réactivité des composés acycliques. La voie 2 est basée sur la réactivité du fructofuranose après isomérisation du glucose en fructose.^{148,183-185}

De faibles rendements en HMF ont été obtenus lors de la déshydratation du glucose de sa structure cyclique très stable.¹⁸³ Afin d'augmenter la conversion en HMF, l'utilisation de catalyseurs (exemple : ion pyridinium et acide phosphorique) a été reportée. L'hypothèse étant que la base catalyse l'énolisation du glucose ou la formation du fructose intermédiaire alors que l'acide catalyse la déshydratation en HMF. Cependant, l'utilisation de ce type de catalyseur entraîne la formation de nombreux sous-produits et une conversion maximale en

¹⁸¹ R. Karinen, K. Vilonen, M. Niemelä, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1002.

¹⁸² L. Cottier, G. Descotes, *Trends Heterocycl. Chem.*, **1991**, 2, 233.

¹⁸³ B. Kuster, *Starch-Starke*, **1990**, 42, 314.

¹⁸⁴ M. Antal, W. Mok, G. Richards, *Carbohydr. Res.*, **1990**, 199, 91.

¹⁸⁵ R-J. Van Putten, J.C. Van Der Waal, E. De Jong, C.B. Rasrendra, H.J. Heeres, J.G. De Vries, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 1499.

Chapitre 1

HMF de 50%.¹⁸⁶ De nombreux travaux de recherches ont également été consacrés à la synthèse du HMF à partir du fructose. Le principal désavantage de cette méthode réside dans la formation de sous-produits et la séparation difficile des différents produits obtenus. Afin d'améliorer les rendements réactionnels et les problèmes de séparation, des recherches ont porté sur l'évaluation de divers catalyseurs acides tels que des zéolites¹⁸⁷ ou des résines échangeuses d'ions.¹⁸⁸ Les premiers résultats sont obtenus en utilisant une résine Amberlyst 15 en présence de DMSO avec une sélectivité en HMF proche de 100% mais une séparation HMF-DMSO qui reste difficile.¹⁸⁹

Le HMF possède de nombreuses applications industrielles et commerciales en raison de ces différents groupes fonctionnels et de sa capacité à servir de précurseur dans de nombreuses réactions de polymérisation. Le HMF et ses dérivés à hautes valeurs ajoutées trouvant des applications dans de nombreux domaines tels que, par exemple, les polymères, les solvants, les composés pharmaceutiques ou encore les agents herbicides (Schéma 29).^{174,190}

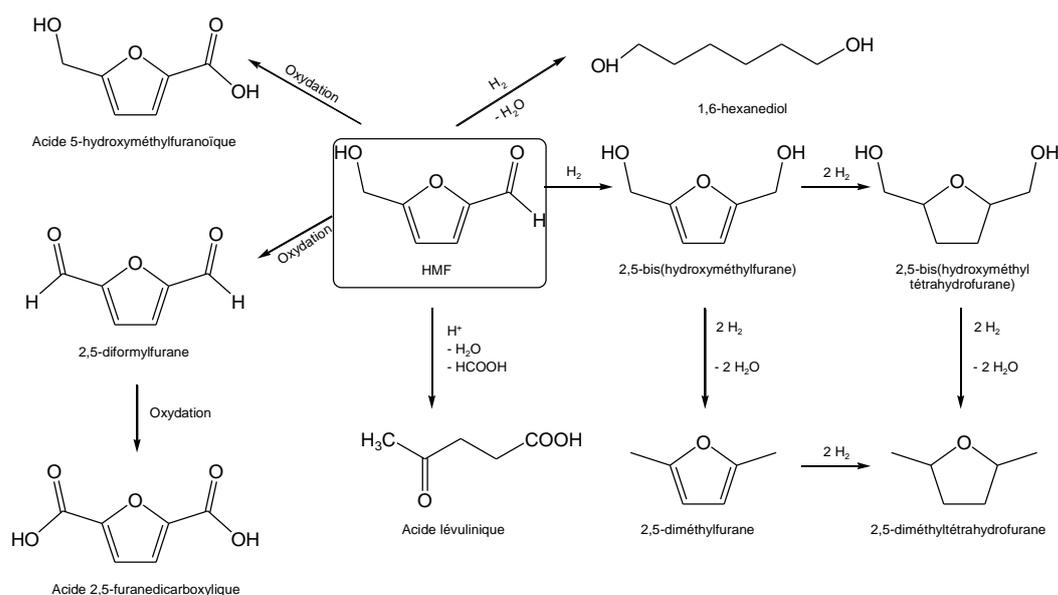


Schéma 29. Principaux composés obtenus à partir du HMF¹⁴⁸

Ainsi, le 2,5-diformylfuran est principalement utilisé dans le domaine pharmaceutique,¹⁹¹ dans la photographie,¹⁹¹ ainsi que dans les agents antifongiques.¹⁴⁸ L'acide 2,5-furanedicarboxylique, quant à lui, possède une valeur ajoutée très importante en

¹⁸⁶ H.D. Stenzenberger, M. Herzog, R. Scheiblich, E. Haberbosch, *Darmstadt*, **1986**, 40, 233.

¹⁸⁷ C. Moreau, R. Durand, S. Razigade, J. Duhamet, P. Faugas, P. Rivalier, P. Ros, G. Avignon, *Appl. Catal. A*, **1996**, 145, 211.

¹⁸⁸ A. Takagaki, M. Ohara, S. Nishimura, K. Ebitani, *Chem. Commun.*, **2009**, 6276.

¹⁸⁹ D.W. Brown, A.J. Floyd, R.G. Kinsman, Y. Roshan-Ali, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1982**, 32, 920.

¹⁹⁰ A.J. Sanborn, P.D. Bloom, *US Patent 7,579,490 B2*, **2009**.

¹⁹¹ C. Carlini, P. Patrono, A.M. Raspolli Galletti, G. Sbrana, V. Zima, *Appl. Catal. A.*, **2005**, 197.

raison de sa capacité potentielle à remplacer les dérivés phtaliques, tels que l'acide téréphtalique, utilisés dans la synthèse de polymères.^{192,193} Il est également employé comme revêtements anticorrosion et anti-feu.¹⁹⁴

En ce qui concerne les produits d'hydrogénation du HMF, le 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane est un composé possédant un grand intérêt dans la fabrication de résines, de polymères (mousse de polyuréthane par exemple), de fibres artificiels^{185,195-197} ou encore comme intermédiaire dans la synthèse de médicaments.¹⁴⁸ Le 2,5-bis(hydroxyméthyl)tétrahydrofurane est principalement utilisé pour la synthèse de polyesters.¹⁹⁸

Le 2,5-diméthylfurane, produit d'hydrogénolyse du HMF, est pour le moment un produit relativement peu exploité. Cependant, il est amené à prendre de l'importance dans le futur. Dumesic a en effet démontré sa capacité à être utilisé comme biocarburant ou additif en raison de sa densité d'énergie comparable à celle du pétrole (30 contre 32 MJ.kg⁻¹) et 30% supérieure à celle de l'éthanol (21 MJ.kg⁻¹) et de sa bonne stabilité à l'air et à l'eau.^{199,200}

Le 2,5-diméthyltétrahydrofurane, issu de l'hydrogénolyse et de l'hydrogénation du HMF est actuellement utilisé comme solvant ou comme produit de départ dans l'industrie pour la fabrication de colle ou de peinture par exemple. Comme le 2,5-diméthylfurane, il peut également avoir un intérêt dans les biocarburants.^{201,202} Il possède en effet une densité d'énergie et un point d'ébullition proche de celui du 2,5-diméthylfurane mais également une meilleure stabilité en raison de la saturation de cette molécule.²⁰³

Enfin, les différents composés issus de l'ouverture de cycle, parmi lesquels le 1,6-hexanediol, sont très utilisés comme précurseurs de polymère.²⁰⁴

III.2.2.6. Le furfural

¹⁹² A. Gandini, *Green Chem.*, **2011**, 13, 1061.

¹⁹³ T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M. Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, F. Cavani, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091.

¹⁹⁴ O. Casanova, S. Iborra, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 1138.

¹⁹⁵ J. Lewkowski, *Arkivoc*, **2001**, 17.

¹⁹⁶ M. Durant-Pinchard, *Fr. Patent Appl. 2556344*, **1985**.

¹⁹⁷ M. Durant-Pinchard, *Chem. Abstr.*, **1986**, 104.

¹⁹⁸ P. Gallezot, *Catal. Today*, **2007**, 121, 76.

¹⁹⁹ Y. Roman-Leshkov, C.J. Barrett, Z.Y. Liu, J.A. Dumesic, *Nature*, **2007**, 447, 982.

²⁰⁰ J-P. Lange, E. Van Der Heide, J. Van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem.*, **2012**, 5, 150.

²⁰¹ W. Yang, A. Sen, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 349.

²⁰² T. Stahlberg, W. Fu, J.M. Woodley, A. Riisager, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 451.

²⁰³ W. Yang, A. Sen, *ChemSusChem*, **2010**, 3, 597.

²⁰⁴ T. Buntara, S. Noel, P.H. Phua, I. Melian-Cabrera, J.G. De Vries, H.J. Heeres, *Top. Catal.*, **2012**, 55, 612.

Chapitre 1

Le furfural est une molécule plateforme obtenue par dégradation de dérivés pentosiques en milieu acide. De plus, il apparaît comme étant l'un des rares composés, avec l'acide succinique, issus de la biomasse dont la méthode de préparation est économiquement viable.^{148,205} La production annuelle de furfural est comprise entre 250000 et 300000 tonnes dont la majeure partie est produite en Chine (Tableau 3).^{174,206}

Tableau 3. Production mondiale en furfural pour l'année 2005.²⁰⁷

Pays	Tonnage annuel
Chine	200000
République Dominicaine	32000
Afrique du Sud	20000
Thaïlande	8500
Espagne	6000
Autres (Inde, Russie, Amérique du Sud)	20000

La synthèse du furfural à partir du xylose n'est pas une réaction facile. En effet, de nombreuses réactions parallèles et secondaires entraînent une diminution de la sélectivité en furfural lors de la déshydratation du xylose (140-220°C).^{208,209} Lors de la déshydratation, des réactions d'isomérisation du xylose en lyxose et en xylulose ont lieu. Or, la production de furfural à partir de lyxose est plus lente qu'en présence de xylose.¹⁸¹ De plus, dans ces conditions, le furfural, une fois produit peut se cliver en différents produits tels que le formaldéhyde, l'acide formique, l'acétaldéhyde.²¹⁰ Le furfural peut également se condenser avec lui-même (résinification) ou avec le xylose pour donner lieu à la formation de deux sous-produits (Schéma 30).

²⁰⁵ F.W. Lichtenthaler, *Carbohydr. Res.*, **1998**, 313, 69.

²⁰⁶ A.S. Mamman, Y.-M. Lee, Y.C. Kim, I.T. Hwang, N.J. Park, Y.K. Hwang, J.S. Chang, J.S. Hwang, *Biofuels Bioprod. Biorefin.*, **2008**, 2, 438

²⁰⁷ D.T. Win, *Au.J.T.*, **2005**, 8, 185.

²⁰⁸ A. Dias, M. Pillinger, A. Valente, *J. Catal.*, **2005**, 229, 414.

²⁰⁹ R. O'Neill, N. Najeeb, L. Vanoye, F. Aiouache, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 4300.

²¹⁰ M.J. Antal, T. Leesomboon, W.S. Mok, G.N. Richards, *Carbohydr. Res.*, **1991**, 217, 71.

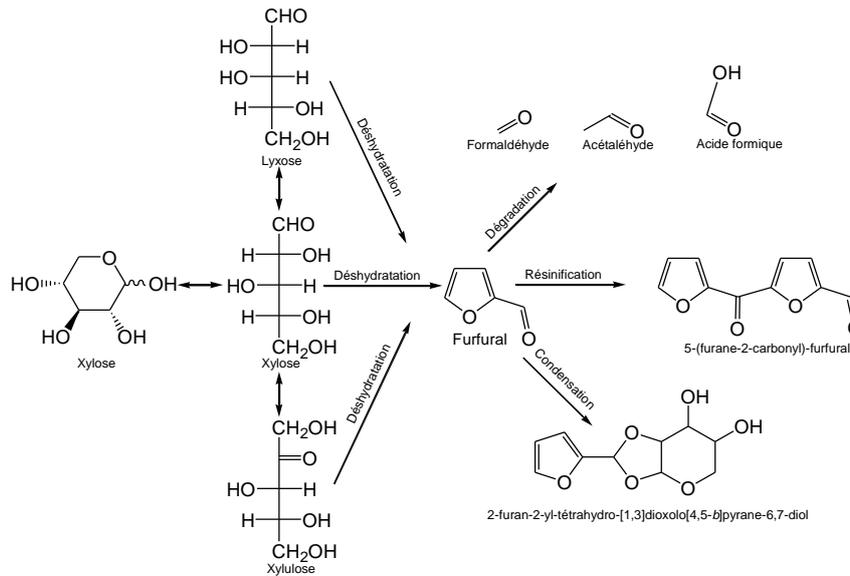


Schéma 30. Transformation du xylose en furfural et réactions secondaires associées.¹⁸¹

Malgré ces réactions secondaires, des procédés catalytiques commerciaux de synthèse de furfural ont été mis en place depuis 1921. Le premier de ces procédés a été développé par *the Quaker Oats Co.*²¹¹ Il s'agissait à l'origine d'un processus multi-étapes durant lequel la déshydratation du xylose se faisait en présence d'acide sulfurique dilué à 153°C et pour lequel le rendement en furfural était inférieur à 50%.²⁰⁷ Cette méthode a été remplacée depuis la fin des années 1970 par le procédé *Westpro-modified Huaxia technology*, actuellement utilisé en Chine. Il permet après raffinage d'obtenir du furfural de pureté supérieure à 98,5%. Dans cette méthode en flux continu, les épis de maïs (source de pentose) sont tout d'abord écrasés puis hydrolysés en présence d'acide sulfurique, à 60°C, le furfural formé est ensuite extrait par une distillation en continu (raffinage).²⁰⁷

Le furfural est utilisé commercialement pour purifier des huiles de moteur. Cette utilisation met à profit la capacité du furfural à dissoudre les composés aromatiques et les oléfines insaturées afin d'obtenir des huiles de haute qualité. Le furfural est également utilisé pour la purification des diènes (butadiène et isoprène), il permet par distillation de les séparer des autres hydrocarbures en C₄ et C₅. Il peut également être utilisé comme solvant pour la synthèse de résines phénoliques ou comme précurseur des résines furaniques (utilisées pour certaines pièces d'avions et pour les freins dans l'industrie automobile).²⁰⁰ Enfin, le furfural est également un réactif de choix pour la synthèse de nombreux dérivés (Schéma 31).

²¹¹ H.E. Hoydonckx, W.M. Van Rhijn, W. Van Rhijn, D.E. De Vos, P.A. Jacobs, *Furfural and derivatives*, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2002**.

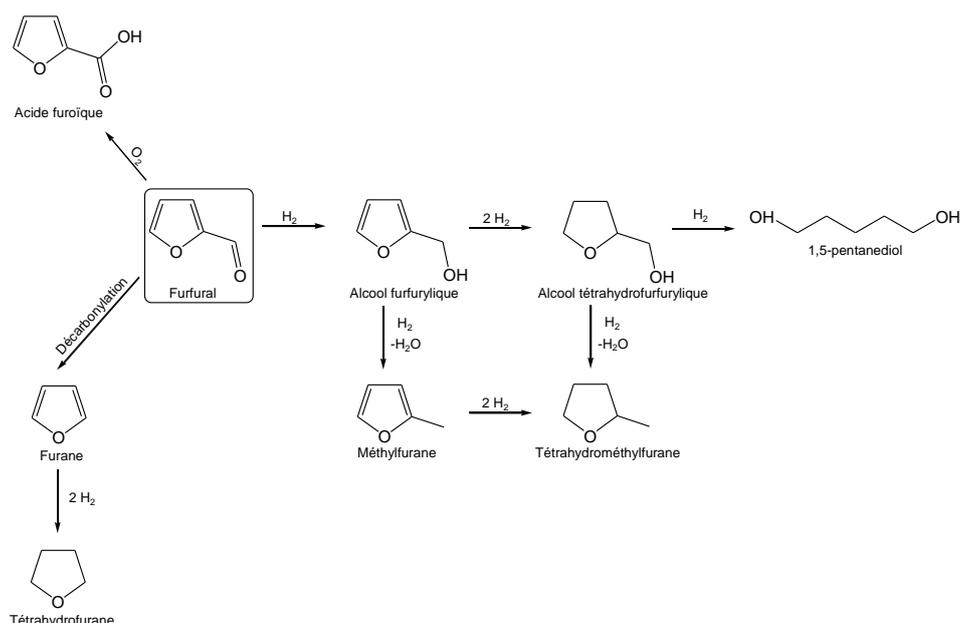


Schéma 31. Principaux composés obtenus par réaction chimique sur le furfural.¹⁴⁸

L'acide furoïque, qui peut être obtenu par oxydation du furfural ou par réaction de Cannizzaro (cette réaction en milieu alcalin forme simultanément l'alcool furfurylique),^{212,213} est notamment utilisé comme intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique, comme fongicide ou encore comme agent anti-inflammatoire.²¹⁴ Le furane, obtenu par décarbonylation du furfural en phase gaz en présence de catalyseurs palladium²¹⁵ ou platine^{216, 217} supportés et, est principalement utilisé comme composé de départ de nombreuses réactions de chimie fine.

En ce qui concerne les composés issus de l'hydrogénation et de l'hydrogénolyse du furfural, ils possèdent une valeur ajoutée importante en raison de leurs très nombreuses applications. L'alcool furfurylique est ainsi principalement utilisé dans la fabrication de résines résistantes aux acides et aux bases, ou utilisé pour renforcer la stabilité structurale et mécanique des céramiques. Il peut être également utilisé comme solvant par exemple dans la fabrication d'agent humidifiant ou de résine phénolique.^{214, 218} Comme pour l'alcool furfurylique, la principale utilisation de l'alcool tétrahydrofurfurylique, est une utilisation comme solvant, principalement pour des résines. Il est également utilisé comme pesticide

²¹² P. Varelis, B. Hucker, *Food Chem.*, **2011**, 126, 1512.

²¹³ P.A. Zapata, J. Faria, M. Pilar Ruiz, D.E. Resasco, *Top. Catal.* **2012**, 55, 38.

²¹⁴ G. Chamoulaud, D. Floner, C. Moinet, C. Lamy, E.M. Belgsir, *Electrochimica Acta*, **2001**, 46, 2757.

²¹⁵ W. Zhang, Y. Zhu, S. Niu, Y. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2011**, 335, 71.

²¹⁶ K. An, N. Musselwhite, G. Kennedy, V. Pushkarev, R. Baker, A. Somorjai, *J. Colloid Interface Sci.*, **2013**, 392, 122.

²¹⁷ L.R. Baker, G. Kennedy, M. Van Spronsen, A. Hervier, X. Cai, S. Chen, L-W. Wang, A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14208.

²¹⁸ J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska, *Appl. Catal. A.*, **2002**, 233, 171.

dans l'agriculture ainsi que dans l'industrie automobile pour retirer les couches de protection et les peintures des voitures.²¹⁹

En ce qui concerne les produits d'hydrogénolyse du furfural, le méthylfuran est un intermédiaire important de l'industrie chimique (chimie fine, conception de médicaments, de pesticides et additif au carburant.^{199,200,220} Le tétrahyrométhylfuran est, quant-à-lui, un solvant très utilisé. Il est notamment le solvant de référence dans la réaction industrielle de Grignard. De plus, contrairement aux autres dérivés du furfural, il peut être utilisé comme bio-carburant ou à minima comme additif à l'essence. En effet, il possède un degré d'octane intéressant (74). Bien qu'il soit légèrement inférieur à celui d'autres dérivés furaniques (83 pour l'alcool furfurylique), le méthylfuran a l'avantage de ne pas polymériser.²²¹

Le 1,5-pentanediol, quant à lui, est le composé issu de l'ouverture de cycle du furfural, le plus usité, particulièrement comme plastifiant dans l'industrie des polymères.

III.3. Hydrogénation catalytique du 5-hydroxyméthylfurfural

En raison du potentiel intéressant des composés issus de l'hydrogénation et de l'hydrogénolyse des dérivés furaniques, une attention particulière a été portée dans la littérature aux dérivés furaniques obtenus par hydrogénation et/ou hydrogénolyse du HMF (Schéma 32). Il est généralement reporté que les catalyseurs à base de métaux nobles ou métaux de transition sont parmi les plus performants. Les résultats les plus marquants en termes d'activité et de sélectivité obtenus dans des procédés de catalyse homogène et hétérogène seront présentés dans la suite de ce chapitre.

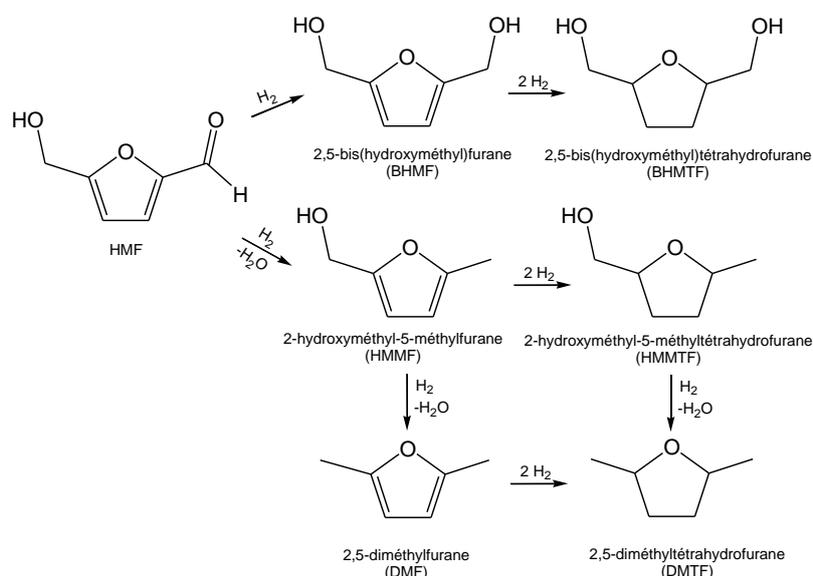


Schéma 32. Produits d'hydrogénation et d'hydrogénolyse du HMF

²¹⁹ M.A. Tike, V.V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 3275.

²²⁰ H. Zheng, Y. Zhu, B. Teng, Z. Bai, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li, *J. Mol. Catal. A.*, **2006**, 246, 18.

²²¹ S. Bayan, E. Beati, *Chim. Ind. (Milan, Italy)*, **1941**, 23, 432.

III.3.1. Catalyse homogène

Comparativement aux catalyseurs hétérogènes, l'utilisation de catalyseurs homogènes est relativement peu développée pour l'hydrogénation catalytique de dérivés furaniques. Récemment, Yang et Sen ont utilisé le chlorure de rhodium (RhCl_3) pour l'hydrogénation du HMF en 2,5-bis-(hydroxyméthyl)tétrahydrofurane (BHMTF), 2-hydroxyméthyl-5-méthyltétrahydrofurane (HMMTF) et 2,5-diméthyltétrahydrofurane (DMTF) (Schéma 32).²⁰³ Des variations de sélectivité et d'activité ont été observées par ces auteurs en fonction du dérivé halogéné présent dans le milieu réactionnel (HI, NaI ou HCl) (Tableau 4).

Tableau 4. Hydrogénation du HMF à partir de chlorure de rhodium

Catalyseur	Ajout	Conversion (%)	Sélectivité en BHMTF (%)	Sélectivité en HMMTF (%)	Sélectivité en DMTF (%)
RhCl_3	/	58	86	0	14
RhCl_3	HI	72	0	56	44
RhCl_3	NaI	73	0	55	45
RhCl_3	HCl	31	39	29	32

Conditions : 1 mmol HMF ; 0,05 mmol RhCl_3 ; 1,5 mmol HI, NaI ou HCl ; 1,8 mL H_2O ; 2 mL Benzène ; 140°C ; 20 Bar de H_2 ; 16 h.

Ces résultats ont permis de mettre en évidence une activité non négligeable du rhodium pour l'hydrogénation du HMF (avec également 14% d'hydrogénolyse). Dans ces conditions réactionnelles, le sel de rhodium oriente majoritairement la sélectivité vers l'hydrogénation en BHMTF. En présence de dérivés halogénés, la sélectivité en composé hydrogénolysé augmente. Notons que la diminution de l'hydrogénation catalytique en présence de HI a été indirectement vérifiée par le fait que le benzène présent dans le milieu réactionnel n'est pas hydrogéné en cyclohexane alors que des quantités importantes de cyclohexane sont observées en l'absence de HI. Il a donc été suggéré que l'iode permettrait de diminuer l'hydrogénation et de promouvoir l'hydrogénolyse de la liaison $\text{CH}_2\text{-OH}$.²⁰³

Des travaux complémentaires ont été réalisés afin de déterminer le rôle de HI. Différents tests catalytiques ont été réalisés. Dans un premier temps, un test en présence sur le HMF en présence de HI sans sel de rhodium ni H_2 et a permis de démontrer l'effet hydrogénolysant de l'iodure d'hydrogène (Schéma 33).²²²

²²² M.R. Grochowski, W. Yang, A. Sen, *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 12363.

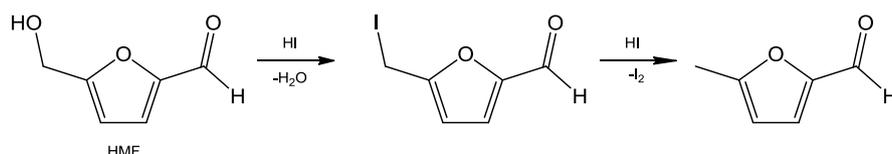


Schéma 33. Réduction du HMF par l'iodure d'hydrogène

Dans un second temps, d'autres tests catalytiques ont été réalisés en utilisant différents sels métalliques de rhodium. Lors de l'hydrogénation du HMF en présence de toluène dans le mélange réactionnel, ce dernier est facilement hydrogéné en méthylcyclohexane en présence de RhCl_3 (65% de conversion) alors qu'il n'est pas hydrogéné en présence de RhI_3 . Ces résultats ont amené l'équipe de Sen à émettre l'hypothèse que l'espèce métallique active (à partir d'un mélange $\text{RhCl}_3 + \text{HI}$) serait probablement du rhodium zérovalent en raison de la réaction d'oxydoréduction possible entre le sel métallique et les ions iodures (couples oxydoréducteur $\text{Rh}^{\text{III}}/\text{Rh}^0 = 0.76 \text{ eV}$ et $\text{I}_2/\text{I}^- = 0,535 \text{ eV}$ à $\text{pH} = 0$).²²²⁻²²⁴

III.3.2. Catalyse hétérogène

III.3.2.1. Catalyseurs à base de nickel

Depuis la fin des années 2000, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'hydrogénation du HMF. En 2009, Bloom a proposé une réaction permettant d'obtenir 100% d'hydrogénation du HMF en BHMTF en utilisant un catalyseur de Ni/ZrO_2 en présence d'éthanol durant 12h à 200°C sous 100 Bar de H_2 .^{225,226} Cependant, ces résultats n'ont pu être obtenus qu'en utilisant un ratio HMF/Catalyseur relativement faible ($\text{HMF}/\text{Ni} = 10$).

Un rendement de 100% en BHMTF a été obtenu, par l'équipe de Connolly,²²⁷ à partir du HMF et après 3 heures de réaction en présence de nickel de Raney à 60°C et sous 4 Bar de H_2 . Le solvant utilisé influe sur la stéréo-sélectivité. En effet, parmi les différents solvants testés (isopropanol, méthanol ou mélange acétate d'éthyle-méthanol), le méthanol est celui qui a permis l'obtention de la sélectivité la plus importante en cis-BHMTF (95%).

De même, lors de la première étape de la transformation chimique du HMF en caprolactone, De Vries et Heeres ont mis en évidence que le BHMTF pouvait être formé en présence de nickel de Raney (10% massique) dans l'éthanol à 100°C et sous 90 Bar de H_2 .

²²³ B.R. James, G. Rosenberg, *Can. J. Chem.*, **1976**, *54*, 313.

²²⁴ D. Shriver, P. Atkins, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed., W. H. Freeman and Company, New York, **1999**, 699.

²²⁵ A.J. Sanborn, P.D. Bloom, *US Patent 7579490 B2*, **2009**.

²²⁶ A.J. Sanborn, P.D. Bloom, *US Patent 7393963*, **2008**.

²²⁷ T.J. Connolly, J.L. Considine, Z. Ding, B. Forsatz, M.N. Jennings, M.F. MacEwan, K.M. McCoy, D.W. Place, A. Sharma, K. Sutherland, *Org. Process, Res. Dev.*, **2010**, *14*, 459.

Après 14 heures de réaction, une conversion de 100% avec une sélectivité en BHMTF de 99% (ratio cis/trans = 98/2) a été obtenue.²²⁸

En 2010, Tomishige a utilisé des nanoparticules bimétalliques nickel-palladium déposées sur silice. Les catalyseurs ont été préparés par imprégnation des sels métalliques ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ et PdCl_2) sur la silice. Le mélange obtenu a ensuite été séché puis calciné sous air avant d'être réduit sous H_2 à 500°C . Ces catalyseurs ont ensuite pu être analysés par MET. L'image MET et la distribution en taille du catalyseur Ni-Pd/ SiO_2 (Ratio Ni/Pd = 7) sont présentées sur la Figure 6.²²⁹ La microscopie électronique en transmission a permis de déterminer une taille moyenne de nanoparticules supportées de 10 nm.

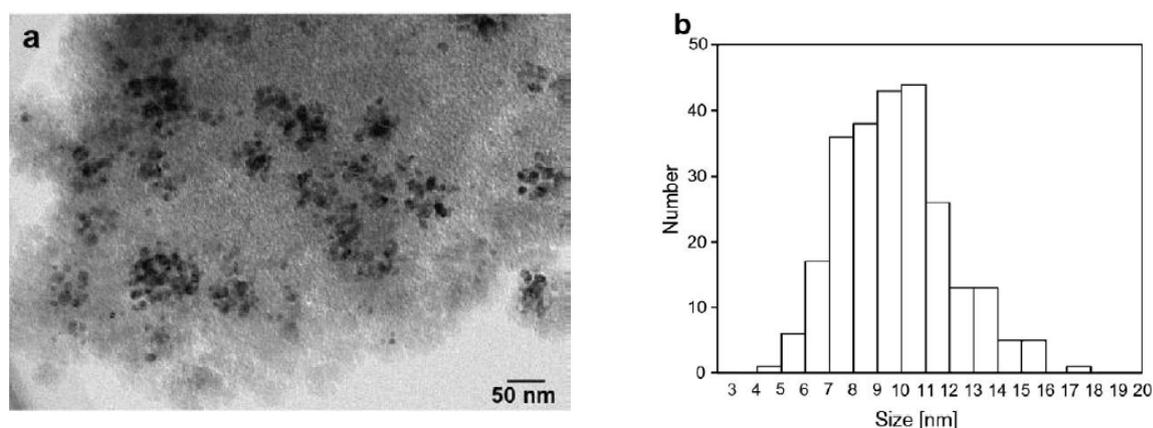


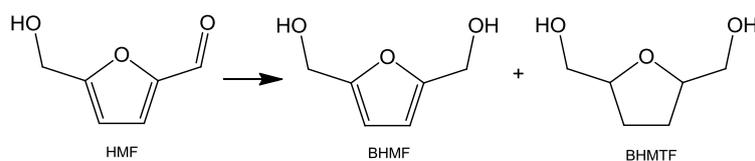
Figure 6. (a) Image MET et (b) distribution en taille de nanoparticules Ni-Pd/ SiO_2 (Ni/Pd = 7)²²⁹

Ces nanoparticules supportées ont ensuite été utilisées pour l'hydrogénation du HMF (Tableau 5). La présence de palladium semble nécessaire pour obtenir de bonnes conversions alors que la présence de nickel semble permettre de meilleures sélectivités en BHMF. Un effet synergique de la co-imprégnation de ces deux métaux est observé avec une augmentation de conversion non négligeable comparativement au mélange des deux métaux imprégnés séparément.

²²⁸ T. Buntara, S. Noel, P.H. Phua, I. Melian-Cabrera, J.G. De Vries, H.J. Heeres, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2011**, *50*, 7083.

²²⁹ Y. Nakagawa, K. Tomishige, *Catal. Commun.*, **2010**, *12*, 154.

Tableau 5. Hydrogénation du HMF par des nanoparticules bimétalliques Ni-Pd déposées sur silice.



Catalyseur	Ratio Ni/Pd	Conversion (%)	Sélectivité BHMf (%)	Sélectivité BHMTf (%)
Ni/SiO ₂	-	5	100	0
Ni-Pd/SiO ₂	7	97	46	30
Pd/SiO ₂	-	53	7	87
Ni/SiO ₂ + Pd/SiO ₂	7	47	6	88

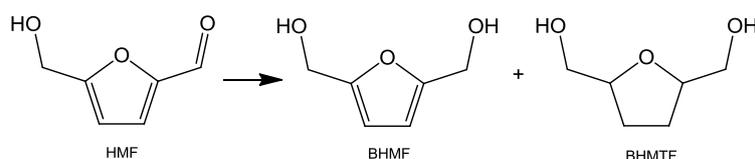
Conditions : Concentration HMF : 0,5M ; 10 mL H₂O ; acide acétique : 0,1 mmol ; catalyseur : 19 μmol de Pd, Ni/SiO₂ = 170 μmol de Ni ; 40°C ; 80 Bar de H₂ ; 30 min.

III.3.2.2. Catalyseurs à base de ruthénium

L'emploi de catalyseurs au ruthénium supportés a été reporté pour hydrogéner le HMF.

En 2012, le groupe de Dumesic a travaillé sur l'hydrogénation du HMF pour former le BHMf et le BHMTf. Des catalyseurs au ruthénium ont été déposés sur différents supports puis utilisés lors de l'hydrogénation catalytique du HMF (Tableau 6).²³⁰ Lors de la synthèse des catalyseurs, le sel métallique de ruthénium est imprégné sur le support. Le catalyseur est ensuite séché à 120°C puis réduit sous H₂ à 300°C avant d'être passivé sous 2% d'O₂ dans l'hélium à 25°C.

Tableau 6. Hydrogénation du HMF par des nanoparticules de ruthénium déposées sur différents supports



Support	Conversion (%)	Sélectivité BHMf (%)	Sélectivité BHMTf (%)
CeO ₂	81	81	4
Mg-Zr	99	94	2
Al ₂ O ₃	92	81	5
Charbon actif (Vulcan)	100	0	50
SiO ₂	100	0	53

Conditions : Solvant : 2/1 1-butanol/eau (24 g) ; HMF : 1.5% en masse ; catalyseur Ru/support : 200 mg ; pourcentage massique : 1% ; 220°C ; 28 Bar de H₂ ; 120 min.

²³⁰ R. Alamilo, M. Tucker, M. Chia, Y. Pagan-Torres, J. Dumesic, *Green Chem.*, **2012**, 14, 1413.

Chapitre 1

Les catalyseurs au ruthénium peuvent donc permettre d'obtenir sélectivement le BHMF ou le BHMTF en fonction du support utilisé. Ainsi, pour un temps de réaction court ($t = 2\text{h}$), il est possible d'obtenir majoritairement le BHMF en présence de CeO_2 , Mg-Zr ou Al_2O_3 alors, que le charbon actif et la silice sont plus actifs puisqu'ils permettent d'obtenir majoritairement le BHMTF (issu du BHMF) et des quantités importantes de composés issus de l'ouverture de cycle tels que le 1,2,5,6-hexanetetrol ou le 1,2,5-hexanetriol (environ 30 et 10% respectivement). Il est également intéressant de noter que pour un temps de réaction plus long ($t = 20\text{h}$) les supports, CeO_2 , Mg-Zr et Al_2O_3 , ont conduit à une sélectivité importante en BHMTF (respectivement 87, 88 et 89%). De plus, une quantité plus importante de composés issus de la dégradation du HMF a été observée avec le charbon actif et la silice.²³⁰ Ces différences de sélectivité ont été expliquées par le fait que le CeO_2 , le Mg-Zr et l' Al_2O_3 sont des oxydes possédant un point isoélectrique supérieur à 7 contrairement aux deux autres supports testés qui sont la silice et le charbon actif Vulcan.²³⁰ En effet, l'utilisation de support basique (point isoélectrique supérieur à 7) permet d'éviter la formation de produit de dégradation du HMF ainsi que des produits d'ouverture de cycle qui sont généralement obtenus en milieu acide. La basicité du support utilisé permet donc d'influencer la sélectivité avec l'obtention très majoritaire de BHMF ou de BHMTF en fonction du temps de réaction pour les supports possédant un point isoélectrique supérieur à 7.

En 2007, Le groupe de Dumesic a également réalisé l'hydrogénolyse du HMF en 2,5-diméthylfurane (DMF) en utilisant des catalyseurs bimétalliques Cu-Ru déposés sur charbon. Ce catalyseur a été préparé par imprégnation du sel métallique de cuivre sur un catalyseur de ruthénium commercial (Ru/C, 10%). Le catalyseur est ensuite séché puis réduit sous H_2 à 220°C . L'hydrogénation catalytique du HMF en phase gazeuse, et pour des conditions réactionnelles fixées à 220°C , 7 Bar de H_2 et un flux de H_2 de $42\text{ cm}^3/\text{min}$ a été réalisée. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un catalyseur Cu-Ru/C (ratio molaire Cu/Ru = 3/2) dans le 1-hexanol pour lequel une sélectivité en DMF de 78% est obtenue (pour 100% de conversion du HMF).¹⁹⁹

Ces différents tests ont donc montré des résultats intéressants en termes de valorisation du HMF, soulignant le rôle clé joué par la nature de la phase active et du support sur l'orientation de la sélectivité. L'utilisation de nanoparticules en suspension n'a encore jamais été véritablement étudiée (si l'on excepte les travaux de Sen précédemment présentés en catalyse homogène). Cependant, cette voie peut s'avérer intéressante en raison des activités et des sélectivités réputées meilleures que celles obtenues en catalyse hétérogène dans des conditions expérimentales relativement douces.

III.4. Hydrogénation catalytique du furfural

A l'instar du HMF, l'hydrogénation catalytique du furfural a également fait l'objet de travaux dans la littérature, en présence de catalyseurs homogène et hétérogène. Les composés issus de l'hydrogénation et de l'hydrogénolyse de ce composé sont présentés sur le Schéma 34.

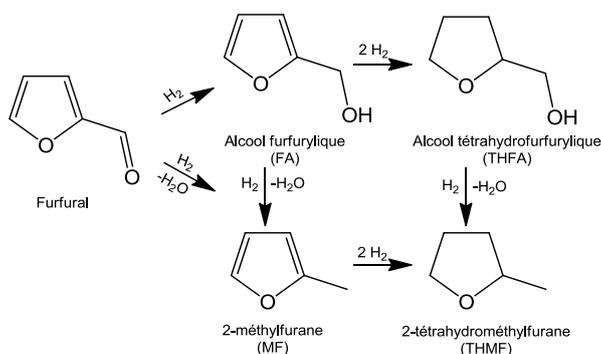


Schéma 34. Produits d'hydrogénation et d'hydrogénolyse du furfural

III.4.1. Catalyse homogène

Des travaux sur l'hydrogénation catalytique du furfural en milieu homogène ont été récemment réalisés. Il s'agit majoritairement de travaux utilisant des catalyseurs de type complexe au ruthénium. En 2008, l'équipe de Bhanage a réalisé l'hydrogénation d'un grand nombre de cétones et d'aldéhydes parmi lesquels le furfural.²³¹ L'hydrogénation a été réalisée dans le tétrahydrofurane (20 mL), avec un ratio furfural/Ru de 100. Le catalyseur utilisé est le ruthénium tris(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate). Sous 28 Bar de H₂ à 80°C, l'alcool furfurylique est obtenu avec un rendement de 86% après 5 heures de réaction.

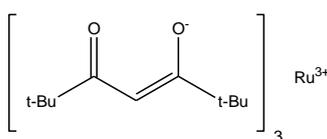


Schéma 35. Catalyseur ruthénium tris(2,2,6,6-tétraméthyl-3,5-heptanedionate)²³¹

En 2010, l'équipe de Zhu a utilisé le catalyseur homogène RuCl₂P(Ph₃)₃ en phase organique (acétate d'éthyle) pour l'hydrogénation du furfural. Le seul produit observé est l'alcool furfurylique (Tableau 7). Les travaux de cette équipe ont porté en particulier sur l'effet de la pression et de la température sur la conversion du furfural.²³²

²³¹ M. Bhor, G. Panda, N. Nandurkar, B. Bhanage, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 6475.

²³² F. Huang, W. Li, Q. Lu, X. Zhu, *Chem. Eng. Technol.*, **2010**, 33, 2082.

Chapitre 1

Tableau 7. Influence de la pression et de la température sur la conversion du furfural²³²

Pression H ₂ (Bar)	Température (°C)	Conversion (%)
13	70	82
18	70	86
23	70	92
33	70	93
23	55	47
23	63	78
23	91	94

Conditions : Solvant : Acétate d'éthyle (20 mL) ; furfural : 2 mmol ; Ratio molaire furfural/métal : 32 ; 3h.

A 70°C, une augmentation de la pression en dihydrogène de 13 à 23 Bar permet d'observer une augmentation de l'activité catalytique (un palier semble être atteint à partir de 23 Bar). De même, une augmentation progressive de la température de 55 à 91°C entraîne une augmentation de la conversion de 47 à 94% après trois heures de réaction. Ces résultats montrent donc clairement que les catalyseurs homogènes permettent d'obtenir des sélectivités exclusives en alcool furfurylique à conversion quasi-totale (> 90%).

En 2012, Ladipo a également utilisé différents complexes à base de ruthénium (Ru(II)bis(diimine)) pour l'hydrogénation du furfural dans l'éthanol.²³³ Les deux produits majoritairement observés sont l'alcool furfurylique et l'alcool tétrahydrofurfurylique. A conversion totale, des sélectivités comprises entre 74 et 99% en alcool furfurylique ont été observées pour des températures comprises entre 85 et 120°C et des pressions de 10 et 50 Bar de H₂. Dans des conditions plus sévères (130°C, 50 Bar de H₂), l'alcool tétrahydrofurfurylique peut être obtenu sélectivement (99%).

D'autres complexes de métaux, que des complexes de ruthénium, ont été étudiés. Ainsi, Okuda a utilisé des catalyseurs à base d'yttrium, de lanthane ou de cérium ligandé par un dérivé macrocyclique de 1,4,7,10-tétraazacyclododécane, Me₃(TACD)H (Schéma 36) pour l'hydrogénation catalytique du furfural en alcool furfurylique.²³⁴ Dans ce cas, les auteurs ont observé la formation du furan-2-ylméthyl-furan-2-carboxylate (FMFC), issu de la condensation entre l'alcool furfurylique et le furfural (Schéma 37).

²³³ A.S. Gowda, S. Parkin, F.T. Ladipo, *Appl. Organomet. Chem.*, **2012**, 26, 86.

²³⁴ E. Abinet, D. Martin, S. Standfuss, H. Kulinna, T.P. Spaniol, J. Okuda, *Chem. Eur. J.*, **2011**, 17, 15014.

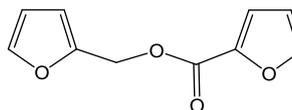
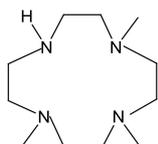


Schéma 36. Ligand utilisé par Okuda : $\text{Me}_3(\text{TACD})\text{H} = (\text{Me}_3[12]\text{aneN}_4:1,4,7\text{-triméthyl-1,4,7,10-tetraazacyclododecane})$ (gauche)

Schéma 37. Furan-2-ylméthyl-furan-2-carboxylate (FMFC) (droite)

L'hydrogénation catalytique a été réalisée dans le tétrahydrofurane deutéré afin de permettre des analyses RMN, à 50°C et sous 5 Bar de H_2 . Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8. Hydrogénation catalytique du furfural

Métal	Conversion	Sélectivité FA (%)	Sélectivité FMFC (%)
Y	17	70	6
La	29	64	36
Ce	14	86	14

Conditions : Complexe $\text{H}_2\text{Metal}(\text{Me}_3\text{TACDH})$; Solvant : tétrahydrofurane (0.8 mL) ; $t = 6$ jours ; furfural : 1 mol.L^{-1} ; Ratio molaire furfural/métal : 40 ; 50°C ; 5 Bar de H_2

Les tests catalytiques ont montré des sélectivités en alcool furfurylique qui n'excèdent jamais 86%. Mais, le principal inconvénient de ces catalyseurs reste l'activité catalytique extrêmement faible. En effet, avec un ratio molaire substrat sur catalyseur de 40, une conversion maximale de 30% est obtenue en 6 jours.²³⁴ L'utilisation de métaux de types terres rares pour l'hydrogénation de ce type de composé est un aspect original de ces travaux.

III.4.2. Catalyse hétérogène

III.4.2.1 Catalyseurs à base de cuivre

Les premiers travaux portant sur l'hydrogénation de dérivés furaniques catalysés par des systèmes hétérogènes remontent aux années 1950, avec notamment les recherches de Swadesh²³⁵ et de Dunlop.²³⁶ Ces études ont utilisé des mélanges d'oxyde de cuivre et d'oxyde de chrome, supportés ou non, pour l'hydrogénolyse du furfural avec un ratio molaire H_2 /substrat égal à 30/1. Des conversions intéressantes ont été obtenues à partir de 175°C, température qui correspond à une température supérieure à la température d'ébullition des réactifs. Les deux composés majoritairement observés lors de ces tests sont l'alcool furfurylique (produit d'hydrogénation) et le 2-méthylfuran (produit d'hydrogénolyse).

²³⁵ S. Swadesh, *US Patent 2,754,304*, 1956.

²³⁶ D.G. Manly, A.P. Dunlop, *Catalytic Hydrogenation*, 1958, 1093.

Chapitre 1

Plus récemment, un grand nombre de recherches concernant l'hydrogénation du furfural a été publié. On peut par exemple citer les travaux de Vannice et Rao, qui utilisent des catalyseurs supportés à base de cuivre^{237,238} (sur charbon actif ou oxyde de magnésium) pour hydrogéner le furfural en alcool furfurylique en phase gaz à une température de 180°C et pour un ratio molaire H₂/furfural = 2,5. Des conversions et des sélectivités en alcool furfurylique proches de 100% sont obtenues pour le catalyseur contenant le plus importante quantité d'espèce cuivre Cu(0) en surface.²³⁸

En 2004, Ahmed a mis au point un procédé en phase gaz permettant d'obtenir le méthylfurane et le tétrahydométhylfurane à partir du furfural. Dans un premier temps, le furfural est chauffé à 175°C avec un ratio molaire H₂/furfural = 2 et en présence d'un catalyseur à base de cuivre (CuO/Cr₂O₃/MgO/BaCrO₄) afin de former le 2-méthylfurane. Dans un second temps, le 2-méthyltétrahydrofurane peut être formé en chauffant le 2-méthylfurane à 100°C avec un ratio molaire H₂/MF = 2 et en présence d'un catalyseur à base de nickel (NiO/Al₂O₃/SiO₂).²³⁹

En 2012, Dumesic a utilisé des catalyseurs chromite de cuivre (Cu₂Cr₂O₅) en présence de carbure de silicium pour l'hydrogénation catalytique du furfural en phase gazeuse au sein d'un réacteur en continu.²⁴⁰ La réaction se produit à pression atmosphérique de H₂ en présence de 10 mg de catalyseur et d'un ratio molaire H₂/furfural de 25. Les meilleurs résultats en termes d'activité catalytique ont été obtenus lorsque le catalyseur a subi un prétraitement sous H₂ à 200°C. Des analyses EXAFS et AES ont permis de démontrer la présence de Cu(0) à la surface du catalyseur. Une fois prétraité, ce catalyseur a été utilisé pour l'hydrogénation du furfural sous pression dans une gamme de température variant de 150 à 300°C (Tableau 9).

Tableau 9. Influence de la température sur la conversion du furfural

Température	Conversion (%)
150	4
200	22
250	11
300	1

Conditions : catalyseur : 10 mg ; P_{H₂} : 1 atm ; furfural : 120 μmol/s/g_{cat} ; 15 min.

²³⁷ R.S. Rao, R. Terry, K. Baker, A. Vannice, *Catal. Lett.* **1999**, 60, 51.

²³⁸ B.M. Nagaraja, V. Siva Kumar, V. Shasikala, A.H. Padmasri, B. Sreedhar, B. David Raju, K.S. Rama Rao, *Catal. Commun.*, **2003**, 4, 287.

²³⁹ I. Ahmed, *US Patent 0176974 A1*, **2005**.

²⁴⁰ D. Liu, D. Zemlyanov, T. Wu, R.J. Lobo-Lapidus, J.A. Dumesic, J.T. Miller, C.L. Marshall, *J. Catal.*, **2013**, 336.

Chapitre 1

Les résultats rassemblés dans le Tableau 9 montre qu'après 15 minutes de réaction, une conversion maximale est obtenue pour une température de 200°C avec une sélectivité en alcool furfurylique de l'ordre de 90% (l'autre composé observé est le 2-méthylfurane). Une étude de stabilité a été réalisée à cette température optimale de 200°C et a montré une perte d'activité du catalyseur au cours du temps de l'ordre de 12% en moins de 4 heures. Différentes explications ont été proposées par l'équipe de Dumesic afin de justifier ces résultats. Pour les températures de 150 et 200°C, les faibles activités ainsi que la perte d'activité au cours du temps ont été reliées à l'adsorption du furfural et de l'alcool furfurylique sur la surface du catalyseur. En revanche pour des températures plus élevées, c'est une dégradation du catalyseur qui entraîne la diminution d'activité catalytique en raison de la migration du chrome, qui n'est pas actif dans cette réaction d'hydrogénation, et qui se place à la surface du système catalytique.²⁴⁰

La promotion de catalyseur de type Cu/Cr par du zinc et du zirconium a été récemment étudié par Dalai.²⁴¹ Dans cet objectif, des catalyseurs, contenant des ratios molaires différents de cuivre, chrome, zinc et zirconium ont été synthétisés par coprécipitation de précurseurs nitrates correspondants dans du carbonate de potassium. Les solides récupérés sont ensuite lavés, séchés à 120°C puis calcinés à 650°C. Les tests catalytiques ont été réalisés dans l'isopropanol sous 20 bar de H₂ à 170°C (Tableau 10).

Tableau 10. Hydrogénation catalytique du furfural à l'aide de différents catalyseurs multi-métalliques

Catalyseur (ratio molaire)	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)
Cu/Cr (3/1)	75	60
Cu/Cr/Zn (3/1/1)	83	68
Cu/Cr/Zn (3/1/2)	100	70
Cu/Cr/Zn (3/1/3)	100	60
Cu/Cr/Zn/Zr (3/1/2/1)	100	78
Cu/Cr/Zn/Zr (3/1/2/2)	100	85
Cu/Cr/Zn/Zr (3/1/2/3)	100	96
Cu/Cr/Zn/Zr (3/1/2/4)	100	96

Conditions : solvant : isopropanol (87,57 mL) ; catalyseur : 1,5 g ; T = 170°C ; 20 Bar de H₂ ; furfural : 0,15 mol ; t = 210 min

Les résultats mettent en évidence un effet bénéfique de la présence de zinc sur l'activité catalytique. De plus, la présence de zirconium permet une augmentation de la sélectivité en alcool furfurylique. Les meilleurs résultats ont ainsi été obtenus avec le catalyseur Cu/Cr/Zn/Zr avec un ratio molaire 3/1/2/3. Le recyclage de ce catalyseur a ensuite

²⁴¹ R.V. Sharma, U. Das, R. Sammynaiken, A.K. Dalai, *Appl. Catal. A.*, **2013**, 454, 127.

été vérifié et n'a montré aucune perte d'activité ni changement de sélectivité en cinq cycles.²⁴¹

III.4.2.2 Catalyseurs à base de platine

Kijenski a étudié les performances de catalyseurs à base de platine supportées (silice, alumine, oxyde de titane, oxyde de vanadium ou encore oxyde de manganèse) lors de l'hydrogénation du furfural (ratio molaire H₂/furfural = 2) entre 150 et 250°C. Les meilleurs résultats en termes de sélectivité en alcool furfurylique ont été obtenus à 150°C avec des sélectivités qui peuvent atteindre 90% pour des conversions proches de 90% (pour un catalyseur Pt/TiO₂-V₂O₅/SiO₂).²⁴²

Très récemment, Somorjai a synthétisé des nanoparticules de platine, stabilisées par du PVP, de différentes tailles (comprises entre 1,9 et 7,1 nm).²¹⁶ Ces nanoparticules ont été supportées sur une silice mésoporeuse (MCF-17) et testées pour l'hydrogénation catalytique du furfural en phase gaz. Les deux composés majoritairement obtenus sont l'alcool furfurylique et le furane (composé issu de la décarbonylation du furfural) (Tableau 11).

Tableau 11. Sélectivités obtenues lors de la réaction de nanoparticules de platine supportées sur silice pour l'hydrogénation du furfural

Tailles des Nanoparticules	Sélectivité FA(%)	Sélectivité Furane (%)
1,5	1	93
1,9	8	89
2,6	48	47
3,6	65	33
5,0	61	34
7,1	69	27

Conditions : catalyseur : 300 mg ; 200°C ; furfural : 70 torr ; H₂ : 700 torr

Ces résultats ont permis de déterminer que la sélectivité dépendait de la taille des nanoparticules. En effet, une formation préférentielle de furane par décarbonylation est observée en présence de nanoparticules de petites tailles (1,5-1,9 nm), alors que des sélectivités plus élevées en alcool furfurylique (hydrogénation) sont observées pour des nanoparticules plus grandes (3,6-7,1 nm).²¹⁶

L'effet du support a également été évalué. Ainsi, une quantité beaucoup plus importante (entre 4 et 8 fois plus importante) d'alcool furfurylique est obtenue en présence de dioxyde de titane par rapport à la silice, l'alumine ou la zircone.²¹⁶

²⁴² J. Kijenski, P. Winiarek, T. Paryjczak, A. Lewicki, A. Mikolajska, *Appl. Catal. A.*, **2002**, 233, 171.

Chapitre 1

Mahajani a utilisé un catalyseur à base de platine déposé sur charbon (5% de Pt) pour l'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique dans le 2-propanol. A 150°C et sous 20 Bar de H₂, une conversion de 58% a été obtenue avec une sélectivité de 96% après 90 minutes de réaction.²⁴³ Cette étude a été étendue au cas des catalyseurs supportés à base de ruthénium. Des résultats équivalents à ceux obtenus avec le platine ont été observés (50% de conversion et sélectivité > 91% à 90°C) (Tableau 12).²⁴⁴ Toutefois l'emploi de TiO₂ comme support a permis de montrer une augmentation de conversion de l'ordre de 40% confirmant ainsi l'étude de Somorjai sur le platine.²¹⁶

Tableau 12. Hydrogénation catalytique de l'alcool furfurylique

Catalyseur	Solvant	Conversion (%)	Sélectivité THFA (%)
5% Ru/C	2-propanol	50	> 91
5% Ru/SiO ₂	2-propanol	78	> 91
5% Ru/TiO ₂	2-propanol	90	92
5% Ru/TiO ₂	eau	67	85
5% Ru/TiO ₂	méthanol	73	88

Conditions : catalyseur : 1,5 g.L⁻¹; Concentration FA : 0,25 M;
agitation : 1200 rpm ; 90°C ; 27 Bar de H₂ ; 120 min.

Enfin, en 2013, Huber a déterminé la vitesse de réaction initiale lors de l'hydrogénation catalytique du furfural en présence de catalyseurs métalliques supportés sur alumine (Pd, Pt, Ru, Ni, Co).²⁴⁵ Les métaux sont imprégnés sur l'alumine, puis réduits sous H₂ à des températures comprises entre 300 et 400°C en fonction du métal utilisé. L'activité catalytique a été calculée en TOF à 30% de conversion correspondant au nombre de moles de substrat converties par atome de métal de surface et par unité de temps.²⁴⁵

Tous les catalyseurs préparés ne possèdent pas la même quantité métallique supportée. Les résultats obtenus lors de l'hydrogénation catalytique du furfural sont présentés dans le tableau ci-dessous. Les TOFs sont présentés à des temps variables de réaction mais pour une conversion du furfural égale à 30% sous 55 Bar de H₂ et 100°C (Tableau 13).

²⁴³ P.D. Vaidya, V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2003**, 42, 3881.

²⁴⁴ M. Tilke, V. Mahajani, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 3275.

²⁴⁵ J. Lee, Y. Xu, G.W. Huber, *Appl. Catal., B*, **2013**, 140-141, 98.

Tableau 13. Hydrogénation catalytique du furfural par différents catalyseurs supportés sur alumine

Catalyseur (% massique)	T réduction (°C)	TOF (s ⁻¹)
Pd/Al ₂ O ₃ (3)	300	0,128
Pt/Al ₂ O ₃ (3)	300	0,014
Ru/Al ₂ O ₃ (3)	300	0,057
Rh/Al ₂ O ₃ (5)	300	0,010
Ni/Al ₂ O ₃ (5)	400	0,149
Co/Al ₂ O ₃ (5)	400	0,086

Conditions : solvant : eau (2 mL) ; Furfural : 4,8% massique/eau ; T = 100°C ; 55 Bar de H₂ ; TOF pour une conversion de 30%

Les différents tests catalytiques ont clairement démontré des activités variables pour l'hydrogénation catalytique du furfural. De plus, il est précisé que l'alcool tétrahydrofurfurylique est observé uniquement en présence de palladium et de nickel avec des sélectivités respectives de 9,5 et 8,4%. Ces résultats démontrent une activité catalytique importante en présence de Pd et de Ni montrant un pouvoir hydrogénant plus important de ces métaux. Dans ces conditions, un ordre réactionnel correspondant à l'activité catalytique a donc été déterminé Pd~Ni>Co>Ru>Pt~Rh.

III.4.3. Nanoparticules en suspension

Les catalyseurs hétérogènes sont les catalyseurs les plus couramment utilisés pour l'hydrogénation du furfural mais quelques publications rapportent également l'utilisation de nanoparticules métalliques en suspension.

En 1986, Dedov a utilisé pour la première fois des nanoparticules métalliques non supportées pour l'hydrogénation du furfural. Il s'agit de nanoparticules de rhodium (RhCl₃) stabilisées par l'acide polyacrylique (PAA), puis réduites par le borohydrure de sodium. Ces nanoparticules de ruthénium ont été évaluées dans la réaction d'hydrogénation dans des conditions expérimentales particulièrement douces (25°C, 1 Bar de H₂) et dans différents solvants.²⁴⁶ Le test catalytique a été réalisé dans différents solvants.

Tableau 14. Effet du solvant lors de l'hydrogénation catalytique du furfural par des nanoparticules de rhodium stabilisées par l'acide polyacrylique

Solvant	Conversion (%)	Sélectivité en FA (%)
H ₂ O/ <i>i</i> -PrOH (1/1)	55	100
H ₂ O/ <i>i</i> -EtOH (1/1)	60	98
H ₂ O/3-méthylbutan-1-ol (1/1)*	36	100
H ₂ O	56	100

*Conditions : PAA : 0,25 mmol ; RhCl₃.4H₂O : 0,05 mmol ; NaBH₄ : 0,05 mmol ; furfural : 6 mmol ; V_T = 6 mL ; 20°C, 1 Bar de H₂ ; 60 min. * : précipitation partielle des nanoparticules*

²⁴⁶ E.A. Karakhanov, E.B. Neimerovets, V.S. Pshchetskii, A.G. Dedov, *Plenum*, **1986**, 243.

Chapitre 1

A l'exception du mélange eau/3-méthylbutan-1-ol, pour lequel une déstabilisation partielle des nanoparticules a été observée, aucun effet de solvant n'a été mis en évidence lors de l'hydrogénation du furfural. En effet, les conversions sont comprises entre 55 et 60% et les sélectivités en FA proche de 100%.

Des suspensions colloïdales à base de nickel et de cobalt ont été testées pour l'hydrogénation du furfural et comme précédemment, le produit majoritairement obtenu est l'alcool furfurylique. Ces nanoparticules ont été utilisées soit sans stabilisant soit en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP).²⁴⁷ Dans tous les cas, ces catalyseurs ont été réduits par du borohydrure de sodium et ont été précipité avant d'être redispersée dans l'éthanol (Tableau 15).

Tableau 15. Hydrogénation catalytique du furfural par des nanoparticules métalliques de nickel et de cobalt

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité en FA (%)
Ni(0)NPs	20	97
Co(0)NPs	24	97
Ni(0)/Co(0)NPs (1/1)	43	98
PVP(2) Ni(0)/Co(0)NPs (1/1)	74	97

Conditions : Furfural/Ethanol/(Co+Ni) = 5 mL/ 75 mL/ 2 mmol ; ratio furfural/métal = 30 ; 80°C ; 18,25 Bar de H₂ ; 180 min.

Sans stabilisant, les meilleurs activités catalytiques ont été obtenues avec le ratio molaire Ni/Co égal à 1. Une augmentation de conversion de l'ordre de 20% après 3 heures de réaction a été observée en présence du catalyseur bimétallique par rapport aux catalyseurs à base de nickel ou de cobalt seul. Cet effet peut être expliqué par la diminution de la taille des nanoparticules (analyse MET) en présence du catalyseur bimétallique. En effet, des tailles comprises entre 7 et 15 nm et entre 5 et 10 nm ont été respectivement obtenues pour les systèmes monométalliques Ni(0)NPs et Co(0)NPs. Pour le système bimétallique Ni(0)/Co(0)NPs, une distribution de taille plus étroite est obtenue avec une taille moyenne plus petite estimée à 5,5 nm.

Comme précédemment, les augmentations d'activité en présence du système bimétallique stabilisé par du PVP se justifient par une diminution de la taille des nanoparticules en présence du stabilisant (4,75 vs 5,5 nm). Néanmoins, les auteurs n'ont pas rapporté de recyclage avec ce catalyseur.

²⁴⁷ B. Liaw, S. Chiang, S. Chen, Y. Chen, *Appl. Catal. A.*, **2008**, 346, 179.

III.4.3.1. Extension au 4-(2-furyl)-3-butène-2-one

Ces trois publications comptent donc parmi les rares publications utilisant des nanoparticules non supportées pour l'hydrogénation du furfural. Le furfural n'est cependant pas le seul dérivé furanique à avoir été hydrogéné par des nanoparticules en suspension. Leitner a réalisé l'hydrogénation catalytique du 4-(2-furyl)-3-butène-2-one,²⁴⁸ composé qui est obtenu par crotonisation entre le furfural et l'acétone.²⁴⁹

L'hydrogénation de ce composé a été étudiée en présence de nanoparticules de ruthénium stabilisées par une série de différents liquides ioniques, dont les structures et les abréviations sont données sur le Schéma 38. La synthèse des nanoparticules a été réalisée par réduction du ruthénium (II) bis(méthylallyle)(1,5-cyclooctadiène) dans le liquide ionique à 60°C sous 60 Bar de H₂ durant 2 heures (2,5% massique de ruthénium par rapport au liquide ionique).²⁴⁸

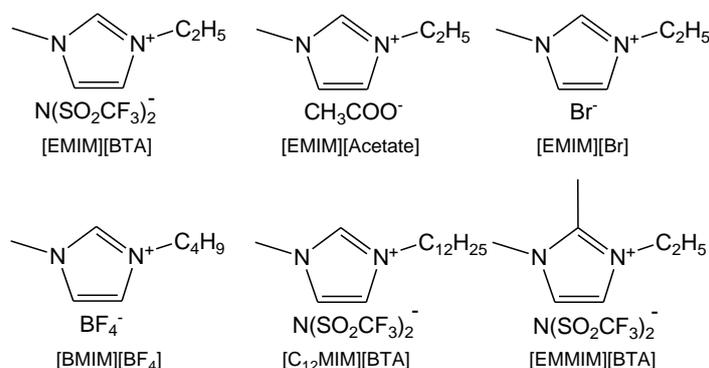


Schéma 38. Liquides ioniques

Les tailles moyennes des nanoparticules sont présentées dans le Tableau 16. Ces tailles et surtout la stabilisation des nanoparticules varient en fonction du liquide ionique utilisé. A titre illustratif, l'analyse MET réalisée sur le catalyseur [C₁₂MIM][BTA] Ru(0)NPs est présentée sur la Figure 7 et montre une distribution des nanoparticules assez étroites et centrée autour de 2,7 nm.

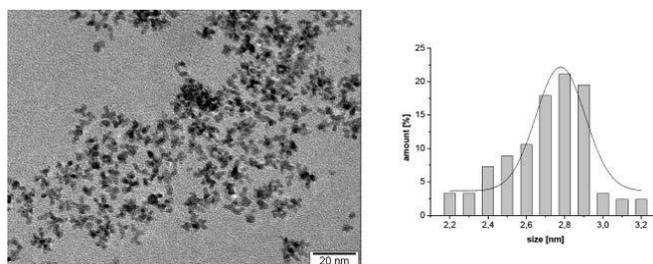


Figure 7. Image MET et distribution en taille du catalyseur [C₁₂MIM][BTA] Ru(0)NPs²⁴⁸

²⁴⁸ J. Julis, M. Hölscher, W. Leitner, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 1634.

²⁴⁹ C. Barrett, J. Chheda, G. Huber, J. Dumesic, *Appl. Catal. B.*, **2006**, *66*, 111.

Chapitre 1

L'hydrogénation catalytique du 4-(2-furyl)-3-butène-2-one a donc été réalisée en présence de différents liquides ioniques sous 120 Bar de H₂ et 120°C. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16. Quatre produits principaux sont obtenus (Schéma 39).

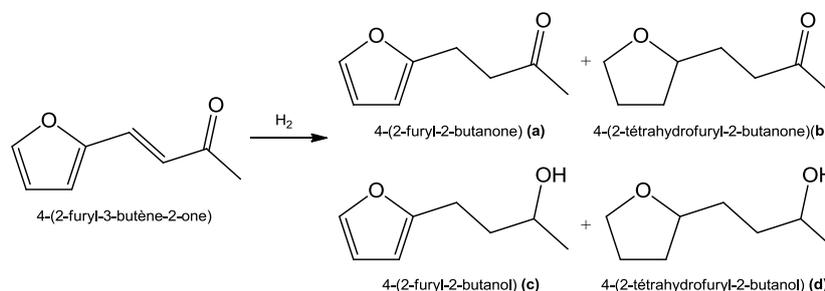


Schéma 39. Produits d'hydrogénation du 4-(2-furyl)-3-butène-2-one

Tableau 16. Hydrogénation catalytique du 4-(2-furyl)-3-butène-2-one par un catalyseur à base de ruthénium stabilisé par des liquides ioniques

Liquide ionique	Conversion (%)	Sélectivité (%)				Taille avant catalyse (nm)
		(a)	(b)	(c)	(d)	
[EMMIM][BTA]	> 99	-	47,5	0,4	45,9	Agglomération
[C12MIM][BTA]	> 99	-	0,8	0,9	94,2	2,7
[EMIM][BTA]	> 99	0,1	0,5	0,9	89,4	2,4
[EMIM][Br]	> 99	66,6	31,0	1,9	0,5	2,5 + Agglomération
[EMIM][Acetate]	> 99	27,9	14,6	34,7	19,6	2,3
[BMIM][BF ₄]	> 99	0,3	28,0	0,4	63,2	2,0

Conditions : [Ru] = 0,05 mol.L⁻¹ ; ratio molaire Substrat/Métal : 100 ; 120°C ; 120 Bar de H₂ ; 120 min.

Les résultats obtenus permettent de déduire que la taille des nanoparticules n'est pas la seule explication aux variations de sélectivité obtenues. Des sélectivités très différentes sont obtenues en fonction du liquide ionique utilisé malgré des tailles de nanoparticules très proches. Ainsi, la dispersion des nanoparticules dans le milieu réactionnel mais aussi la nature du contre-ion peuvent jouer un rôle sur l'activité catalytique. Le catalyseur stabilisé dans le [C12MIM][BTA] peut être utilisé durant 5 cycles sans perte d'activité ni changement de sélectivité. La taille des nanoparticules passant de 2,7 nm avant catalyse à 3,2 nm après 5 cycles.

D'autres catalyseurs à base de nanoparticules de ruthénium et stabilisés par des liquides ioniques ont également permis d'obtenir différents composés issus de l'ouverture de

cycle du composé d (120°C et 120 Bar de H₂). Les deux composés majoritairement obtenus sont le 1-octanol et le 1,1-dioctyléther.²⁵⁰

Les différents systèmes présentés montrent tous des résultats intéressants, principalement en termes de sélectivité mais, contrairement aux précédents, le système de Leitner permet un recyclage sur cinq cycles sans perte d'activité et sans agrégation des nanoparticules. Cependant, ce système a été utilisé en milieu liquide ionique qui n'est pas un milieu réactionnel aussi conventionnel que les milieux aqueux ou alcoolique.

Une augmentation continue et conséquente du prix du pétrole depuis le début des années 2000, a entraîné une augmentation importante des coûts des carburants et des dérivés pétroliers utilisés dans de nombreuses industries durant cette même période. En parallèle, une augmentation croissante du nombre de recherches concernant les composés issus de la biomasse a été observée. Cette augmentation peut être expliquée par des raisons écologiques et économiques.

Parmi tous les composés « plateformes » précédemment présentés, un intérêt particulier a été porté sur les dérivés furaniques (furfural et 5-hydroxyméthylfurfural) et plus particulièrement sur l'hydrogénation et l'hydrogénolyse de ces composés. En effet, ces composés furaniques et tétrahydrofuraniques sont réputés pour être utilisés ou utilisables dans un grand nombre d'industries chimiques. Ces composés sont actuellement utilisés en majorité dans l'industrie des polymères mais également comme solvant ou comme intermédiaire dans l'industrie pharmaceutique. Lors de l'étude bibliographique, il a été observé que ce type de réaction catalytique a déjà été réalisé majoritairement à l'aide de catalyseurs hétérogènes qui nécessitent généralement des conditions expérimentales relativement drastiques et entraînent des sélectivités correctes sans être excellentes. Les catalyseurs homogènes ou nanoparticulaires ont également été utilisés de manière moins fréquente.

Les nanoparticules métalliques en suspension, bien qu'ayant été peu utilisées se sont avérées être un bon compromis à utiliser en hydrogénation catalytique avec des stabilités avérées dans des conditions douces ou sévères (température et pression). Afin de respecter au maximum l'environnement, ces réactions d'hydrogénation seront réalisées en phase aqueuse sur des substrats biosourcés dans des conditions de température et de pression relativement douces.

²⁵⁰ J. Julis, W. Leitner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 8395.

Chapitre 1

Dans ce contexte, l'utilisation de nanoparticules de ruthénium s'est avéré être une voie intéressante pour ce type de réaction. Ces nanoparticules devant être stabilisées, le choix s'est porté sur la cyclodextrine dont les travaux antérieurs du laboratoire ont montré une affinité particulière avec le ruthénium. La cyclodextrine pouvant jouer à la fois le rôle d'agent stabilisant, dispersant, de nucléation mais également le rôle d'agent de transfert de matière. L'utilisation de polymère ajouté à ces cyclodextrines pourrait être une voie novatrice permettant ainsi une stabilisation par les polymères en complément ou en parallèle de celle amenée par la cyclodextrine. Dans cette optique, l'utilisation de mélange polymère/CD où la présence de cyclodextrine pourrait entraîner des variations de tailles des nanoparticules et donc d'activité catalytique sera étudiée dans un premier chapitre. Dans cette même optique, l'utilisation de polymères de cyclodextrines réticulés (trois dimensions) ou plus linéaires (deux dimensions) dans lesquels la cyclodextrine peut jouer le rôle de molécule fonctionnelle ou se situer sur une chaîne pendante du polymère seront également des pistes envisagées dans les deux autres chapitres.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation de nanoparticules
de ruthénium stabilisées par des mélanges
polymères / cyclodextrines

Ces dernières années, des procédés et des technologies propres ont été développés afin de répondre aux normes environnementales. Les procédés de catalyse en phase aqueuse répondent à ces considérations tout comme l'utilisation de dérivés furaniques issus de la biomasse. La synthèse et l'utilisation de nanoparticules métalliques, stabilisées en milieu aqueux, pour l'hydrogénation catalytique de dérivés furaniques (furfural, 5-hydroxyméthylfurfural, 3-(2-furyl)acroléine) se sont avérés être une voie intéressante à explorer. Des travaux antérieurs du laboratoire^{1,2} ont mis en évidence l'intérêt d'utiliser des cyclodextrines aléatoirement méthylées (RaMe- β -CD) pour la stabilisation des nanoparticules de ruthénium. Ces systèmes catalytiques ont ensuite pu être testés pour l'hydrogénation catalytique du furfural. Pour des ratios RaMe- β -CD/Ru compris entre 5 et 20, aucune activité catalytique n'est observée sous 1 Bar de H₂ et 30°C alors qu'une déstabilisation des nanoparticules de ruthénium est observée lorsque la réaction est effectuée sous 10 Bar de H₂. Il a été clairement démontré que c'est l'hydrogénation du furfural qui entraîne la déstabilisation du catalyseur et non pas simplement une pression plus élevée. En effet, un catalyseur RaMe- β -CD (10) Ru(0)NPs placé sous 10 Bar de H₂ en l'absence de substrat est toujours stable en sortie d'autoclave.

L'utilisation de nanoparticules métalliques synthétisées en phase aqueuse et stabilisées uniquement par des cyclodextrines pour l'hydrogénation catalytique du furfural s'avère donc être un procédé difficile à mettre en œuvre. En effet, la cyclodextrine assure une stabilisation stérique des nanoparticules métalliques via les groupements hydroxyles. Cette stabilisation s'avère cependant insuffisante lors de l'hydrogénation de certains composés, tels que le furfural, qui nécessitent des conditions de pression plus élevées et donc des catalyseurs plus robustes. Ces résultats peuvent être mis en corrélation avec les études RMN et notamment DOSY (Diffusion Ordered Spectroscopy) récemment réalisées qui n'ont montré aucune variation des coefficients de diffusion entre la cyclodextrine libre et la cyclodextrine présente lors de la synthèse des nanoparticules de ruthénium, ce qui indique de très faibles interactions entre la cyclodextrine et le métal.³ L'hypothèse que la RaMe- β -CD ne serait pas un vrai stabilisant de nanoparticules métalliques mais plutôt un agent dispersant qui permet d'éviter l'agrégation de celles-ci a été émise.³

¹ A. Nowicki, Y. Zhang, B. Léger, J-P. Rolland, H. Bricout, E. Monflier, A. Roucoux, *Chem. Commun.*, **2006**, 296.

² A. Denicourt-Nowicki, A. Ponchel, E. Monflier, A. Roucoux, *Dalton Trans.*, **2007**, 5714.

³ N.T.T. Chau, S. Handjani, J-P. Guegan, M. Guerrero, E. Monflier, K. Philippot, A. Denicourt-Nowicki, A. Roucoux, *ChemCatChem*, **2013**, 5, 1497.

L'utilisation de la cyclodextrine comme additif à des nanoparticules de ruthénium stabilisées grâce à d'autres stabilisants et notamment des polymères hydrosolubles afin d'éviter les problèmes d'agrégation du catalyseur lors de l'hydrogénation catalytique du furfural a donc été envisagée. Dans un premier temps, un état de l'art non exhaustif sur l'utilisation de polymères hydrosolubles sera présenté avant de développer les différents travaux réalisés avec une combinaison de stabilisant entre le polymère et la cyclodextrine.

I) Etat de l'art sur la stabilisation de nanoparticules métalliques par des polymères hydrosolubles

De nombreux polymères peuvent être utilisés pour stabiliser des nanoparticules métalliques, un intérêt particulier a été porté sur les polymères hydrosolubles.^{4,5,6} En 1965, Levern a exploré une méthode expérimentale basée sur l'observation permettant de déduire l'affinité des polymères pour les nanoparticules d'or en phase aqueuse. La « valeur protectrice » représente le nombre de grammes d'or stabilisés par gramme de polymère (Tableau 17).⁷

Tableau 17. « Valeurs protectrices » de différents polymères lors de la synthèse de nanoparticules d'or en phase aqueuse⁷

Polymère	« valeurs protectrices » (g Au/g Polymère)
Poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP)	50
Alcool Polyvinylique (PVA)	5
Poly(acrylamide)	1,3
Acide polyacrylique	0,07

Même si ces valeurs ont été déterminées pour des nanoparticules d'or et peuvent varier en fonction du métal utilisé, elles nous donnent une première indication sur l'effet stabilisant des polymères. Cette indication a depuis été confirmée puisque le PVP et le PVA figurent parmi les polymères les plus utilisés pour la stabilisation de nanoparticules métalliques que ce soit en milieu aqueux ou en milieu organique.

Un état de l'art non exhaustif sur la stabilisation de nanoparticules métalliques par le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) est proposé ci-après.

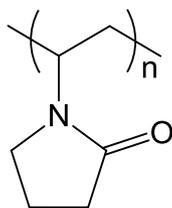
⁴ B. Liaw, S. Chiang, S. Chen, Y. Chen, *Appl. Catal. A.*, **2008**, 346, 179.

⁵ E.A. Karakhanov, E.B. Neimerovets, V.S. Pshezhetskii, A.G. Dedov, *Plenum*, **1986**, 243.

⁶ H. Tsunoyama, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 18216.

⁷ H. Thiele, H.S. Von Levern, *J. Colloid, Sci*, **1965**, 20, 679.

Chapitre 2



En fonction du degré de polymérisation, il est possible d'obtenir le poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) avec des masses moléculaires très variables. La constante de Fikentscher K est couramment employée pour nommer ces polymères. Elle dépend de la viscosité intrinsèque du polymère (limite de la viscosité spécifique du polymère lorsque la concentration tend vers zéro). Plus la masse moléculaire du polymère est élevée, plus la viscosité intrinsèque est élevée et plus la constante K est importante (Tableau 18).⁸

Tableau 18. Constante de Fikentscher K et viscosité intrinsèque du PVP en fonction de sa masse moléculaire moyenne

Mw (g.mol ⁻¹)	Constante K	Viscosité intrinsèque
3500	12	0,050
8000	17	0,105
58000	30	0,225
1300000	90	1,800

Dès 1978, Hirai a préparé des nanoparticules de rhodium stabilisées par 37 équivalents monomériques de PVP K10 et synthétisées par réduction en milieu alcoolique (chauffage à reflux du méthanol).⁹ La taille moyenne des nanoparticules obtenue est légèrement inférieure à 1 nm.⁹

L'utilisation de ce polymère pour la synthèse de nanoparticules en phase aqueuse a, quant-à-elle, été mise en place plus tardivement avec différentes études réalisées sur le palladium et permettant de déterminer l'influence du ratio PVP/Métal. L'équipe d'El-Sayed a utilisé des nanoparticules de palladium stabilisées en phase aqueuse par des quantités variables de PVP K30 (dont le nombre d'équivalents sera toujours établi en unité monomérique) et synthétisées par réduction en milieu alcoolique dans un mélange eau/éthanol.^{10,11} Elles ont ensuite été analysées par MET, ce qui a permis de déterminer la taille moyenne des nanoparticules (Tableau 19).

⁸ S.R. Sandler, W. Karo, *Polymer syntheses Ed. Academic Press Inc*, **1974**, 1, 586.

⁹ H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, *Chem. Lett.*, **1978**, 545.

¹⁰ Y. Li, E. Boone, M.A. El-Sayed, *Langmuir*, **2002**, 18, 4921.

¹¹ R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 8340.

Chapitre 2

Tableau 19. Influence du ratio PVP/Pd sur la taille des nanoparticules¹⁰

Ratio PVP K30/Pd	Taille (nm)
2,5	6,6 ± 0,9
5	5,2 ± 0,8
10	3,9 ± 0,7
20	3,0 ± 0,6

Les travaux d'El-Sayed ont permis de démontrer une influence du ratio PVP/Pd sur la taille des nanoparticules et donc sur le phénomène de croissance des nanoparticules.¹⁰ Il a été clairement mis en évidence qu'une augmentation de la quantité relative de PVP permet d'obtenir des nanoparticules de tailles plus petites.

D'autres travaux ont porté sur la synthèse de suspensions colloïdales à base de palladium stabilisées par du PVP K30 en phase aqueuse et réduite par l'éthylène. Ils ont montré qu'un minimum pouvait être atteint en termes de taille de nanoparticules.¹² Les tailles obtenues en fonction du ratio PVP K30/Pd sont présentées dans le Tableau 20.

Tableau 20. Influence du ratio PVP/Pd sur la taille des nanoparticules¹²

Ratio PVP K30/Pd	Taille (nm)
0,005	16,4 ± 2,8
0,01	12,2 ± 2,3
0,03	10,9 ± 2,3
0,1	8,4 ± 1,8
0,5	6,7 ± 1,6
1	4,5 ± 1,3
5	4,5 ± 1,9
20	4,7 ± 2,0

Il est clairement observé qu'à partir d'un certain ratio PVP/Pd (ici égal à 1), la taille des nanoparticules est minimale (4,5 nm), et cette valeur peut être maintenue pour des ratios plus élevés (5 à 20). Dans ces conditions réactionnelles, il n'est donc pas possible d'obtenir des nanoparticules de tailles inférieures à 4,5 nm. Des quantités trop faibles de PVP entraînent une croissance plus importante des nanoparticules de palladium alors que des quantités supérieures ou égales à 1 équivalent monomérique de PVP K30 sont suffisantes pour protéger la surface de nanoparticules de 4,5 nm et ainsi éviter leurs croissances.

¹² J. Xian, Q. Hua, Z. Jiang, Y. Ma, W. Huang, *Langmuir*, **2012**, 28, 6736.

Le palladium n'est pas le seul métal pouvant être stabilisé par le PVP. Des travaux ont notamment permis la stabilisation de nanoparticules d'or,⁶ d'argent,¹³ de rhodium¹⁴ mais également de ruthénium.

En effet, en 2001, des nanoparticules de ruthénium stabilisées par différentes quantités de PVP K30 (ratio molaire compris entre 1 et 50) dans l'éthylène glycol ou le triéthylène glycol ont été obtenues. Les analyses MET ont montré des tailles de nanoparticules comprises entre 1,8 et 6,2 nm en fonction du ratio, du solvant et de la température de chauffage utilisés. Le meilleur résultat ayant été obtenu lors du chauffage à reflux du triéthylène glycol (285°C) avec un ratio PVP/Ru égal à 10.¹⁵

D'autres équipes ont également réalisé des synthèses de nanoparticules de ruthénium stabilisées par le PVP mais cette fois-ci en phase aqueuse. L'équipe de Lee a réalisé cette synthèse à partir de RuCl_3 stabilisé par 18 équivalents monomériques de PVP K30 et réduit par quelques gouttes d'une solution de borohydrure de sodium. L'image MET (Figure 8) réalisée montre une taille moyenne de nanoparticules d'environ 10 nm.¹⁶

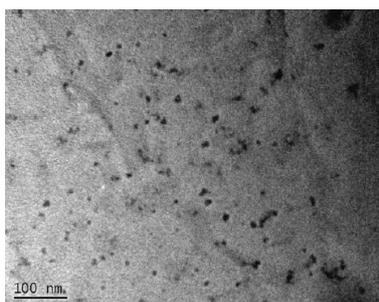


Figure 8. Image MET de nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP K30¹⁶

L'équipe de Xu a synthétisé des nanoparticules de ruthénium stabilisées en milieu aqueux par 10 équivalents monomériques de PVP (K15 ou K90). Ces nanoparticules sont synthétisées par réduction du RuCl_3 sous 40 Bar de H_2 à 80°C durant 2 heures.¹⁷ Les nanoparticules ainsi obtenues ont été caractérisées par MET (Figure 9).¹⁸

¹³ R. Patakfalvi, Z. Virany, I. Dékany, *Colloid Polym. Sci.*, **2004**, 283, 299.

¹⁴ N. Gacem, P. Diao, *Colloids Surf., A*, **2013**, 417, 32.

¹⁵ X. Yan, H. Liu, K.Y. Llew, *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 3387.

¹⁶ J. Yang, J. Yang Lee, T.C. Deivaraj, H. Too, *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, 271, 308.

¹⁷ F. Lu, J. Liu, J. Xu, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 857.

¹⁸ F. Lu, J. Liu, J. Xu, *J. Mol. Catal. A.*, **2007**, 271, 6.



Figure 9. Images MET de nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP (a) K90 et (b) K15¹⁸

Ces images MET ont permis à l'équipe de Xu de montrer la présence de nanoparticules décrites comme étant sous forme de « microréacteurs » qui peuvent également être considérés comme étant des superstructures non ordonnées.¹⁹ En effet, ces nanoparticules sont dispersées de manière aléatoire le long de « réseau » et non pas de manière uniforme dans la phase aqueuse.

Ces nanoparticules ont des diamètres compris entre 1 et 3 nm et sont confinées au sein de superstructures de longueurs comprises entre 20 et 80 nm. Les auteurs n'ont pas décrit d'effet de la constante K sur la taille des nanoparticules. Ces suspensions colloïdales ont ensuite été utilisées en catalyse.

Grâce à des recherches sur la stabilisation de nanoparticules de palladium par le PVP dans le méthanol, Hirai a proposé un modèle conformationnel de stabilisation des nanoparticules par le PVP pouvant potentiellement être étendu à d'autres métaux.²⁰

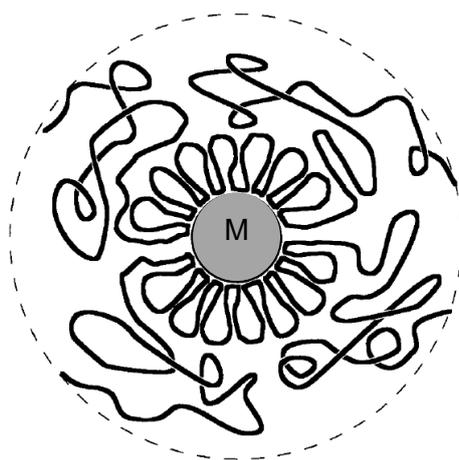


Figure 10. Modèle conformationnel de stabilisation de nanoparticules métalliques par le PVP²⁰

¹⁹ N. Bigall, A. Eychmuller, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **2010**, 368, 1385.

²⁰ H. Hirai, N. Yakura, *Polym. Adv. Technol.*, **2001**, 12, 724.

Des études d'absorption du polymère à la surface de la nanoparticule ont permis de démontrer l'existence de trois types de PVP autour de la nanoparticule :

- PVP dont la partie C=O de l'amide est en contact avec la surface des nanoparticules.

- PVP dont les deux extrémités de la chaîne hydrocarbonée sont à la surface de la nanoparticule.

- PVP dont une seule des deux extrémités de la chaîne hydrocarbonée se trouve à la surface de la nanoparticule.

Comme indiqué dans le premier chapitre, les nanoparticules métalliques stabilisées par le PVP ont déjà trouvé des applications en catalyse en phase aqueuse, notamment pour l'hydrogénation de composés aromatiques (styrène, phénol, toluène)²¹ ou encore du furfural.⁴

La stabilisation des nanoparticules de ruthénium par des cyclodextrines n'étant pas suffisamment efficace pour conserver la stabilité des nanoparticules lors de l'hydrogénation catalytique du furfural, nous nous sommes attachés à étudier le comportement de nanoparticules de ruthénium stabilisées par le PVP où la cyclodextrine sera présente en tant qu'additif.

II) Etude des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des systèmes à base de PVP

II.1. Etude préliminaire sur des nanoparticules stabilisées par le PVP seul

Les premiers tests ont été effectués avec le PVP K30 car ce dernier possède une masse moléculaire intermédiaire entre tous les PVP existants et qu'il est fréquemment utilisé pour la synthèse de nanoparticules.^{16,18,21} Les synthèses ont, dans tous les cas, été réalisées directement en phase aqueuse. Dans un premier temps, c'est la réduction du sel métallique (RuCl₃) sous dihydrogène qui a été évaluée.

Le traitement sous 40 Bar de H₂ et 80°C du sel métallique de ruthénium en présence d'un ratio molaire PVP/Ru (la quantité de PVP étant toujours présentée en unités

²¹ N. Yan, Y. Yuan, P. Dyson, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2529.

Chapitre 2

monomériques) variant de 1 à 10 ne permet pas d'obtenir des nanoparticules de ruthénium (0). En effet, la couleur jaune obtenue est caractéristique du ruthénium (II).^{15,22,23}

L'utilisation de borohydrure de sodium comme agent de réduction chimique a donc été envisagée (Schéma 40). Afin d'observer la formation des nanoparticules métalliques, un large excès de borohydrure de sodium par rapport au métal a été utilisé (15 équivalents molaires). Le ratio PVP K30/Ru utilisé a été graduellement augmenté jusqu'à éviter l'agrégation des nanoparticules de ruthénium (Tableau 21).

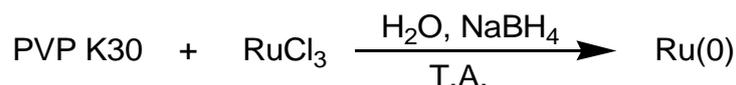


Schéma 40. Réduction de sel métallique de ruthénium par un excès de borohydrure de sodium

Tableau 21. Influence du ratio PVP K30/Ru sur la stabilité des nanoparticules

Ratio PVP K30/Ru	Stabilité des nanoparticules avant catalyse
1	Agglomération immédiate
2	Agglomération immédiate
4	Agglomération après quelques minutes
6	Agglomération après 12 heures
8	Stables sous agitation durant plusieurs mois

L'augmentation du ratio PVP K30/Ru permet d'obtenir une suspension colloïdale stable de couleur noire en présence d'un ratio PVP K30/Ru égal à 8. Des photographies de nanoparticules de ruthénium agrégées et stables sont présentées sur la Figure 11.



Figure 11. Nanoparticules de ruthénium (a) agrégées (ratio de 6) (b) stables (ratio de 8)

La différence entre des nanoparticules stables et agrégées est donc clairement visible à l'œil nu. Cette étude a donc permis de déterminer que le ratio minimal pour que les nanoparticules de ruthénium soient stables pendant plusieurs mois est égal à 8. Une étude

²² M. Khorasani-Motlagh, N. Safari, C. Pamplin, B. Patrick, B. James, *Inorg. Chim. Acta*, **2001**, 320, 184.

²³ L. Foster, J. Hardin, M. Draganjac, B. Noll, *J of Arkansas Academics of Science*, **2010**, 64, 134.

Chapitre 2

sur l'influence de la quantité de NaBH_4 sur la réduction du sel métallique de ruthénium a ensuite été réalisée avec un suivi par spectroscopie UV-visible (Figure 12).

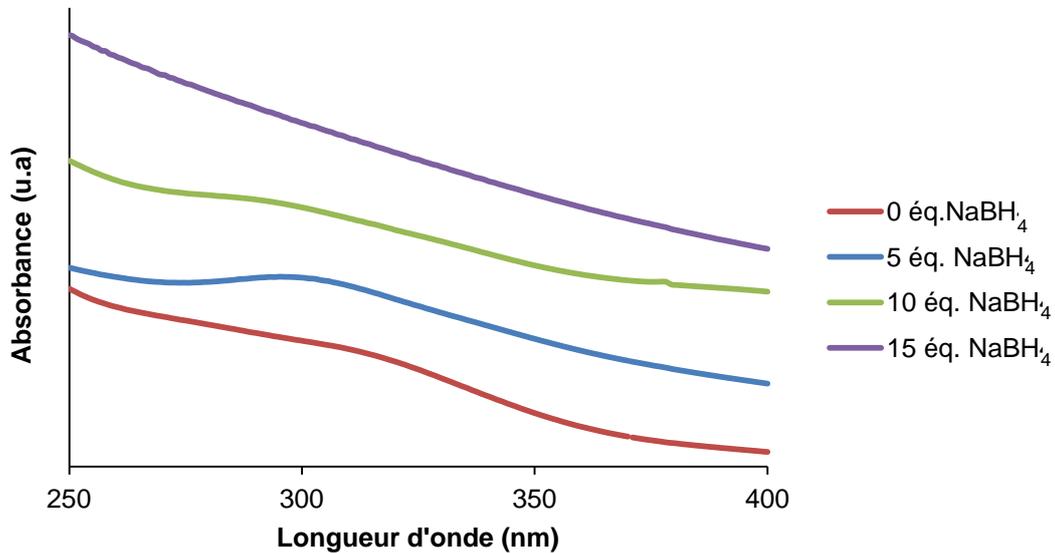
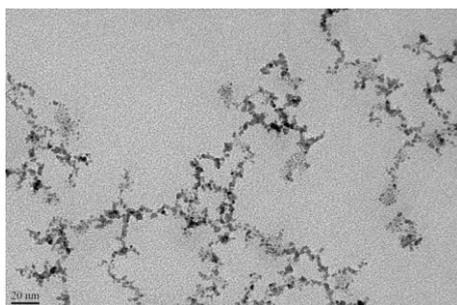


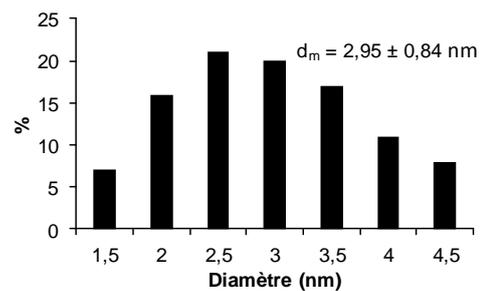
Figure 12. Analyse par spectrométrie UV des suspensions stables PVP K30 (8) Ru en fonction de la quantité de NaBH_4

Un shift de la bande caractéristique du RuCl_3 vers de plus faibles longueurs d'onde est observé lors de l'ajout du borohydrure de sodium.¹⁵ La présence de ces bandes d'absorbance démontre qu'une partie du RuCl_3 n'a pas été réduit avec 5 et 10 équivalents de NaBH_4 (300 et 290 nm). En revanche, lors de la réduction par 15 équivalents de NaBH_4 , la disparition de cette bande caractéristique démontre la réduction complète du RuCl_3 .¹⁵ Le sel métallique est donc entièrement réduit en présence de 15 équivalents de NaBH_4 pour une suspension contenant un ratio PVP K30/Ru égal à 8.

La microscopie électronique en transmission de ces nanoparticules qui seront nommées PVP K30 (8) Ru(0)NPs a été réalisée (Figure 13).



(a)



(b)

Figure 13. (a) Image MET et (b) distribution en taille des nanoparticules PVP K30 (8) Ru(0)NPs

La microscopie électronique en transmission de la suspension de ruthénium stabilisée par 8 équivalents monomériques de PVP et réduite par 15 équivalents de NaBH₄ a permis de démontrer la présence de nanoparticules métalliques. Celles-ci ont une taille moyenne de 2,95 nm. Ces nanoparticules sont dispersées selon des superstructures non ordonnées similaires à celles précédemment observées par Xu lors de la synthèse d'autres nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP.¹⁸

Le ratio PVP K30/Ru nécessaire pour obtenir des nanoparticules stables avant catalyse ayant été optimisé, ces nanoparticules ont pu être testées pour l'hydrogénation catalytique du furfural avec les différentes quantités de borohydrure de sodium.

Le furfural est un composé hydrosoluble (83 g.L⁻¹ à 20°C). Son hydrogénation a été envisagée en phase aqueuse dans des conditions de température, de pression et de temps fixées à 30°C et 10 Bar de H₂ durant 90 minutes. Pour tous ces tests catalytiques, le rapport molaire substrat sur métal a été fixé à 50. Les différents résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 22.

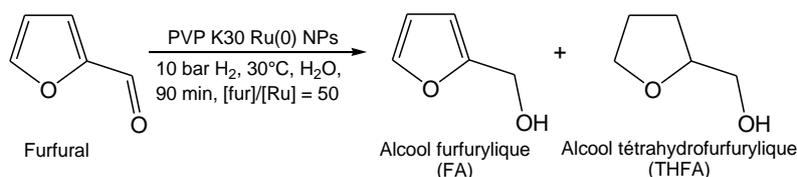


Schéma 41. Hydrogénation catalytique du furfural

Tableau 22. Hydrogénation du furfural par des systèmes catalytiques stabilisés par le PVP.

Ratio NaBH ₄ /Ru	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
0	0	/	/
5	10	97	3
10	17	96	4
15	30	94	6

Conditions : Ru(0) = 3,8x10⁻⁵ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Lors de l'hydrogénation catalytique du furfural dans ces conditions réactionnelles, les catalyseurs PVP K30 (8) Ru(0)NPs sont stables, sans sédimentation observable, après 90 minutes de réaction. Ces résultats confirment les résultats précédemment observés lors de l'analyse UV-visible avec une augmentation progressive de la conversion qui permet d'obtenir les meilleurs résultats avec 15 équivalents de NaBH₄ (conversion de 30% avec une sélectivité en alcool furfurylique (FA) de 94%, le deuxième composé observé étant l'alcool tétrahydrofurfurylique (THFA) (Schéma 41)). Ces résultats confirment donc que l'utilisation

de 15 équivalents de NaBH_4 permet de réduire totalement le sel métallique de ruthénium. Le système catalytique référence sans cyclodextrine utilisé durant cette thèse sera donc le PVP K30 (8) Ru(0)NPs préparé *via* l'utilisation de 15 équivalents de NaBH_4 .

II.2. Etude des nanoparticules stabilisées par des mélanges PVP/CD

La synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP ayant été réalisées et ayant permis d'obtenir des nanoparticules stables, l'utilisation de différentes cyclodextrines comme additif a été envisagée. Parmi les différentes cyclodextrines, les cyclodextrines natives et aléatoirement méthylées (α , β et γ) ainsi que l'hydroxypropyl- β -CD ont été testées.

II.2.1. Synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVP/CD

L'utilisation de différentes cyclodextrines comme additifs au PVP K30 a donc été envisagée en ajoutant ces cyclodextrines lors de l'étape de synthèse des nanoparticules. Celles-ci ont été synthétisées en deux étapes principales (Schéma 42).

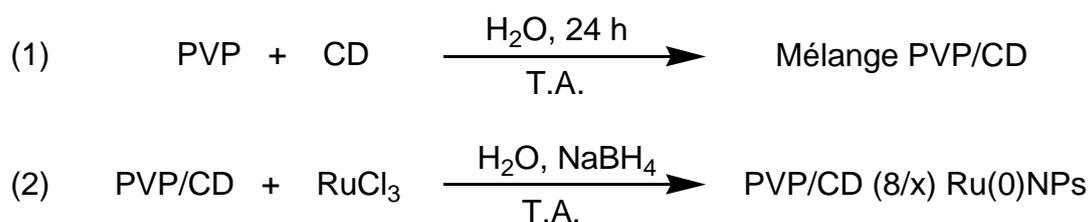


Schéma 42. Schéma réactionnel standard de la synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées en phase aqueuse par un mélange PVP/CD

Dans la première étape, le PVP et la cyclodextrine sont solubilisés sous agitation en phase aqueuse durant 24h. Dans la seconde étape, le mélange est ensuite ajouté à une solution de chlorure de ruthénium (III). Après agitation, les nanoparticules de ruthénium sont formées par ajout d'un excès de borohydrure de sodium (cf. partie expérimentale). L'ajout de cyclodextrine lors de la première étape de synthèse avec un ratio PVP/CD égal à 8/x avec x variant entre 0 et 8 n'entraîne pas de déstabilisation des nanoparticules de ruthénium quelle que soit la cyclodextrine utilisée. Ces nanoparticules nommées PVP/CD (8/x) Ru(0)NPs ont été évaluées dans la réaction d'hydrogénation catalytique du furfural.

II.2.2. Propriétés catalytiques : Hydrogénation du furfural

Les précédents travaux du laboratoire ont montré une affinité particulière de la RaMe- β -CD avec le ruthénium grâce à des interactions hydrophobe-hydrophobe entre la cavité de la cyclodextrine et le ruthénium ainsi que des interactions entre les groupements hydroxyles de la cyclodextrine et la surface des nanoparticules.^{1,2} C'est donc pour cette raison que la RaMe- β -CD a été utilisée comme cyclodextrine de référence pour réaliser les premiers tests catalytiques.

II.2.2.1. Influence de la quantité de RaMe- β -CD

Les conditions réactionnelles fixées pour l'hydrogénation du furfural avec le catalyseur PVP K30 (8) Ru(0)NPs ont été conservées (Schéma 43).

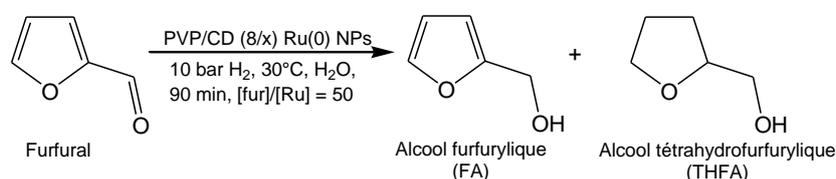


Schéma 43. Hydrogénation du furfural par des catalyseurs PVP/CD (8/x) Ru(0)NPs

Les nanoparticules à base de ruthénium et stabilisées par différents ratios PVP/RaMe- β -CD (8/x) ont ensuite été testées pour l'hydrogénation du furfural. Les résultats obtenus en présence de PVP sont également présentés à titre de comparaison. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le Tableau 23.

Tableau 23. Influence du ratio PVP/RaMe- β -CD sur l'hydrogénation du furfural par des suspensions colloïdales de ruthénium

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
PVP (8) Ru(0)NPs	30	94	6
PVP/RaMe-β-CD (8/0,5) Ru(0)NPs	37	97	3
PVP/RaMe-β-CD (8/1) Ru(0)NPs	52	93	7
PVP/RaMe-β-CD (8/2) Ru(0)NPs	53	90	10
PVP/RaMe-β-CD (8/4) Ru(0)NPs	52	90	10
PVP/RaMe-β-CD (8/6) Ru(0)NPs	47	91	9
PVP/RaMe-β-CD (8/8) Ru(0)NPs	47	93	7

Conditions : Ru(0) = 3,8x10⁻⁵ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Tous les catalyseurs testés sont stables après catalyse. La sélectivité en alcool furfurylique est dans tous les cas supérieure ou égale à 90%. Une conversion de 30% a été obtenue avec le catalyseur de référence (PVP (8) Ru(0)NPs). L'ajout de quantités variables de RaMe- β -CD (de 0,5 à 8 équivalents) lors de l'étape de synthèse des nanoparticules

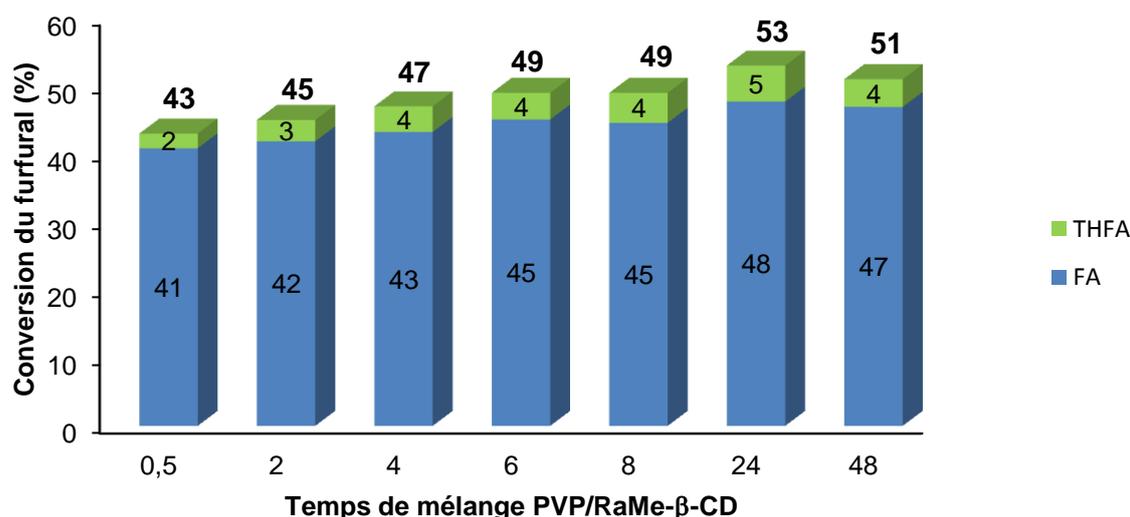
permet une augmentation significative de la conversion du furfural. En effet, dès l'ajout de 0,5 équivalent de RaMe- β -CD, une augmentation de conversion de l'ordre de 7% est observée. Pour des ratios variant entre 8/1 et 8/8, des conversions autour de 50% sont obtenues avec un maximum de 53% pour le catalyseur PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs.

Suite à ces premiers résultats prometteurs, notamment en termes de stabilité du catalyseur et d'activité catalytique, une étude sur l'optimisation du temps d'agitation du mélange PVP/RaMe- β -CD a été réalisée.

II.2.2.2. Influence du temps d'agitation du mélange PVP/RaMe- β -CD

La durée d'agitation du mélange PVP/RaMe- β -CD lors de la première étape de synthèse a tout d'abord été fixée à 24 heures. L'effet du temps d'agitation a ensuite été évalué. En effet, il est connu que des liaisons hydrogène peuvent se former entre la cyclodextrine et le PVP.^{24,25} Le temps d'agitation de ce mélange peut donc éventuellement avoir un effet sur la synthèse des nanoparticules métalliques et donc sur l'activité catalytique lors de l'hydrogénation du furfural. Lors des premiers tests, les meilleurs résultats catalytiques ont été obtenus avec un ratio PVP K30/RaMe- β -CD de 8/2, c'est donc ce type de système catalytique qui a été utilisé pour réaliser cette étude.

Les résultats en termes de conversion et de sélectivité en fonction du temps d'agitation du mélange PVP/RaMe- β -CD lors de la première étape de la synthèse sont présentés dans la Figure 14.



Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; Catalyseur : PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Figure 14. Influence du temps de préparation du mélange PVP/RaMe- β -CD

²⁴ A.M. Siguroardottir, T. Loftsson, *Int. J. Pharm.*, **1995**, 126, 73.

²⁵ C. Alexanian, H. Papademos, M. Vertzoni, H. Archontaki, G. Valsami, *J. Pharm. Pharmacol.*, **2008**, 60, 1433.

Chapitre 2

Quel que soit le temps de préparation du mélange PVP/RaMe- β -CD (8/2), la sélectivité en alcool furfurylique obtenue reste comprise entre 90 et 95%. Une augmentation de la conversion du furfural est, dans tous les cas, clairement observée après 90 minutes par rapport au catalyseur PVP (8) Ru(0)NPs (30%). En revanche, il est intéressant de noter une légère variation de la conversion en fonction du temps de préparation du mélange. En effet, lorsque le temps de contact entre le PVP et la cyclodextrine est augmenté, une hausse de la conversion est également observée avec un maximum de 53% pour un temps de préparation de 24 heures. Pour un temps de 48 heures, une légère diminution d'activité est à nouveau observée. Le temps d'agitation du mélange n'a pas une influence énorme sur l'activité catalytique (6% de variation entre des temps de 4 et 24 heures), ce qui montre que l'équilibre semble relativement rapidement atteint. Le choix pour les études suivantes s'est porté sur un temps d'agitation de 24 heures qui permet d'obtenir une conversion optimale.

II.2.2.3. Influence de la nature de la cyclodextrine

La synthèse du catalyseur ayant été optimisée, l'influence de la cyclodextrine a pu être étudiée. Pour cela, des cyclodextrines aléatoirement méthylées et natives ont été testées ainsi que l'HP- β -CD (β -CD hydroxypropylée ; R = H ou CH₂-CH(OH)-CH₃). Pour des raisons de solubilité trop faible (18,5 g.L⁻¹ à 20°C), la β -CD n'a été utilisée que pour un ratio β -CD/Ru égal à 2 (Tableau 24).

Tableau 24. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVP/CD

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
PVP Ru(0)NPs	30	94	6
PVP/RaMe- α -CD (8/2) Ru(0)NPs	34	97	3
PVP/RaMe- α -CD (8/4) Ru(0)NPs	41	93	7
PVP/RaMe- α -CD (8/6) Ru(0)NPs	40	90	10
PVP/RaMe- α -CD (8/8) Ru(0)NPs	34	88	12
PVP/RaMe- γ -CD (8/2) Ru(0)NPs	61	90	10
PVP/RaMe- γ -CD (8/4) Ru(0)NPs	54	96	4
PVP/RaMe- γ -CD (8/6) Ru(0)NPs	44	98	2
PVP/RaMe- γ -CD (8/8) Ru(0)NPs	33	98	2
PVP/ α -CD (8/2) Ru(0)NPs	30	95	5
PVP/ α -CD (8/4) Ru(0)NPs	21	97	3
PVP/ α -CD (8/6) Ru(0)NPs	22	97	3
PVP/ α -CD (8/8) Ru(0)NPs	24	98	2
PVP/ β -CD (8/2) Ru(0)NPs	36	97	3

Chapitre 2

PVP/γ-CD (8/2) Ru(0)NPs	38	94	6
PVP/γ-CD (8/4) Ru(0)NPs	42	97	3
PVP/γ-CD (8/6) Ru(0)NPs	34	98	2
PVP/γ-CD (8/8) Ru(0)NPs	27	96	4
PVP/HP-β-CD (8/2) Ru(0)NPs	33	92	8
PVP/HP-β-CD (8/4) Ru(0)NPs	35	98	2
PVP/HP-β-CD (8/6) Ru(0)NPs	25	97	3
PVP/HP-β-CD (8/8) Ru(0)NPs	20	91	9

*Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ;
10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.*

Comme précédemment pour la RaMe- β -CD, des sélectivités supérieures à 90% en alcool furfurylique sont obtenues quel que soit le catalyseur utilisé. La sélectivité optimale observée est de 98%. Elle a été obtenue en présence de plusieurs cyclodextrines et pour des ratios PVP/CD variables.

En ce qui concerne les catalyseurs préparés en présence d' α -CD et d'HP- β -CD et, dans une moindre mesure de γ -CD, des résultats variables sont obtenus en fonction de la quantité de cyclodextrine présente. En effet, en fonction du ratio PVP/CD utilisé, des augmentations ou des diminutions d'activité peuvent être observées. Pour l'HP- β -CD, des conversions variant entre 35% (pour le ratio 8/4) et 20% (pour le ratio 8/8) sont observées, elles sont comprises entre 42% (8/4) et 27% (8/8) pour la γ -CD. De même, pour l' α -CD où une chute de conversion est observée avec des conversions comprises entre 21 et 30%. En revanche, en ce qui concerne les RaMe- α -CD et RaMe- γ -CD, un effet bénéfique sur l'activité catalytique est observé pour la quasi-totalité des ratios testés. Concernant la RaMe- α -CD, les meilleurs résultats sont obtenus pour un ratio PVP/CD égal à 8/4 avec une conversion de 41%. Enfin, les meilleurs résultats en termes d'activité catalytique ont été obtenus avec la RaMe- γ -CD avec une conversion de 61% pour un ratio 8/2.

Il a été remarqué que les cyclodextrines natives donnent de moins bons résultats que les cyclodextrines méthylées. Mais également que l'activité catalytique varie en fonction de la taille de la cyclodextrine utilisée. En effet, une augmentation de l'activité catalytique est observée pour des tailles de cyclodextrines plus importantes (RaMe- γ -CD > RaMe- β -CD > RaMe- α -CD > γ -CD > β -CD > α -CD ~ sans CD). Les résultats obtenus laissent à penser qu'il existe une corrélation entre la taille de la cyclodextrine (et plus particulièrement de la cavité) et l'activité catalytique dans le cas de l'hydrogénation du furfural. En effet, les cyclodextrines γ possèdent un diamètre de cavité (7,5-8,3 Å) plus grand que les cyclodextrines β (6-6,6 Å) et que les α (4,7-5,3 Å), ce qui indique donc une augmentation d'activité conjointement à l'augmentation de la taille de la cavité.

II.2.2.4. Suivi cinétique

Le suivi cinétique a été effectué sur les systèmes catalytiques PVP K30/CD (8/2) Ru(0)NPs et PVP K30 (8) Ru(0)NPs en conservant les mêmes conditions de température et de pression que celles précédemment employées (10 Bar, 30°C) (Figure 15 et Figure 16).

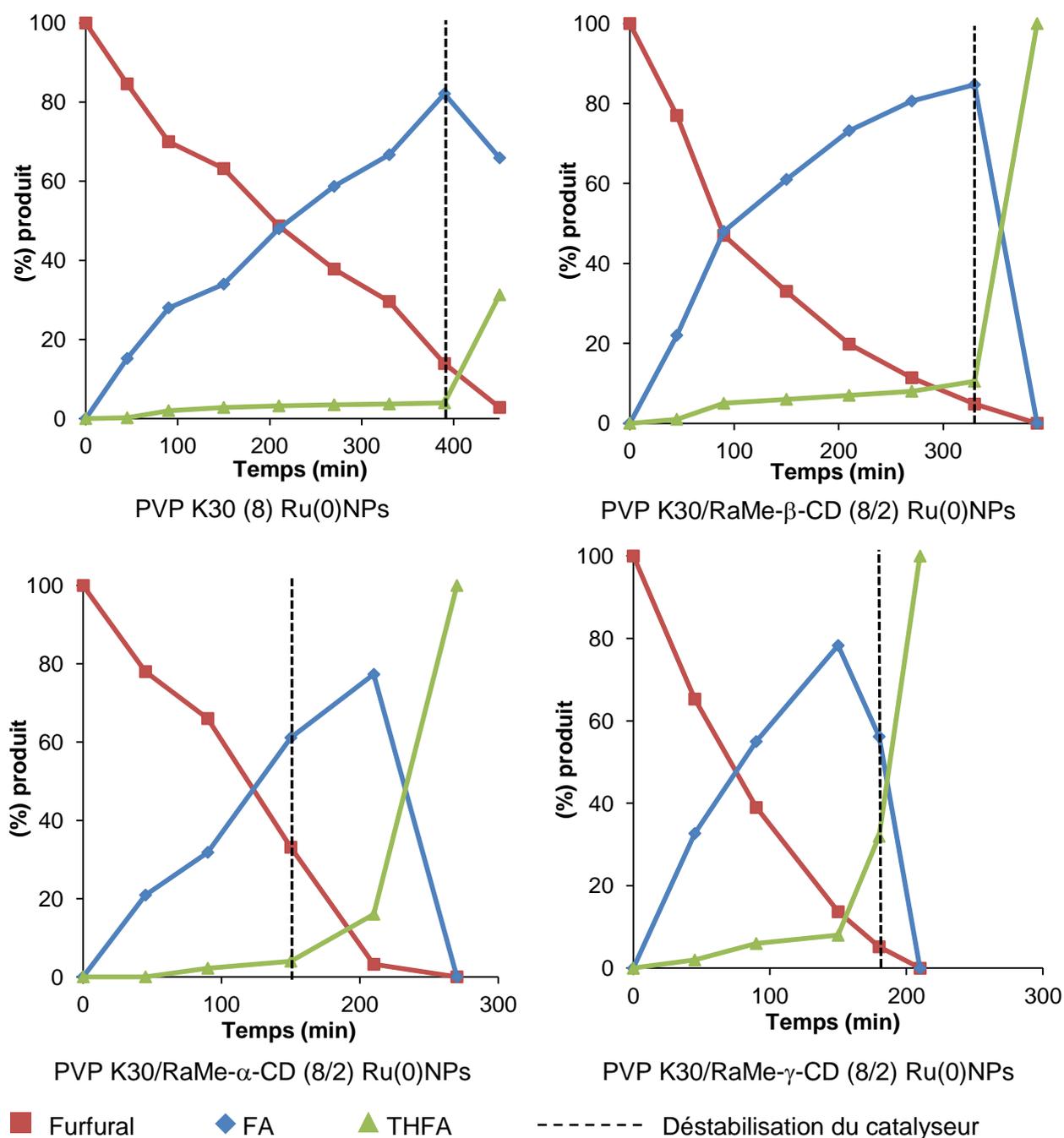


Figure 15. Hydrogénation catalytique du furfural par les catalyseurs PVP K30 (8) Ru(0)NPs et PVP K30/RaMe-CD (8/2) Ru(0)NPs

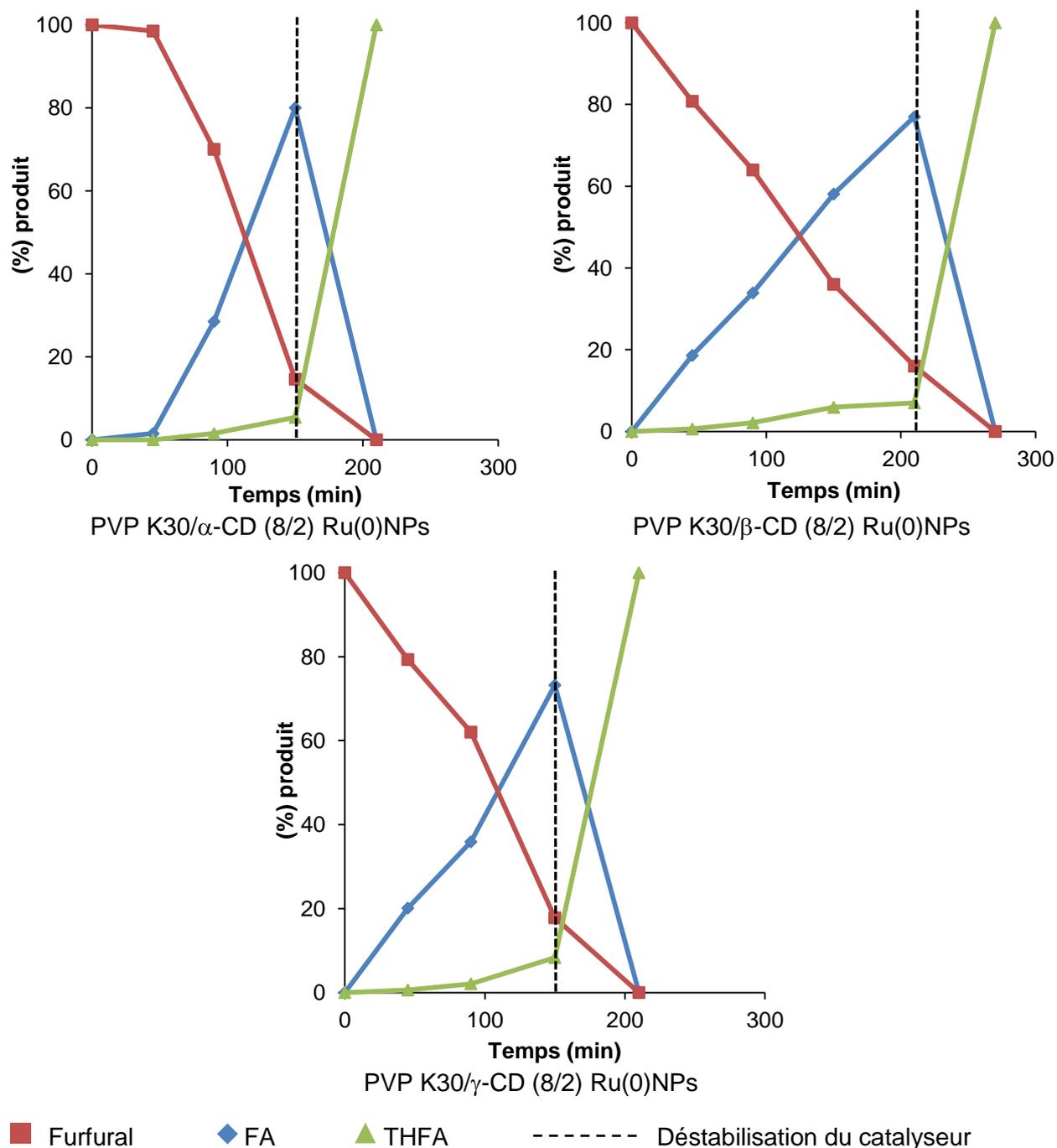


Figure 16. Hydrogénation catalytique du furfural par les catalyseurs PVP K30/CD (8/2) Ru(0)NPs

A l'exception de l' α -CD, pour laquelle une très faible activité catalytique est observée lors des 45 premières minutes, une meilleure activité catalytique est observée dès le début de la réaction en présence de toutes les autres cyclodextrines comparativement au catalyseur PVP K30 (8) Ru(0)NPs. Cette meilleure activité catalytique est confirmée pour des temps de réaction plus longs. Il est également intéressant de noter qu'au début de l'hydrogénation catalytique du furfural et avant la formation de l'alcool tétrahydrofurfurylique, une cinétique quasi linéaire est observée pour la majorité des catalyseurs semblant ainsi

confirmer leurs stabilités durant cette période. Aucune agrégation n'est visuellement observable sur cette période.

Ces suivis cinétiques ont également permis d'observer la déstabilisation des catalyseurs au cours de la réaction. L'agrégation des catalyseurs a été observée à des temps variables (Figure 15 et Figure 16). On peut remarquer que ces déstabilisations apparaissent pour des conversions comprises entre 70 et 90%. Ces agrégations sont observées pour des conversions plus importantes en présence de RaMe- β -CD et de RaMe- γ -CD. Elles correspondent généralement au moment où la quantité d'alcool tétrahydrofurfurylique devient non négligeable (> 5%).

Afin de vérifier si la déstabilisation du catalyseur est due à la formation de l'alcool tétrahydrofurfurylique, l'hydrogénation catalytique de l'alcool furfurylique a été réalisée pour les deux catalyseurs références, à savoir le PVP K30 (8) Ru(0)NPs et le PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs (Schéma 44).

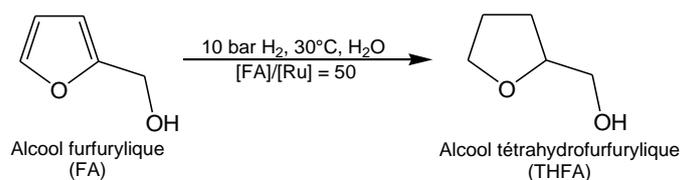


Schéma 44. Réaction d'hydrogénation de l'alcool furfurylique en alcool tétrahydrofurfurylique

Dans les deux cas, une déstabilisation du catalyseur est observée après 30 minutes d'hydrogénation dans les mêmes conditions que précédemment. Au moment de la déstabilisation, la conversion de l'alcool furfurylique est comprise entre 45% pour le catalyseur PVP K30 (8) Ru(0)NPs et 58% pour le catalyseur PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs. Cependant, la présence d'alcool furfurylique ou d'alcool tétrahydrofurfurylique en présence d'un catalyseur sans pression de dihydrogène n'entraîne pas l'agrégation des nanoparticules.

Les résultats précédents démontrent donc que la déstabilisation des catalyseurs est due à l'hydrogénation du cycle furanique de l'alcool furfurylique.

Les résultats obtenus ont donc permis de confirmer l'effet bénéfique de la présence des cyclodextrines lors de la synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP K30 pour l'hydrogénation catalytique du furfural ainsi que l'agrégation de ces nanoparticules lors de la formation de l'alcool tétrahydrofurfurylique.

II.2.2.5. Influence de la quantité de PVP K30

Une augmentation de la quantité de stabilisant pouvant permettre une amélioration de l'activité catalytique grâce, par exemple, à l'obtention de nanoparticules de plus petites tailles,^{12,15} différents ratios de PVP K30 et de mélange PVP K30/RaMe- β -CD ont été testés (Tableau 25).

Tableau 25. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP ou des mélanges PVP/RaMe- β -CD

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
PVP K30 (8) Ru(0)NPs	30	94	6
PVP K30 (15) Ru(0)NPs	20	95	5
PVP K30 (30) Ru(0)NPs	16	97	3
PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs	53	90	10
PVP K30/RaMe- β -CD (15/2) Ru(0)NPs	26	94	6
PVP K30/RaMe- β -CD (15/4) Ru(0)NPs	21	94	6
PVP K30/RaMe- β -CD (30/2) Ru(0)NPs	20	93	7
PVP K30/RaMe- β -CD (30/8) Ru(0)NPs	0	/	/

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Tout d'abord, il est important de souligner qu'une diminution de la conversion est clairement observée lors de l'augmentation du ratio PVP K30/Ru avec une sélectivité en FA qui ne varie pas. En l'absence de cyclodextrine, le catalyseur PVP K30 (8) Ru(0)NPs est donc le meilleur compromis entre stabilité et activité pour l'hydrogénation catalytique du furfural.

Les sélectivités ne sont pas modifiées par la présence de RaMe- β -CD. Les catalyseurs stabilisés par des mélanges PVP/RaMe- β -CD (y/2) ont dans tous les cas montré une augmentation de conversion par rapport aux catalyseurs stabilisés par du PVP seul. Cependant, l'effet bénéfique est tout de même moins significatif en présence des ratios 15/2 et 30/2 que pour le ratio 8/2. Ces résultats sous-entendent qu'une augmentation de la stabilisation stérique due à l'augmentation de la quantité de PVP entraîne un effet positif moindre de la cyclodextrine. En revanche, pour les catalyseurs comportant 15 et 30 équivalents monomériques de PVP, l'ajout respectif de 4 et 8 équivalents de RaMe- β -CD entraîne un effet négatif sur la conversion avec une conversion qui devient nulle pour le ratio 30/8. Ces diminutions d'activité peuvent être expliquées par un encombrement stérique trop important à la surface des nanoparticules (dû aux quantités importantes de PVP et de

cyclodextrine). Celui-ci serait d'ailleurs suffisamment important pour annihiler totalement l'activité du catalyseur en présence d'un ratio 30/8.

Les différents tests catalytiques réalisés ont permis de montrer l'intérêt des cyclodextrines et particulièrement des cyclodextrines aléatoirement méthylées β et γ avec des ratios 8/2. Une extension à d'autres longueurs de chaîne de PVP a donc été envisagée.

II.2.2.6. Influence de la longueur de chaîne du polymère

Sans cyclodextrine, comme indiqué par l'équipe de Xu,¹⁸ l'utilisation de polymères de longueurs de chaînes variables entraîne des différences de tailles des nanoparticules de ruthénium et également des variations de l'activité catalytique (hydrogénation du benzène dans ce cas). Après avoir testé différentes cyclodextrines, ce sont donc les différentes longueurs de chaînes de PVP qui ont été testées. L'étude a été réalisée en utilisant les PVP seuls avec un ratio de 8 et des mélanges PVP/RaMe- β -CD à des ratios 8/2 et 8/6.

La stabilisation des nanoparticules par du PVP dépend de la longueur de chaîne du polymère. En effet, pour des polymères de masse moléculaire moyenne inférieure à 8000 g.mol⁻¹ (K12 et K17), les nanoparticules de ruthénium préparées en présence de 8 équivalents monomériques de PVP dans nos conditions de synthèse ne conservent pas leur stabilité après catalyse. Alors que pour des chaînes de masses moléculaires supérieures ou égales à 58000 g.mol⁻¹ (K30 et K90), les nanoparticules restent stables après 90 minutes de réaction. La stabilisation des nanoparticules de ruthénium à l'aide de PVP nécessite donc l'utilisation de chaînes polymères de masse moléculaire supérieure à 58000 g.mol⁻¹. La conversion obtenue avec le PVP K90 reste quant-à-elle très proche de celle obtenue avec le PVP K30 (33% vs 30%).

L'effet de la présence de cyclodextrine dans des suspensions colloïdales stabilisées par des mélanges PVP K90/RaMe- β -CD à différents ratios a ensuite été étudié afin d'observer si les effets bénéfiques observés en présence de mélanges PVP K30/RaMe- β -CD peuvent être confirmés en présence de PVP K90 (Tableau 26).

Chapitre 2

Tableau 26. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVP/RaMe- β -CD

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
PVP K30 (8) Ru(0)NPs	30	94	6
PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs	53	90	10
PVP K30/RaMe- β -CD (8/6) Ru(0)NPs	47	91	9
PVP K90 (8) Ru(0)NPs	33	93	7
PVP K90/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs	64	91	9
PVP K90/RaMe- β -CD (8/6) Ru(0)NPs	49	92	8

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Une nette augmentation de conversion est observée en présence de la RaMe- β -CD avec des conversions qui passent de 33% (PVP K90 seul) à 64% pour le ratio 8/2. Les résultats obtenus avec le PVP K90 montrent le même type d'effet bénéfique que celui observé avec le PVP K30. Dans les deux cas, l'introduction de la cyclodextrine à des teneurs plus élevées (ratio 8/6) ne permet pas d'améliorer l'activité. Les résultats confirment donc bien l'effet bénéfique de la RaMe- β -CD sur l'activité catalytique lors de l'hydrogénation du furfural lorsqu'elle est ajoutée comme additif au PVP pour la synthèse de nanoparticules de ruthénium

II.2.2.7. Etude de la recyclabilité du catalyseur

Le recyclage a été effectué sur le catalyseur préparé en présence de 2 équivalents de RaMe- β -CD : PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs. Afin d'éviter les problèmes d'agrégation et de déstabilisation du catalyseur observé lors du suivi cinétique, la durée de l'hydrogénation catalytique a été fixée à 300 minutes.

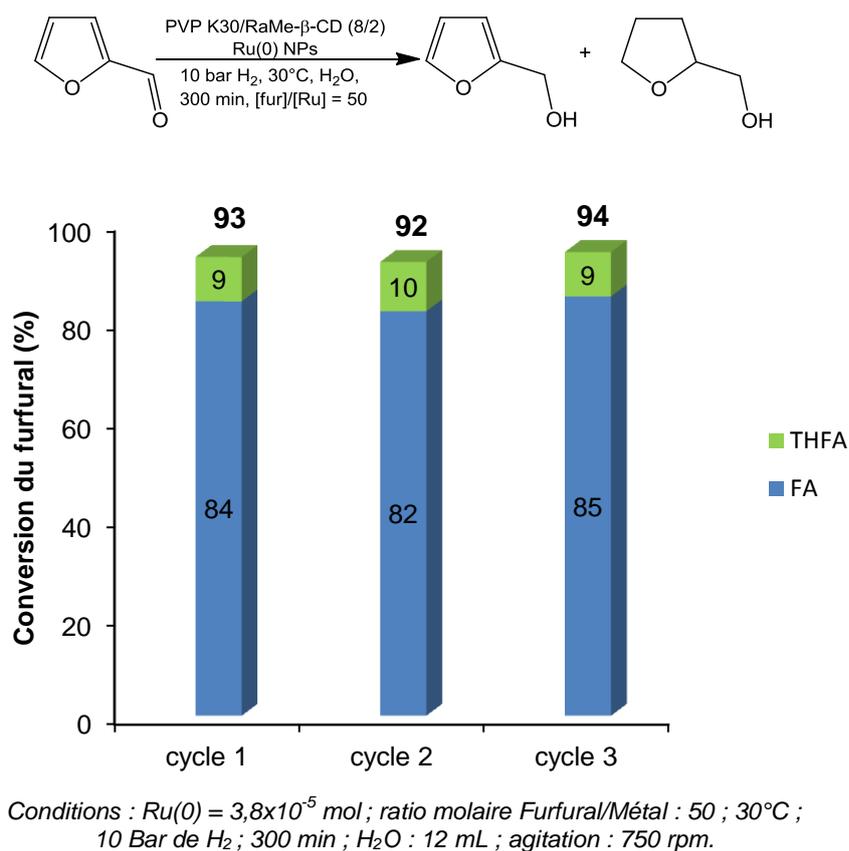


Figure 17. Hydrogénation catalytique du furfural par un catalyseur PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs durant 3 cycles successifs

Entre chaque cycle, les produits obtenus ainsi que le réactif restant ont été éliminés par extractions successives à l'éther diéthylique (cf. Partie expérimentale). Durant les trois cycles catalytiques, aucun changement de sélectivité n'est observé avec des sélectivités en FA comprise entre 89 et 90% et en THFA comprise entre 10 et 11%. De même, la conversion totale après 300 minutes varie très peu (entre 92 et 94%). Aucune déstabilisation ni agrégation des catalyseurs ne sont observées. Les catalyseurs sont donc stables sans perte d'activité durant au moins trois cycles catalytiques.

Les différents tests catalytiques réalisés ont ainsi permis de démontrer l'intérêt de la présence de la cyclodextrine comme additif lors de l'étape de synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par le PVP. En effet, à l'exception de l' α -CD pour laquelle aucun effet bénéfique n'est observé lors de l'hydrogénation catalytique du furfural, toutes les autres cyclodextrines permettent d'obtenir une augmentation d'activité. Les meilleurs résultats ont été obtenus grâce aux cyclodextrines RaMe- β -CD et RaMe- γ -CD avec des ratios PVP/CD de 8/2. Ces augmentations d'activité ont pu être confirmées en utilisant deux longueurs de chaîne de PVP différentes, le PVP K30 et le PVP K90. De plus, malgré une déstabilisation des catalyseurs observée lors de la formation de l'alcool tétrahydrofurfurylique, la

recyclabilité du PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs lors de l'hydrogénation du furfural en alcool furfurylique a pu être réalisée durant 3 cycles successifs sans aucune perte d'activité ni déstabilisation du système catalytique.

II.2.3. Extension de l'étude catalytique à d'autres substrats biosourcés

II.2.3.1. Le 5-(hydroxyméthyl)furfural (HMF)

Le HMF, tout comme le furfural, est un dérivé furanique hydrosoluble (360 g.L⁻¹). Les systèmes catalytiques ont été préparés dans les mêmes conditions que précédemment (Cf. II.2.1.) et ont été testés dans la réaction d'hydrogénation catalytique du HMF à 30°C et 10 Bar de H₂.

L'influence de la présence de la cyclodextrine ajoutée lors de l'étape de synthèse des nanoparticules a été mesurée en utilisant comme cyclodextrine de référence la RaMe- β -CD. La réaction est présentée sur le Schéma 45 et les résultats dans le Tableau 27.

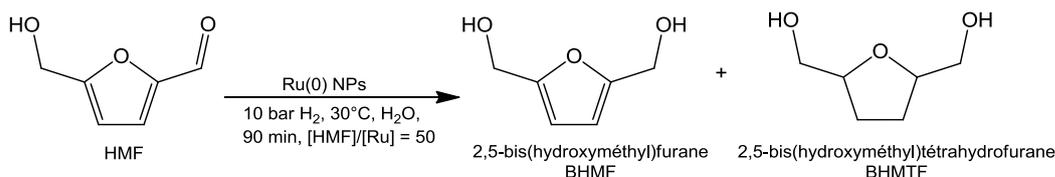


Schéma 45. Hydrogénation catalytique du HMF

Tableau 27. Influence du ratio PVP/RaMe- β -CD lors de l'hydrogénation du HMF par des nanoparticules de ruthénium

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité BHMf (%)	Sélectivité BHMTf (%)
PVP (8) Ru(0)NPs	16	99	1
PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs	18	99	1
PVP/RaMe- β -CD (8/4) Ru(0)NPs	24	98	2
PVP/RaMe- β -CD (8/6) Ru(0)NPs	27	97	3
PVP/RaMe- β -CD (8/8) Ru(0)NPs	26	98	2

Conditions : Ru(0) = 3,8x10⁻⁵ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Tous les catalyseurs testés pour l'hydrogénation catalytique du HMF sont stables après réaction. Pour un temps de réaction de 90 minutes, des sélectivités supérieures à 95% en BHMf sont obtenues quel que soit le catalyseur utilisé. Le BHMTf est également observé alors que, comme attendu étant données les conditions relativement douces employées, aucun produit d'hydrogénolyse n'est observé. Comme pour le furfural, la réaction est donc prioritairement orientée vers l'hydrogénation de la liaison C=O. Une augmentation

de conversion est observée en présence de RaMe- β -CD. Cependant, cette augmentation reste relativement faible avec un passage de 16 à 27%. Les meilleurs résultats sont cette fois-ci obtenus avec un ratio PVP/RaMe- β -CD (8/6).

Lors d'un suivi cinétique de l'hydrogénation du HMF par un catalyseur PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs, il a été observé que comme pour le furfural, le produit d'hydrogénation de la C=O (BHMF) est majoritairement obtenu avec une sélectivité de 80% pour une conversion de 90%. Puis, pour des conversions plus élevées (supérieure à 90%) la formation de BHMTF est observée avec 100% de sélectivité après 600 minutes de réaction (conversion de 100%) sans déstabilisation du catalyseur.

II.2.3.1.a. Optimisation des paramètres réactionnels sur le catalyseur référence sans cyclodextrine

Dans les conditions réactionnelles préalablement fixées (10 Bar, 30°C), les conversions restent tout de même peu élevées après 90 minutes de réaction. L'influence de la pression et de la température sur l'activité catalytique a donc été étudiée (Tableau 28). Le système de référence utilisé pour ces tests est le catalyseur PVP (8) Ru(0)NPs.

Tableau 28. Effet de la température et de la pression sur l'hydrogénation catalytique du HMF en présence d'un catalyseur PVP (8) Ru(0)NPs

P (H ₂) Bar	T (°C)	Conversion (%)	Sélectivité BHMF (%)
10	30	16	99
30	30	22	99
50	30	32	98
10	50	24	97
30	50	30	95
50	50	36	92

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; PVP K30 (8) Ru(0)NPs ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm

Une augmentation des conditions réactionnelles permet d'observer une augmentation de la conversion du HMF (avec un passage de 16% sous 30°C et 10 Bar de H₂ à 36% sous 50°C et 50 Bar de H₂). Ces variations d'activité et de sélectivité n'entraînent cependant pas de changement dans les composés obtenus. Seuls les composés issus de l'hydrogénation du HMF sont obtenus. Une légère diminution de la sélectivité en BHMF est cependant observée dans des conditions réactionnelles plus dures.

II.2.3.1.b. Effet de l'ajout de cyclodextrine

Des catalyseurs stabilisés par des mélanges PVP/RaMe- β -CD ont été ensuite testés pour l'hydrogénation du HMF afin de vérifier si l'effet bénéfique de la présence de la cyclodextrine observé à 10 Bar et 30°C est confirmé dans des conditions de pression et de température plus élevées (Tableau 29).

Tableau 29. Nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVP/RaMe- β -CD pour l'hydrogénation du HMF

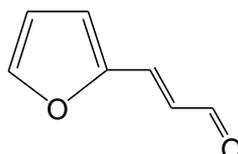
Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité BHMf (%)	Sélectivité BHMTF (%)
PVP (8) Ru(0)NPs	36	92	8
PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs	38	92	8
PVP/RaMe- β -CD (8/4) Ru(0)NPs	46	90	10
PVP/RaMe- β -CD (8/6) Ru(0)NPs	50	88	12
PVP/RaMe- β -CD (8/8) Ru(0)NPs	47	90	10

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 50°C ; 50 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Une diminution de la sélectivité a été observée lors de l'augmentation des conditions réactionnelles avec des sélectivités de l'ordre de 90%. En ce qui concerne la conversion, l'ordre obtenu à 10 Bar et 30°C a été conservé à 50 Bar et 50°C. Le catalyseur le moins actif est toujours celui stabilisé par le PVP seul (36%), la RaMe- β -CD permet une augmentation d'activité avec les meilleurs résultats pour le ratio 8/6 (50%).

Les différents résultats ont permis de montrer à nouveau un effet bénéfique de la présence de RaMe- β -CD lors de l'hydrogénation catalytique du HMF. Dans ce cas, contrairement au furfural, le ratio PVP/RaMe- β -CD optimal est 8/6. La présence de cyclodextrine a donc permis une amélioration de l'activité catalytique lors de l'hydrogénation de deux substrats biosourcés hydrosolubles différents par des nanoparticules de ruthénium. L'hydrogénation catalytique d'un autre substrat cette fois-ci non hydrosoluble a donc été envisagée.

II.2.3.2. Le 3-(2-furyl)acroléine



L'étude a dans un premier temps été portée sur l'hydrogénation catalytique de deux composés hydrosolubles dérivés de la biomasse. Il a été observé que l'ajout contrôlé de cyclodextrine au sein de la matrice PVP permet une amélioration de l'activité catalytique. Un

troisième substrat a été testé, il s'agit du 3-(2-furyl)acroléine, pouvant être synthétisé par aldolisation-crotonisation du furfural et de l'acétaldéhyde.²⁶

Ce composé est totalement insoluble dans l'eau et se trouve sous forme solide à 30°C. Nous avons malheureusement constaté que l'hydrogénation de ce substrat en phase aqueuse entraînait la déstabilisation des nanoparticules de ruthénium.

L'utilisation d'un co-solvant permettant de solubiliser le substrat a ensuite été envisagée. Cependant, l'utilisation de solvants non miscibles avec l'eau tels que l'acétate d'éthyle ou l'éther dibutylique entraîne une déstabilisation quasi-immédiate des nanoparticules de ruthénium avant même que le test catalytique démarre. Un solvant miscible avec l'eau et permettant la solubilisation du substrat a finalement été choisi : l'éthanol. La présence d'éthanol dans le milieu réactionnel n'entraînant pas de déstabilisation des nanoparticules de ruthénium avant catalyse, celles-ci ont pu être utilisées pour l'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine. Il est important de noter que l'éthanol n'est pas présent lors de la synthèse des nanoparticules de ruthénium, celles-ci sont préparées comme dans les parties précédentes. Ensuite, le 3-(2-furyl)acroléine est solubilisé dans l'éthanol et cette solution est ajoutée à la phase aqueuse contenant le catalyseur. La première étude a concerné l'influence de la pression en H₂ sur l'activité catalytique.

II.2.3.2.a. Optimisation de la pression en dihydrogène sur le catalyseur référence sans cyclodextrine

Il a été précédemment observé dans le cas du HMF que des augmentations de pression et de température permettaient d'observer une augmentation de l'activité catalytique. L'influence de la pression sur le système catalytique a donc été étudiée en fixant la température de réaction à 30°C (Tableau 30). Plusieurs composés issus de l'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine peuvent être obtenus (Schéma 46).

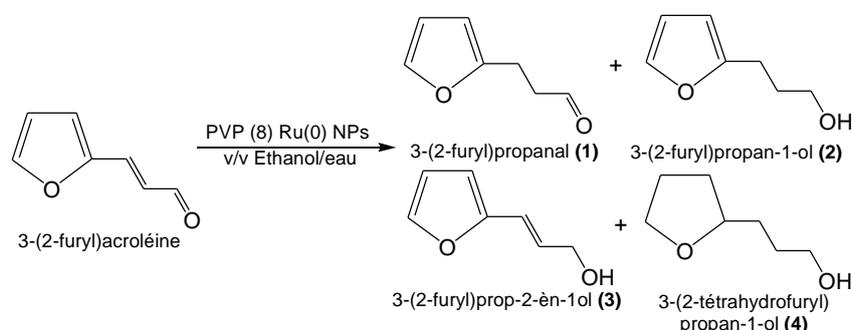


Schéma 46. Composés obtenus lors de l'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine

²⁶ G. Rudolf, *US Patent 3063959, 1962.*

Chapitre 2

Parmi ces quatre composés, les composés (3) et (4) ont été observés uniquement à l'état de traces après 90 minutes de réaction lors de l'hydrogénation par des nanoparticules de ruthénium.

Tableau 30. Effet de la pression en H₂ sur l'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine en présence d'un catalyseur PVP (8) Ru(0)NPs

P (H ₂) Bar	Conversion (%)	Sélectivité 1 (%)	Sélectivité 2 (%)
10	8	95	5
20	11	95	5
40	14	93	7

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; PVP K30 (8) Ru(0)NPs ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 90 min ; 12 mL eau-12 mL éthanol ; agitation : 1400 rpm.

Une légère augmentation de l'activité catalytique a été observée lors de l'augmentation de pression. Les conversions varient de 8% (10 Bar) à 14% (40 Bar). Dans tous les cas, la sélectivité en 3-(2-furyl)propanal est supérieure à 90%. L'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine a ensuite été réalisée en utilisant des nanoparticules de ruthénium stabilisées par différents mélanges PVP/CD (Tableau 31).

Tableau 31. Effet de la présence de cyclodextrine sur l'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité 1 (%)	Sélectivité 2 (%)
PVP (8) Ru(0)NPs	14	93	7
PVP/RaMe-β-CD (8/2) Ru(0)NPs	26	90	10
PVP/RaMe-β-CD (8/6) Ru(0)NPs	23	91	9
PVP/γ-CD (8/2) Ru(0)NPs	21	93	7

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 40 Bar de H₂ ; 90 min ; 12 mL eau-12 mL éthanol ; agitation : 1400 rpm.

Comme précédemment, les composés (3) et (4) n'ont été observés qu'à l'état de trace après 90 minutes de réaction. Les sélectivités en 3-(2-furyl)propanal sont supérieures à 90%. L'augmentation de conversion observée avec le furfural et le HMF en phase aqueuse est donc confirmée avec le 3-(2-furyl)acroléine dans un mélange eau-éthanol. Comparativement à la γ-CD, la RaMe-β-CD permet des augmentations d'activité plus importantes, tout particulièrement avec le ratio 8/2.

L'utilisation de cyclodextrines et particulièrement de cyclodextrines aléatoirement méthylées (RaMe-β-CD et RaMe-γ-CD), ajoutées lors de l'étape de synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP, a permis d'observer, pour de nombreux ratios, des augmentations significatives de conversion lors de l'hydrogénation catalytique de différents composés furaniques issus de la biomasse. A titre illustratif, les résultats les plus

probants lors de l'hydrogénation catalytique du furfural ont été obtenus avec les catalyseurs PVP/RaMe- γ -CD (8/2) Ru(0)NPs et PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs dans le cas de ce dernier catalyseur, la recyclabilité du système a été confirmée sur trois cycles catalytiques successifs.

Après avoir réalisé ces différents tests catalytiques, différentes caractérisations ont été effectuées afin de mettre en évidence le rôle de la cyclodextrine lors des différentes étapes de synthèse et de catalyse.

II.2.4. Mise en évidence du rôle de la cyclodextrine

Différentes analyses physico-chimiques ainsi que des tests catalytiques ont été réalisés afin de mettre en évidence le rôle de la cyclodextrine.

II.2.4.1. Etude de la complexation CD/substrat

Comme expliqué dans la partie bibliographique, les cyclodextrines sont connues pour pouvoir former des complexes d'inclusion en phase aqueuse avec différentes molécules organiques, qu'elles soient hydrosolubles ou non.²⁷ Cette complexation peut avoir des effets en catalyse et sur le mécanisme réactionnel. Des études sur la complexation entre les substrats et différentes cyclodextrines ont donc été réalisées.

Des études RMN ont permis de déterminer la capacité de chacune des cyclodextrines natives et RaMe ainsi que de l'HP- β -CD à former un complexe d'inclusion avec le furfural. Ces complexes sont généralement caractérisés par des déplacements chimiques des protons situés à l'intérieur de la cavité de la cyclodextrine (H_3 et H_5) ainsi que des protons de l'invité. Dans un premier temps, trois analyses 1H ont été réalisées (le furfural seul, la cyclodextrine seule et le mélange furfural/CD) afin d'observer si un shift des protons internes de la cyclodextrine et des protons du furfural est observé ou non. A titre d'exemple, les analyses RMN seront présentées pour l'étude de la complexation entre le furfural et l' α -CD (Figure 18).

²⁷ M. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1879.

Chapitre 2

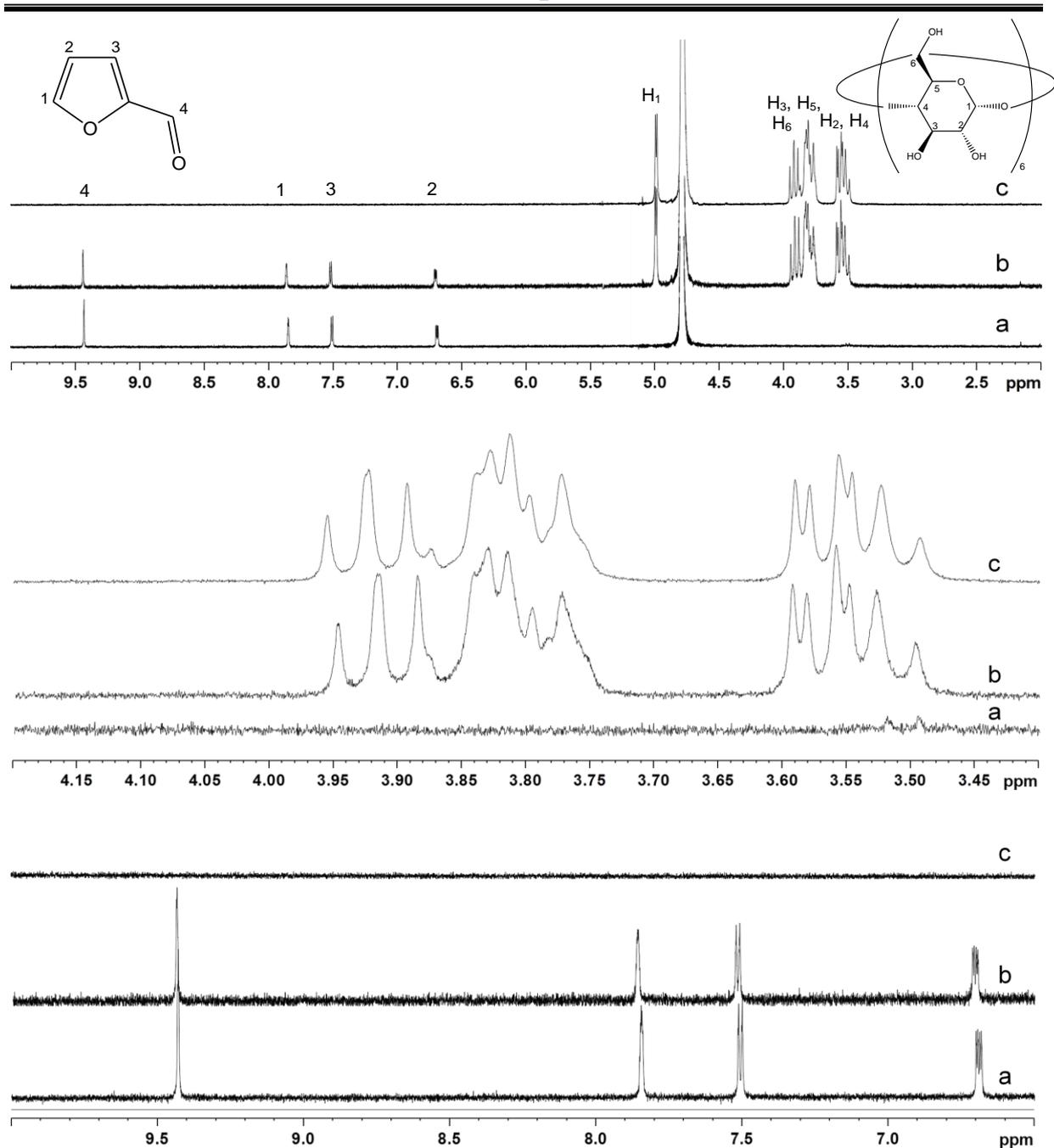


Figure 18. Spectres ^1H (20°C ; 300,13 MHz ; D_2O) : a) furfural (5 mM), b) α -CD/furfural (5/5 mM), c) α -CD (5 mM).

La comparaison de ces trois spectres, particulièrement sur les zones de l' α -cyclodextrine (3,5-4,0 ppm) et du furfural (6,7-9,5 ppm) a permis d'observer des shifts entre les spectres d'un composé seul et du mélange des deux composés. De plus, les variations de déplacements chimiques concernant la cyclodextrine sont concentrées uniquement sur les protons H_3 et H_5 de la cyclodextrine (3,75-3,95 ppm), ces protons se situant dans la cavité de la cyclodextrine, une interaction entre l'intérieur de la cavité de l' α -CD et le furfural

est clairement observée.²⁸ Afin de confirmer qu'il s'agit bien d'un complexe d'inclusion, une expérience ^1H T-ROESY (Transverse Rotating frame Overhauser Effect Spectroscopy) a été réalisée. Cette méthode permet d'obtenir des taches de corrélation dipolaire mettant en évidence d'éventuelles interactions dipolaires homonucléaires ^1H - ^1H entre les différents protons des molécules (existence de taches de corrélation entre le furfural et la CD dans le cas d'un complexe d'inclusion) (Figure 19).

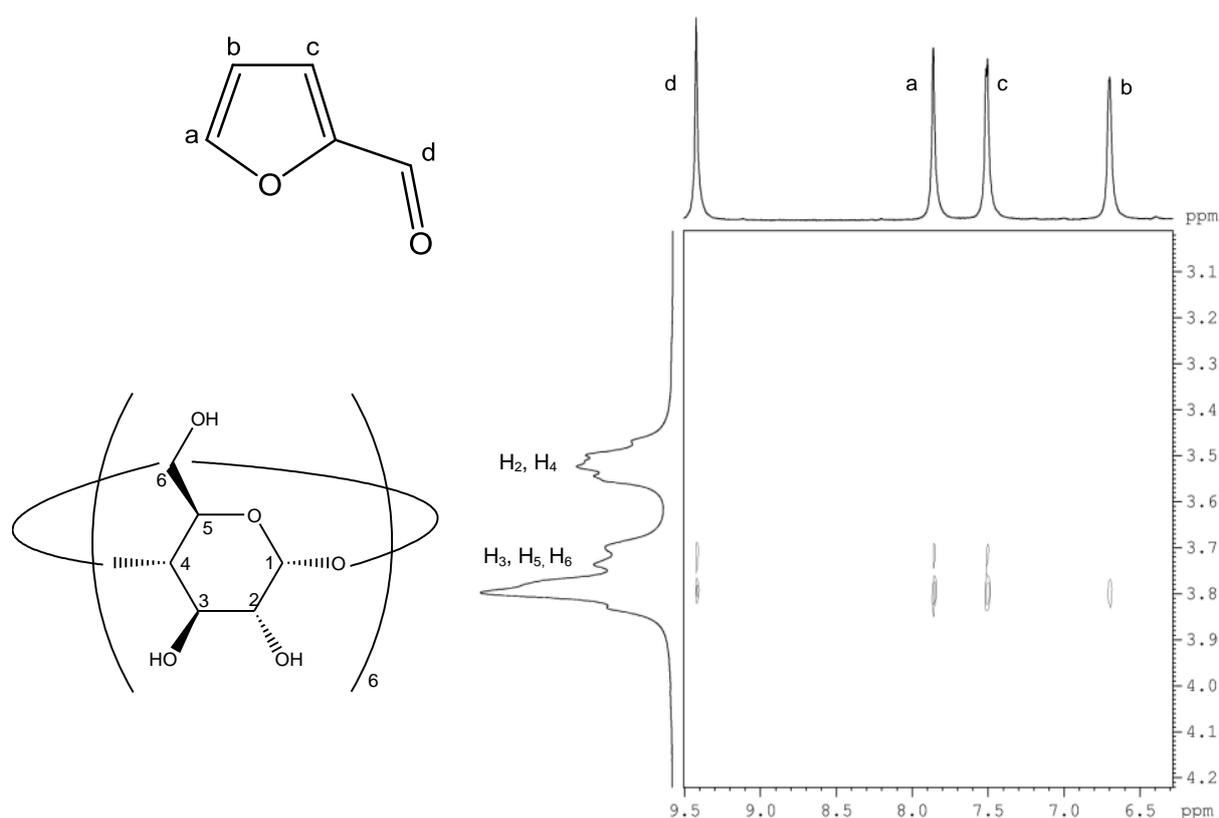


Figure 19. Spectre T-ROESY (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) d'un mélange α -CD/furfural (5 mM/5 mM)

Des taches de corrélation entre les protons internes de la cyclodextrine (H₃ et H₅) et les différents protons du furfural ont été clairement observées. Ces taches confirment donc la présence d'interactions spatiales entre la cavité de l' α -CD et le furfural. Un complexe d'inclusion existe donc en phase aqueuse entre l' α -cyclodextrine et le furfural. Les expériences T-ROESY ont ensuite été étendues aux autres cyclodextrines afin d'observer la formation ou non de complexe d'inclusion avec le furfural (Tableau 32).

²⁸ E. Leyva, E. Moctezuma, J. Strouse, M.A. Garcia-Garibay, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2001**, *39*, 41.

Chapitre 2

Tableau 32. Tableau récapitulatif des complexes d'inclusion furfural/CD

Cyclodextrine	Complexe d'inclusion furfural/CD
α -CD	Oui
β -CD	Non
γ -CD	Non
RaMe- α -CD	Oui
RaMe- β -CD	Non
RaMe- γ -CD	Non
HP- β -CD	Non

Ces analyses ont ainsi permis de déterminer l'existence de complexe d'inclusion entre le furfural et les cyclodextrines α (natives et RaMe). A contrario, les cyclodextrines de type β et γ , plus larges, ne forment pas de complexe d'inclusion avec ce substrat. Les résultats concernant l' α -CD (activité moindre que pour le catalyseur sans cyclodextrine) et dans une moindre mesure la RaMe- α -CD (catalyseur le moins actif parmi ceux préparés avec des RaMe-CD) peuvent être expliqués par le complexe d'inclusion formé entre la cyclodextrine et le substrat. En effet, la cyclodextrine ne servirait alors pas simplement d'agent stabilisant des nanoparticules mais également d'agent de complexation du substrat, ce qui entraînerait une accessibilité plus difficile de la surface métallique par le substrat et ainsi une hydrogénation plus lente.

Les analyses RMN ^1H et T-ROESY entre le 5-(hydroxyméthyl)furfural et les différentes cyclodextrines (natives, RaMe ou encore la HP- β) n'ont montré ni déplacement chimique ni tache d'autocorrélation indiquant ainsi qu'il n'existe pas de complexe d'inclusion entre le HMF et ces cyclodextrines. Ces différences peuvent être expliquées par les variations de solubilité entre le furfural (83 g.L^{-1}) et le HMF (360 g.L^{-1}). En effet, une solubilité plus importante montre une affinité plus importante du substrat pour la phase aqueuse et donc potentiellement une moins bonne affinité pour la cavité hydrophobe de la cyclodextrine.

Après avoir observé les phénomènes de complexation existant entre les substrats et la cyclodextrine, ce sont les systèmes catalytiques qui ont été décrits avec dans un premier temps une étude concernant les mélanges PVP/CD.

II.2.4.2. Etude des interactions PVP/CD

Différentes publications ont suggéré des interactions entre le PVP et la cyclodextrine (native, méthylée ou hydroxypropylée, α , β ou γ) et plus particulièrement la présence de liaisons hydrogène entre les fonctions hydroxyles de la cyclodextrine et les doublets non

liants portés par les oxygènes du PVP.^{29,30} L'existence de ces liaisons a été démontrée de manière indirecte par l'augmentation de la constante d'inclusion entre la cyclodextrine et l'hydrocortisone en présence de PVP. Les travaux de Loftsson et Valsami ont également permis de mettre en évidence l'absence de complexe d'inclusion entre le PVP et la cyclodextrine.^{24,25,31}

II.2.4.2.a. Etude RMN

Cette conclusion a été confirmée ici par spectre RMN. Le spectre T-ROESY d'un mélange équimolaire de monomère de PVP et de RaMe- β -CD en solution dans D₂O a été réalisé.

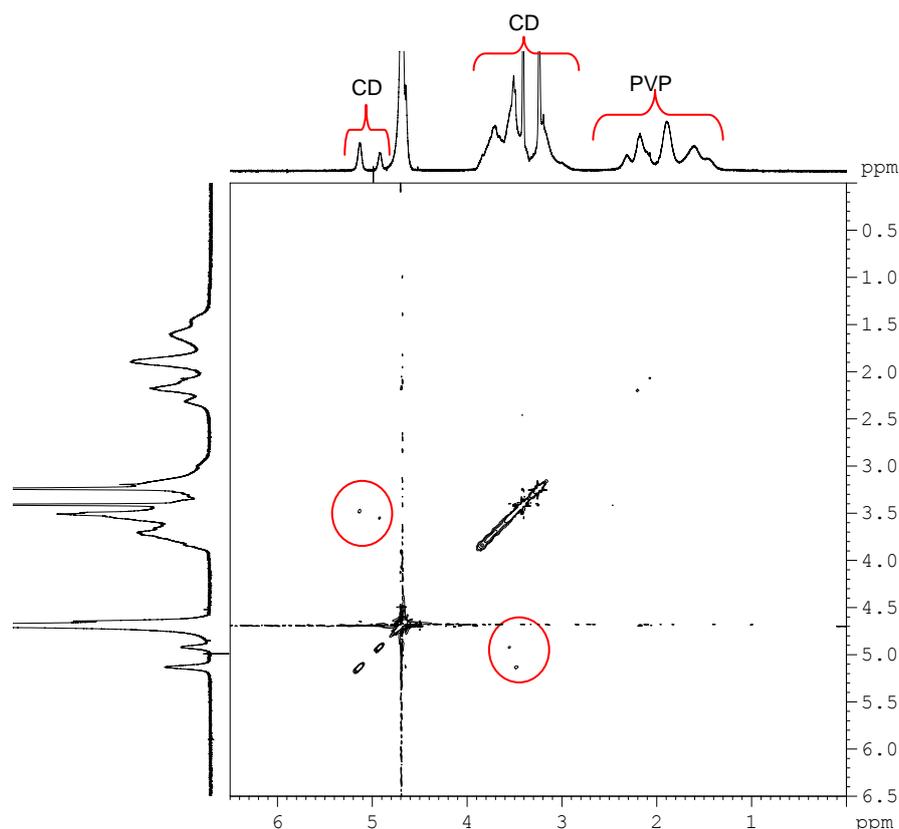


Figure 20. Spectre T-ROESY (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) d'un mélange PVP/RaMe- β -CD (2,5 mM/2,5 mM)

La carte bidimensionnelle obtenue nous a permis de déterminer que seules des interactions spatiales entre les protons internes de la RaMe- β -CD (H₁ et H₃) ont été observées (ces interactions ont été confirmées par les taches présentes dans les cercles rouges). Aucun complexe d'inclusion n'a donc été observé entre le PVP et la RaMe- β -CD.

²⁹ A.M. Siguroardottir, T. Loftsson, *Int. J. Pharm.*, **1995**, 126, 73.

³⁰ C. Alexanian, H. Papademou, M. Vertzoni, H. Archontaki, G. Valsami, *J. Pharm. Pharmacol.*, **2008**, 60, 1433.

³¹ D. Duchêne, *Cyclodextrins in Pharmaceuticals, Cosmetics, and Biomedicine: Current and Future Industrial Applications*, First Edition. Edited by Erem Bilensoy, **2011**, John Wiley & Sons, Inc. Published.

De plus, des expériences DOSY ont confirmé ces résultats avec l'obtention de coefficients de diffusion du polymère identiques pour le PVP seul et pour le PVP en présence de RaMe- β -CD. Les analyses T-ROESY réalisées avec les autres cyclodextrines ont confirmé l'absence de complexe d'inclusion entre le PVP et toutes les cyclodextrines utilisées durant les tests catalytiques.

Des analyses par diffusion dynamique de la lumière (DLS : « Dynamic Light Scattering ») ont ensuite été réalisées sur des solutions aqueuses de cyclodextrines et des mélanges PVP/CD afin de mieux comprendre la dispersion de ces composés organiques avant introduction du sel métallique.

II.2.4.2.b. Etude DLS

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une méthode d'analyse non destructive permettant de déterminer la taille de particules en suspension dans un liquide ou de chaînes polymères en suspension.³² Les différentes analyses ont été réalisées sur les cyclodextrines seules (α , γ , RaMe- α et RaMe- γ), le PVP et des mélanges PVP/CD (8/2). Les graphiques présentent les résultats obtenus en intensité et en volume en fonction de la taille de la particule (nm) (échelle logarithmique) (Figure 21).

³² B. Berne, R. Pecora, *Diffusion Light Scattering*, Courier Dover Publications, 2000.

Chapitre 2

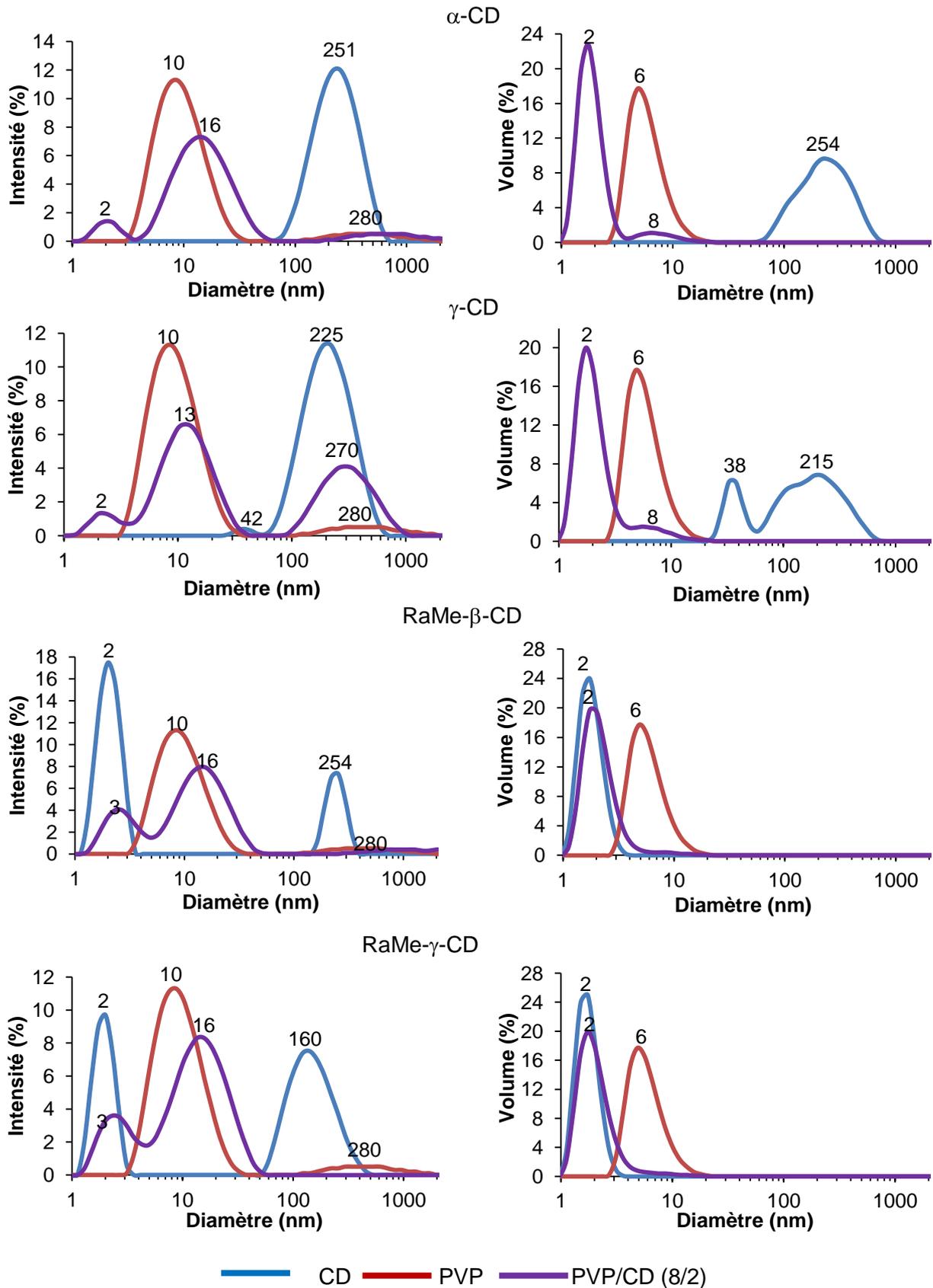


Figure 21. Distribution en taille obtenue par mesures DLS de solutions aqueuses de CD (50 mM), de PVP K30 (200 mM) et de mélanges PVP K30/CD (200/50 mM)

Chapitre 2

La taille d'une cyclodextrine étant de l'ordre d'un nanomètre, ces résultats permettent donc clairement de démontrer que dans ces conditions, les cyclodextrines forment des agrégats en phase aqueuse. En effet, des tailles de particules de plusieurs centaines de nanomètres sont observées pour toutes les cyclodextrines. Différentes études ont permis de démontrer la présence à la fois de larges agrégats (de l'ordre de 200 nm) et de petites entités de cyclodextrines en phase aqueuse (2-3 nm).^{33,34} Ces résultats ont été confirmés par l'équipe de He qui a démontré par DLS la présence de particules de tailles de l'ordre de 2 et de 180 nm correspondant respectivement à des petites entités et à des agrégats de cyclodextrines.^{35,36}

Dans notre cas, pour les cyclodextrines natives (α et γ), seuls des agrégats sont observés en phase aqueuse avec une taille de 250 nm pour l' α -CD et deux populations à 40 et 220 nm pour la γ -CD. En revanche, en ce qui concerne les cyclodextrines méthylées, une majorité de petites entités est observée. En effet, lorsque l'on observe les résultats en intensité, deux populations sont observées (2 et 254 nm pour la RaMe- β -CD et 2 et 160 nm pour la RaMe- γ -CD) cependant en volume, seule une population est observée à 2 nm ce qui indique donc la présence très majoritaire de petites entités de 2 nm. La comparaison entre les différentes cyclodextrines montre donc la présence majoritaire d'agrégats de grandes tailles (200 nm) pour les cyclodextrines natives et de petites tailles (2 nm) pour les cyclodextrines aléatoirement méthylées.

La taille des particules de PVP K30 est majoritairement située aux alentours de 10 nm. Les analyses des mélanges PVP/CD ont permis de montrer une diminution de la quantité d'agrégats de cyclodextrines présents en phase aqueuse. En effet, en présence de mélange PVP/CD, deux pics majoritaires sont observés (2-3 nm et 13-16 nm). Ces pics correspondent probablement, à de petites entités de cyclodextrines (2-3 nm) et au PVP (13-16 nm). Les bandes correspondant aux larges agrégats de cyclodextrines (de 160 à 254 nm) sont fortement affectées quelle que soit la cyclodextrine. Si l'on observe les résultats obtenus en termes de volume, la taille des entités est même comprise entre 2 et 8 nm ce qui semble confirmer que les cyclodextrines (qu'elles soient natives ou méthylées) se trouvent sous forme de petites entités en présence du PVP. Dans ces conditions de concentration, il est donc possible de conclure que la présence du PVP K30 dans des mélanges PVP K30/CD

³³ A. Coleman, I. Nicolis, *Recogn. Chem.*, **1992**, 13, 139.

³⁴ G. Gonzalez-Gaitano, P. Rodriguez, J. Isasi, M. Fuentes, G. Tardajos, M. Sanchez, *J. Inclusion Phenomena Macrocyclic Chem.*, **2002**, 44, 101.

³⁵ A. Wu, X. Shen, Y. He, *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, 297, 525.

³⁶ Y. Fe, P. Fu, X. Shen, H. Gao, *Micron*, **2008**, 39, 495.

montre que la distribution en taille de la cyclodextrine est affectée et donc indirectement qu'il existe des interactions entre le PVP et la cyclodextrine.

Après avoir réalisé différentes analyses concernant la première étape de synthèse, ces nanoparticules ont été caractérisées.

II.2.4.3. Caractérisation des nanoparticules par MET

L'analyse MET a ensuite été réalisée sur tous les catalyseurs PVP K30/CD (8/2) Ru(0)NPs avant hydrogénation du furfural. A titre de comparaison, les résultats concernant les catalyseurs PVP K30 (8) Ru(0)NPs et PVP K30/RaMe- β -CD (8/6) Ru(0)NPs sont également présentés (Figure 22).

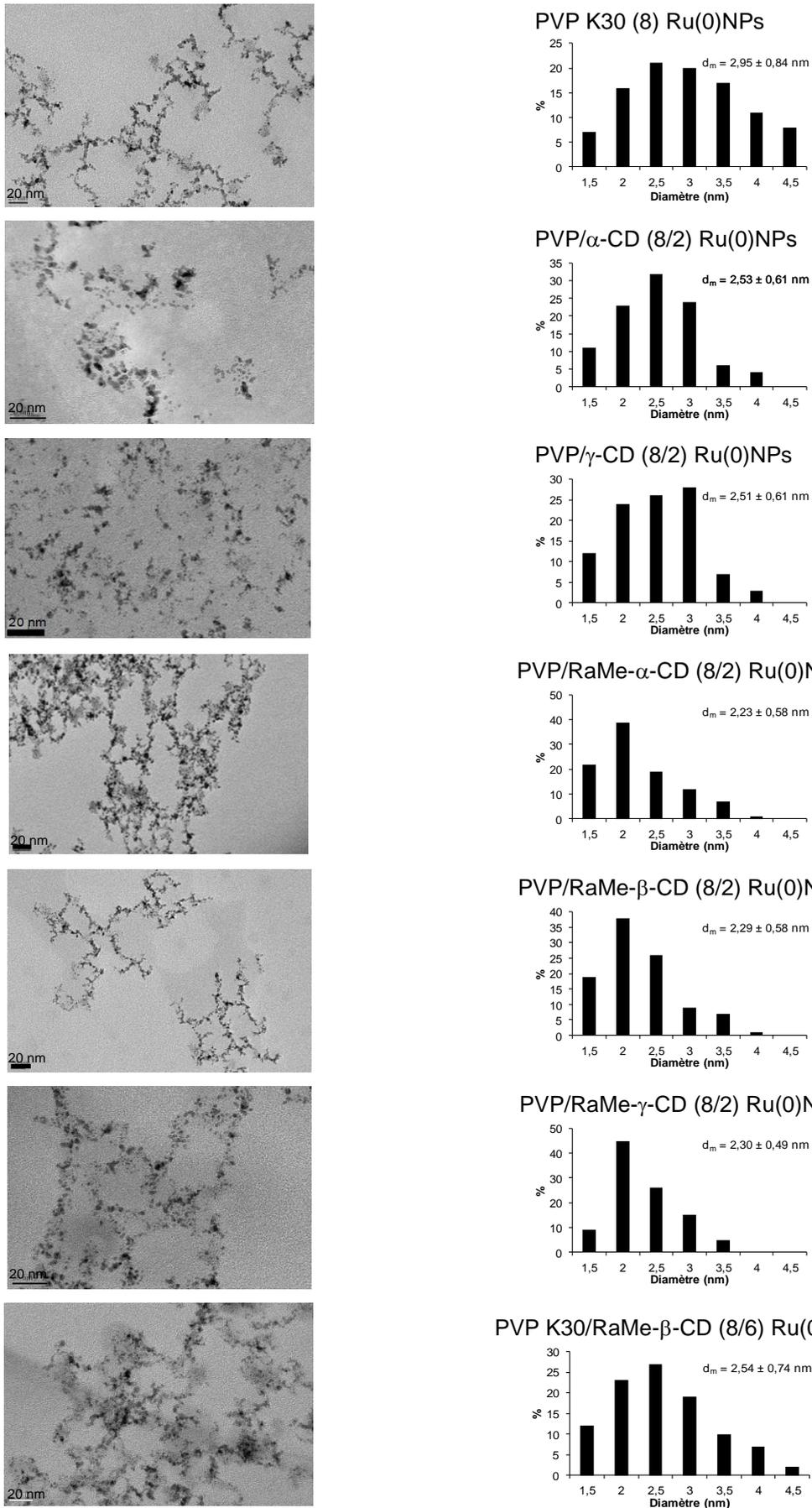


Figure 22. Image MET et distribution en taille des nanoparticules de ruthénium avant catalyse

Chapitre 2

Quel que soit le système étudié (PVP seul ou mélange PVP/CD), des superstructures sont observées par MET. Ces superstructures ne peuvent cependant pas être attribuées spécifiquement au PVP. En effet, elles sont certes observées en présence de nanoparticules de ruthénium stabilisées par le PVP seul mais, elles ont également été caractérisées dans des précédents travaux du laboratoire lors de la stabilisation de nanoparticules de ruthénium par des RaMe- β -CD seules.²

La taille moyenne des nanoparticules varie en fonction du catalyseur analysé. En effet, trois « gammes » de tailles de nanoparticules ont été observées. En présence de PVP seul, une taille de 2,95 nm est obtenue. Cette taille est de 2,50 nm lorsque les nanoparticules sont stabilisées par des mélanges PVP/CD natives (8/2) (α et γ -OH) et PVP/RaMe- β -CD (8/6) et de 2,30 nm pour une stabilisation par des mélanges PVP/RaMe-CD (8/2).

Une variation de la taille des nanoparticules est donc clairement observable. Une taille moyenne de nanoparticules plus grande et une distribution en taille plus large sont obtenues avec le PVP seul comparativement aux mélanges PVP/CD. En effet, dans tous les cas, les plus petites nanoparticules mesurent 1,5 nm. Cependant, une quantité beaucoup plus importante de nanoparticules de taille comprise entre 4 et 4,5 nm (environ 20%) est obtenue en présence du catalyseur stabilisé par le PVP (8) alors, que les catalyseurs stabilisés par le PVP/CD (8/2) ne contiennent pas de nanoparticules de 4,5 nm et très peu de nanoparticules de 4 nm.

Ces tailles de nanoparticules plus petites peuvent être expliquées par des interactions entre la cyclodextrine et le sel métallique. En effet, des interactions peuvent exister entre le cation du métal de transition, le contre anion et la cyclodextrine comme cela a pu être montré dans le cas du cuivre notamment.³⁷ Bien que ces interactions n'aient pas pu être vérifiées dans le cas du Ru³⁺, l'existence de celles-ci avant la réduction du sel métallique pourrait expliquer l'affinité entre le ruthénium et la cyclodextrine et, de ce fait, les diminutions de tailles observées en raison de la présence de la cyclodextrine à proximité du métal au moment de la réduction.

Les cyclodextrines jouent donc, dans ce cas, un rôle d'agent de contrôle de croissance des nanoparticules. L'effet le plus important en ce qui concerne la diminution de taille est observé en présence de 2 équivalents de cyclodextrines aléatoirement méthylées (RaMe-CD).

³⁷ L.X. Song, J. Yang, L. Bai, F.Y. Du, J. Chen, M. Wang, *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 1682.

Chapitre 2

Les tailles des nanoparticules de ruthénium peuvent donc être classées comme suit :
PVP/RaMe-CD (8/2) < PVP/RaMe-β-CD (8/6) ~ PVP/CD native (8/2) < PVP (8)

Une correspondance entre les résultats obtenus en termes d'activité catalytique lors de l'hydrogénation du furfural et du 3-(2-furyl)acroléine et ceux obtenus en MET a donc été observée. En effet, comme expliqué par Finke notamment³⁸ (Cf. Chapitre 1), pour une même quantité métallique de départ, des nanoparticules de plus petites tailles seront plus nombreuses et posséderont un pourcentage d'atomes de surface plus important. La plus grande quantité métallique de surface permettant ainsi d'obtenir des activités catalytiques plus élevées.

En revanche, les résultats obtenus lors de l'hydrogénation catalytique du 5-(hydroxyméthyl)furfural ne peuvent pas être uniquement expliqués par les différences de tailles des nanoparticules. En effet, le ratio PVP/RaMe-β-CD égal à 8/6 permet une meilleure activité catalytique que le ratio 8/2 malgré une taille de nanoparticules plus élevée (2,5 contre 2,3 nm). Il est cependant connu que pour certains substrats, des nanoparticules de tailles plus élevées peuvent permettre une augmentation d'activité catalytique.³⁹

Des interactions substrat/surface et/ou produit/surface peuvent influencer l'activité catalytique. La présence de quantités plus importantes de cyclodextrine pourrait permettre un meilleur recouvrement de la surface des nanoparticules et ainsi une approche différente du substrat à la surface des nanoparticules. L'hypothèse formulée est que le substrat approche la nanoparticule à la fois par ces fonctions alcool et aldéhyde en présence de faible quantité de cyclodextrines (2 éq.). Alors qu'un recouvrement plus important favoriserait plus l'approche du substrat par la fonction aldéhyde avec un optimum pour un ratio PVP/RaMe-β-CD (8/6). De plus, une désorption plus lente du produit formé (BHMF) et donc un équilibre plus lent du à un effet « pince » provoqué par la présence des deux groupements hydroxyles à la surface de la nanoparticule peut également être envisagée. Cette hypothèse pourrait ainsi expliquer une activité catalytique plus lente qu'en présence d'une quantité plus grande de cyclodextrine où, seule la partie aldéhyde de la molécule pourrait accéder à la nanoparticule et ainsi permettre un équilibre plus rapide et une activité plus importante.

Cette hypothèse est présentée sur le Schéma 47. Dans un souci de clarté, le PVP qui est toujours présent au même ratio dans ces exemples n'a pas été représenté.

³⁸ J.D. Aiken III, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A*, **1999**, 145, 1.

³⁹ O. Wilson, M. Knecht, J. Garcia-Martinez, R. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 4510.

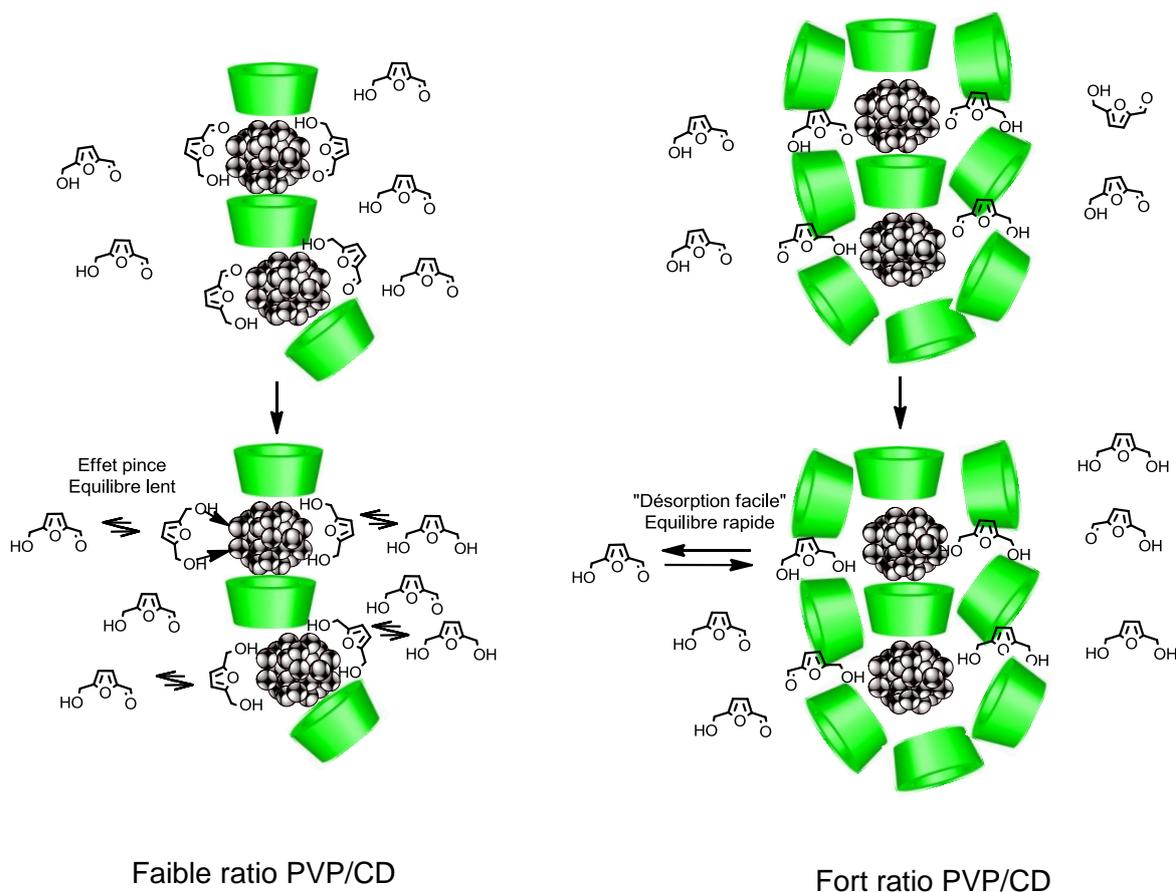


Schéma 47. Exemple d'approche du HMF en fonction de la quantité de cyclodextrines utilisées lors de la synthèse du catalyseur

Dans cette hypothèse, avec peu de cyclodextrine, une "désorption" plus lente du produit de réaction (BHMF) serait observée en raison de l'effet pince provoqué par les interactions entre les groupements hydroxyles et la surface des nanoparticules.

Le catalyseur PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs a également été analysé par MET après 3 cycles catalytiques (Figure 23).

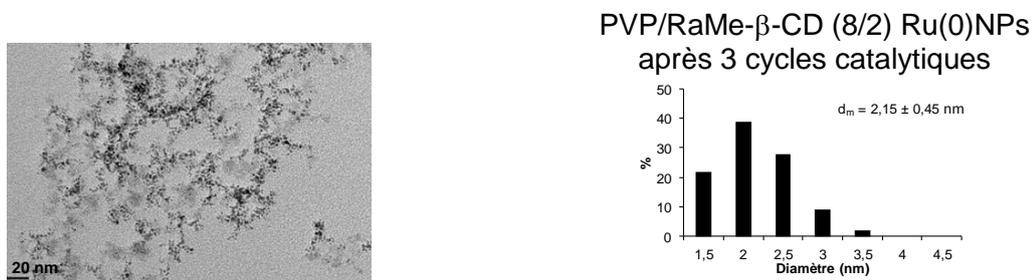


Figure 23. Image MET et distribution en taille d'un catalyseur PVP K30/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs après recyclage lors de l'hydrogénation du furfural

Chapitre 2

Des tailles de nanoparticules (2,2 nm) et des superstructures similaires à celles observées avant catalyse sont observées après les trois cycles catalytiques. Ces résultats confirment de ce fait la recyclabilité du système lors de l'hydrogénation catalytique du furfural.

Afin de mieux comprendre le rôle joué par la cyclodextrine au cours des différentes étapes de synthèse et de la catalyse, des études catalytiques complémentaires ont été réalisées.

II.2.4.4. Etude catalytique complémentaire

II.2.4.4.a. Ajout de cyclodextrine après synthèse des nanoparticules

Afin d'expliquer le rôle joué par la cyclodextrine dans la synthèse des nanoparticules, différents tests ont été réalisés avec ajout de CD après synthèse des nanoparticules de ruthénium en présence de PVP K30. En résumé, un catalyseur PVP K30 (8) Ru(0)NPs est synthétisé puis, la quantité souhaitée de cyclodextrine est ajoutée au milieu réactionnel (Schéma 48).

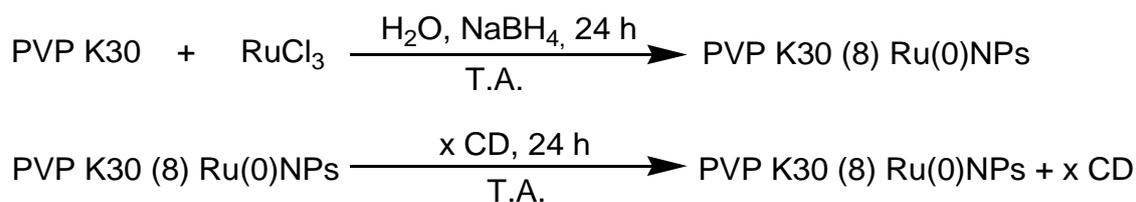


Schéma 48. Synthèse de nanoparticules PVP K30 Ru(0)NPs + x CD

L'ajout de cyclodextrine après la synthèse des nanoparticules n'entraîne pas la déstabilisation de ces dernières. Ces systèmes catalytiques ont donc pu être employés pour l'hydrogénation catalytique du furfural (Tableau 33).

Tableau 33. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules de ruthénium stabilisées par du PVP en présence de CD

Stabilisant	CD	Ratio CD / Ru	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	électivité THFA (%)
PVP K30 (8)	-	-	30	94	6
PVP K30 (8)	RaMe-β-CD	2	38	95	5
PVP K30 (8)	RaMe-β-CD	8	36	95	5
PVP K30 (8)	γ-CD	2	33	96	4

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Aucune variation de sélectivité n'est observée. En revanche, une légère augmentation de conversion est observée lorsque l'ajout de CD est réalisé après la synthèse

des nanoparticules de ruthénium, comparativement au catalyseur sans cyclodextrine (avec une conversion de 38% lors de l'ajout de 2 équivalents de RaMe- β -CD). Ces augmentations restent cependant plus faibles que celles observées lorsque la cyclodextrine est présente avant la réduction du sel métallique (53% par exemple dans le cas d'un ratio PVP/RaMe- β -CD égal à 8/2). Ces légères augmentations d'activité peuvent être dues notamment aux liaisons hydrogène formées avec le PVP permettant un réarrangement du PVP à la surface des nanoparticules et ainsi une variation de l'activité catalytique. Ces résultats peuvent donc traduire que la cyclodextrine joue un rôle important lors de l'étape de nucléation des nanoparticules de ruthénium.

II.2.4.4.b. Influence de la complexation de la cyclodextrine

Afin d'approfondir le rôle joué par la cyclodextrine pendant la synthèse et/ou la catalyse, une molécule pouvant complexer la cavité hydrophobe de la cyclodextrine en formant un complexe d'inclusion stable a été ajoutée au système PVP/CD. L'objectif est d'observer si la complexation de la cyclodextrine entraîne des modifications en termes de réactivité pour l'hydrogénation du furfural. En effet, une complexation de la cyclodextrine pourrait provoquer une diminution des interactions hydrophobes-hydrophobes entre la surface du métal et la cavité de la cyclodextrine et entraîner des variations de tailles ou de propriétés catalytiques des nanoparticules.

Pour cela, le 1-adamantanol (adam), composé insoluble dans l'eau et complexant avec la RaMe- β -CD a été utilisé. La constante d'association entre ces deux composés est très forte ($K_a > 100000 \text{ M}^{-1}$).²⁷ Le schéma d'inclusion est présenté ci-dessous.

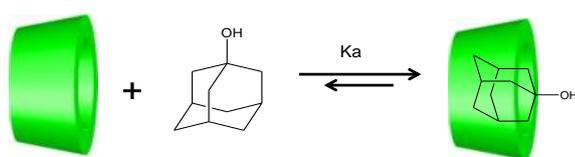


Schéma 49. Complexe d'inclusion du 1-adamantanol dans une cyclodextrine

Deux méthodes de préparation peuvent être envisagées (Schéma 50), avec l'ajout du 1-adamantanol (ratio Adam/CD égal à 0,5 ou 1) lors de la première étape de la synthèse des nanoparticules de ruthénium (Voie 1) ou après la synthèse de celles-ci (Voie 2).

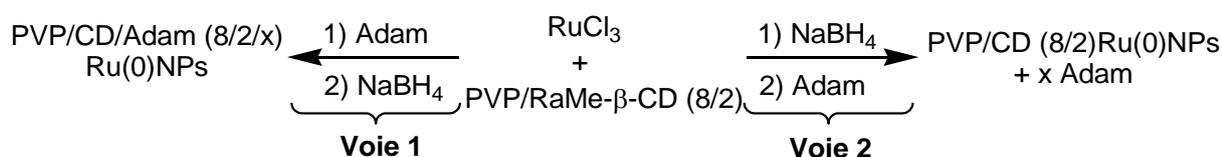


Schéma 50. Synthèse de nanoparticules de ruthénium en présence de 1-adamantanol ajouté durant (Voie 1) ou après synthèse (Voie 2)

Chapitre 2

L'inclusion de l'adamantanol dans la cavité de la cyclodextrine est visuellement confirmée par la disparition du solide qui, une fois complexé dans la cyclodextrine, devient soluble dans la phase aqueuse.

Ces suspensions colloïdales ont ensuite été utilisées pour l'hydrogénation catalytique du furfural (Tableau 34).

Tableau 34. Hydrogénation catalytique du furfural en présence de 1-adamantanol

Ratio PVP/CD/Adam	Moment d'ajout	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
8/2/0	-	53	90	10
8/2/1	Avant synthèse	49	91	9
8/2/2	Avant synthèse	36	92	8
8/2/2	Après synthèse	52	91	9

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; Catalyseur : PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

L'ajout d'adamantanol ne semble pas affecter la stabilité des catalyseurs. Toutefois, des comportements différents en catalyse sont mis en évidence, en fonction de la procédure d'ajout de l'adamantanol. La présence de 1-adamantanol ajouté après la synthèse des nanoparticules (Voie 2) n'influe pas sur l'activité catalytique. En effet, une conversion de 52% est obtenue contre 53% sans adamantanol. Il est donc possible d'en déduire que lorsque les nanoparticules sont synthétisées et que leurs tailles sont fixées, l'encombrement de la cavité n'influence pas la taille des nanoparticules. L'étape de formation (croissance) des nanoparticules est réalisée lors de l'ajout du NaBH₄, seuls les stabilisants présents à ce moment (PVP et CD) interviennent donc dans la stabilisation des nanoparticules. Au contraire, des diminutions d'activité sont observées lorsque l'adamantanol est présent lors de l'étape de nucléation. En effet, une légère diminution d'activité est observée pour un ratio Adamantanol/CD = 0,5 (49%), cette diminution est beaucoup plus importante pour un ratio égal à 1 (36%). Ce résultat tend à montrer que la cyclodextrine et dans ce cas, particulièrement sa cavité, influe sur la vitesse de réaction. Ces résultats couplés au fait que la RaMe- β -CD ne forme pas de complexe d'inclusion avec le furfural et qu'aucun effet n'est observé lorsque l'adamantanol est ajouté après synthèse démontre que les cyclodextrines jouent un rôle sur la taille des nanoparticules de ruthénium lorsqu'elles sont présentes durant la synthèse des nanoparticules. Cet effet est d'autant plus important que la cyclodextrine est partiellement méthylée et que le nombre d'unité glucopyranose est élevé.

La complexation de la cavité de la cyclodextrine peut entraîner une diminution des interactions hydrophobes-hydrophobes entre la cavité de la cyclodextrine et la surface métallique ce qui entraîne une augmentation de la taille des nanoparticules et ainsi une

Chapitre 2

diminution d'activité. Ce résultat semble donc confirmer le rôle d'agent de contrôle de croissance des nanoparticules que joue la cyclodextrine.

L'adamantanol mis en présence de PVP ou d'un mélange PVP/maltodextrine (équivalent non cyclique de la cyclodextrine (β -CD dans ce cas)) (Schéma 51) lors de l'étape de synthèse des nanoparticules (Voie 1) a ensuite été utilisé pour comparer les résultats obtenus aux précédents. Les quantités d'adamantanol sont les mêmes que celles utilisées en présence de cyclodextrine soit un ratio PVP/adamantanol égal à 8/2. Ces catalyseurs ont ensuite été testés pour l'hydrogénation du furfural (Tableau 35).

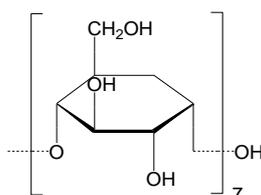


Schéma 51. Structure de la maltodextrine

Tableau 35. Hydrogénation catalytique du furfural en présence de 1-adamantanol

Ratio PVP/malto/Adam	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
8/0/0	30	94	6
8/0/2	28	95	5
8/2/0	24	95	5
8/2/2	23	94	6

Conditions : $Ru(0) = 3,8 \times 10^{-5}$ mol ; PVP : K30 ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H_2 ; 90 min ; H_2O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

La présence d'adamantanol lors de la synthèse des nanoparticules stabilisées par du PVP seul ne semble pas montrer d'effet significatif sur l'activité catalytique (28% contre 30). La présence de maltodextrine, quant-à-elle, semble jouer un rôle négatif dans la synthèse des nanoparticules ou dans le processus catalytique puisque les catalyseurs stabilisés par des mélanges PVP/maltodextrine montrent des conversions plus faibles que ceux stabilisés par du PVP seul. Cependant, dans les deux cas, l'ajout d'adamantanol avant synthèse des nanoparticules n'entraîne pas de variation d'activité lors de l'hydrogénation du furfural par rapport au catalyseur sans adamantanol. Ces résultats pourraient donc montrer que la cavité (structure rigide) de l'oligosaccharide entre en jeu, au moins en partie, dans les augmentations d'activité observées lors de l'hydrogénation catalytique du furfural et donc probablement dans la diminution de taille des nanoparticules observée en présence de mélange PVP/CD.

L'ensemble de ces résultats ont permis de caractériser ces nanoparticules de ruthénium.

II.2.5. Conclusion

Finalement, ces différents résultats ont permis de démontrer que la présence de PVP permet de désagréger les cyclodextrines en phase aqueuse, et que la cyclodextrine (probablement grâce, au moins, en partie aux interactions hydrophobes dues à sa cavité) joue le rôle d'agent de contrôle de taille des nanoparticules de ruthénium. Ces résultats peuvent être traduits par le schéma suivant.

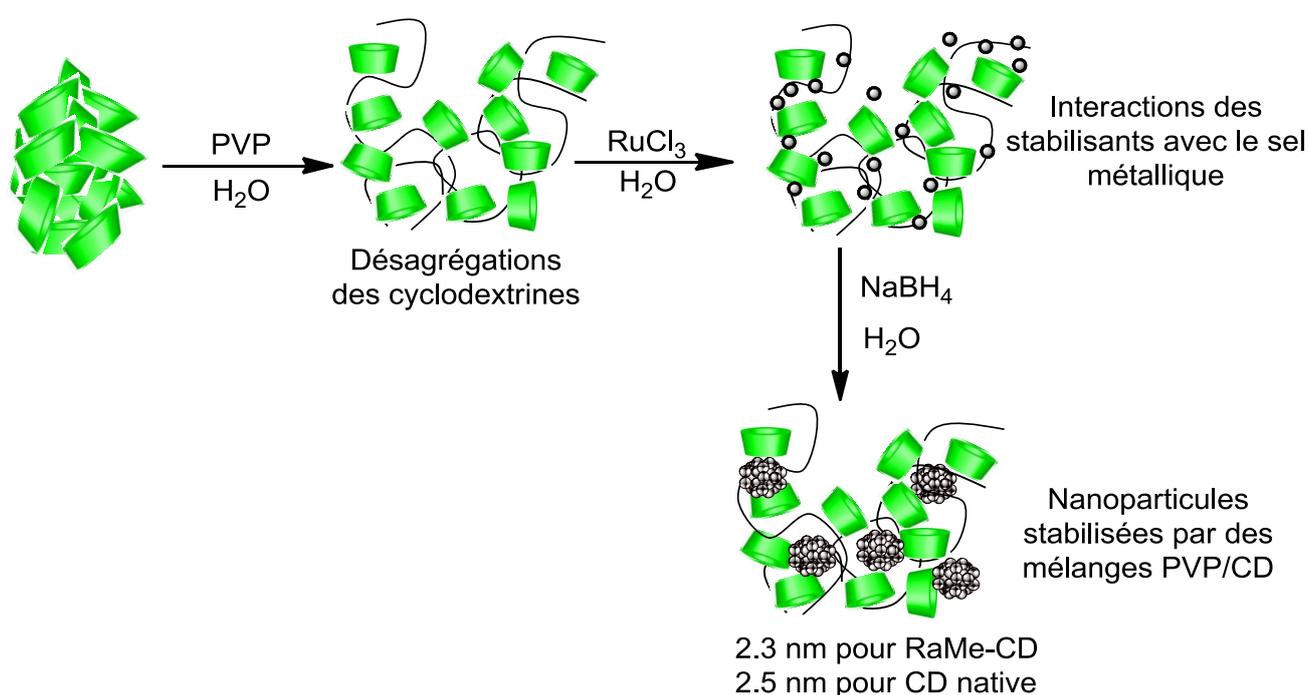


Schéma 52. Schéma réactionnel de la synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVP/CD

En résumé, la première étape permet de favoriser la formation de petites entités de cyclodextrines en phase aqueuse grâce aux liaisons hydrogène entre le PVP et les groupements hydroxyles de la cyclodextrine. Dans une seconde étape, le sel métallique est ajouté à la solution et le tout est ensuite réduit par le NaBH₄. Les nanoparticules sont ainsi stabilisées sur le long terme grâce au PVP et la cyclodextrine est utilisée comme additif jouant le rôle d'agent de nucléation et permettant d'obtenir des tailles de nanoparticules plus petites. Pour qu'elle soit efficace dans ce rôle, la cyclodextrine doit être introduite dès la première étape de synthèse des nanoparticules de ruthénium. Les différentes analyses ont d'ailleurs montré un effet particulièrement important des cyclodextrines aléatoirement

méthylées (RaMe- β -CD et RaMe- γ -CD) par rapport aux cyclodextrines natives avec des tailles de nanoparticules plus petites et également des activités catalytiques plus élevées.

Dans le but de vérifier si les résultats obtenus avec le PVP peuvent être étendus à d'autres polymères, l'utilisation d'un autre polymère hydrosoluble (alcool polyvinylique) (Schéma 53) a été considérée.

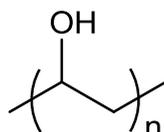


Schéma 53. Structure de l'alcool polyvinylique (PVA)

II.3. Extension à un autre polymère : l'alcool polyvinylique

Le PVA, comme le PVP est un des polymères hydrosolubles le plus couramment utilisé pour la stabilisation de nanoparticules métalliques en phase aqueuse.⁴⁰ Comme pour le PVP, nous avons vérifié que ce polymère ne formait pas de complexe d'inclusion par RMN (¹H et T-ROESY). Les systèmes PVP/CD et PVA/CD peuvent donc être considérés comme comparables puisqu'aucun phénomène d'inclusion n'est observé.

La synthèse des nanoparticules de ruthénium a dans un premier temps été réalisée dans les mêmes conditions que pour le PVP. Le PVA utilisé a été un PVA de masse moléculaire comprise entre 20000 et 30000 g.mol⁻¹ avec 88% d'hydrolyse.

Les ratios standards utilisés avec le PVP ont été conservés, les nanoparticules de ruthénium ont donc dans un premier temps été synthétisées en utilisant un ratio PVA/CD égal à 8/x. Les cyclodextrines qui ont été testées sont la β -CD, la γ -CD et la RaMe- β -CD. Le schéma de synthèse de ces nanoparticules est rappelé ci-dessous.

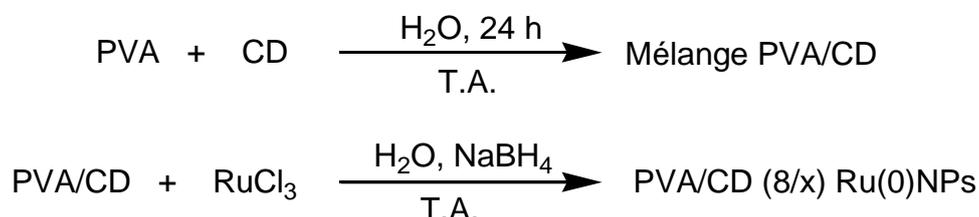


Schéma 54. Synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées en phase aqueuse par un mélange PVA/CD

⁴⁰ A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3757.

Chapitre 2

Ces nanoparticules sont stables durant plusieurs mois sous agitation et ont donc pu être testées pour l'hydrogénation catalytique du furfural dans les mêmes conditions de température et de pression que pour des mélanges PVP/CD (10 Bar de H₂ et 30°C). Les résultats catalytiques sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVA/CD

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
PVA (8) Ru(0)NPs	33	96	4
PVA/RaMe-β-CD (8/2) Ru(0)NPs	30	96	4
PVA/RaMe-β-CD (8/4) Ru(0)NPs	28	97	3
PVA/RaMe-β-CD (8/6) Ru(0)NPs	27	96	4
PVA/RaMe-β-CD (8/8) Ru(0)NPs	25	97	3
PVA/β-CD (8/2) Ru(0)NPs	31	96	4
PVA/γ-CD (8/2) Ru(0)NPs	29	98	2
PVA/γ-CD (8/4) Ru(0)NPs	28	96	4
PVA/γ-CD (8/6) Ru(0)NPs	27	96	4
PVA/γ-CD (8/8) Ru(0)NPs	25	97	3

Conditions : Ru(0) = 3,8x10⁻⁵ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

L'utilisation de cyclodextrine dans les catalyseurs PVA/CD (8/x) Ru(0)NPs n'apporte pas d'effet bénéfique que ce soit en termes de sélectivité ou d'activité catalytique du furfural comparativement au catalyseur PVA (8) Ru(0)NPs. En effet, en présence du catalyseur sans cyclodextrine, la conversion obtenue est de 33% après 90 minutes de réaction. Lors de l'ajout de cyclodextrine, aucune augmentation n'est observée avec des conversions qui varient entre 25 et 31% en fonction du ratio et de la cyclodextrine utilisée. Cependant, la quantité minimale de polymère nécessaire pour stabiliser les nanoparticules de ruthénium n'a pas été optimisée. Comme indiqué précédemment avec le PVP (cf. II.2.2.5.), une quantité de polymère trop importante peut diminuer l'activité catalytique en raison, par exemple, d'un encombrement stérique trop important des nanoparticules qui empêcherait l'accès de la cyclodextrine à la surface de celles-ci. Dans ce cas, la cyclodextrine ne joue alors plus le rôle de stabilisant des nanoparticules mais est simplement un composé présent en solution, qui n'influe quasiment pas sur l'activité catalytique. Afin de vérifier cette hypothèse, une optimisation de la quantité de PVA nécessaire pour stabiliser les nanoparticules de ruthénium a été réalisée.

II.3.1. Optimisation des quantités de stabilisant

La quantité de PVA servant à stabiliser les nanoparticules de ruthénium a été progressivement diminuée. Les nanoparticules ont ensuite été testées pour l'hydrogénation catalytique du furfural afin de vérifier la stabilité de ceux-ci après 90 minutes de réaction (Tableau 37).

Tableau 37. Stabilité des nanoparticules de ruthénium en fonction du ratio PVA/Ru

Ratio molaire PVA/Ru	Stabilité des nanoparticules après catalyse	Conversion (%)
8	Oui	33
6	Oui	33
4	Oui	30
2	Oui	28
1	Oui	28
0,5	Non (Agrégation)	/

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Une quantité minimum de 1 équivalent de PVA (unité monomérique) est nécessaire pour stabiliser les nanoparticules de ruthénium avant et après catalyse. Les conversions varient peu lors de la diminution de la quantité de PVA (de 33% pour 8 éq. à 28% pour 1 éq.) L'hydrogénation catalytique du furfural a donc été réalisée avec des catalyseurs stabilisés par différents mélanges PVA/CD avec des ratios compris entre 1/1 et 1/6 (Tableau 38).

Tableau 38. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges PVA/CD (1/x)

Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
PVA (1) Ru(0)NPs	28	96	4
PVA/RaMe-β-CD (1/1) Ru(0)NPs	30	97	3
PVA/RaMe-β-CD (1/2) Ru(0)NPs	32	96	4
PVA/RaMe-β-CD (1/4) Ru(0)NPs	30	96	4
PVA/RaMe-β-CD (1/6) Ru(0)NPs	27	97	3
PVA/β-CD (1/1) Ru(0)NPs	34	95	5
PVA/β-CD (1/2) Ru(0)NPs	31	96	4
PVA/γ-CD (1/1) Ru(0)NPs	32	96	4
PVA/γ-CD (1/2) Ru(0)NPs	33	97	3
PVA/γ-CD (1/4) Ru(0)NPs	31	96	4
PVA/γ-CD (1/6) Ru(0)NPs	27	96	4

Conditions : Ru(0) = $3,8 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 750 rpm.

Chapitre 2

Comme précédemment dans des mélanges 8/x, l'ajout de cyclodextrines dans un mélange PVA/CD (1/x) n'a pas permis d'observer d'amélioration en termes de sélectivité ou d'activité catalytique. Contrairement aux résultats obtenus en présence de PVP, la présence de CD n'apporte donc pas d'effet bénéfique au catalyseur préparé en présence de PVA. Ces résultats peuvent être expliqués par une interaction plus forte entre le PVA et les nanoparticules qu'entre le PVP et les nanoparticules. Ils sont justifiés par un ratio molaire minimum plus faible avec le PVA (1 éq.) pour stabiliser les nanoparticules (contre 8 éq. pour le PVP). La cinétique de nucléation entre le PVA et les nanoparticules est donc probablement plus rapide qu'entre les cyclodextrines et les nanoparticules. En présence de mélange PVA/CD, c'est donc probablement uniquement le PVA qui impose la taille des nanoparticules de ruthénium.

Des analyses DLS ont été réalisées, comme pour les mélanges PVP/CD (Figure 24).

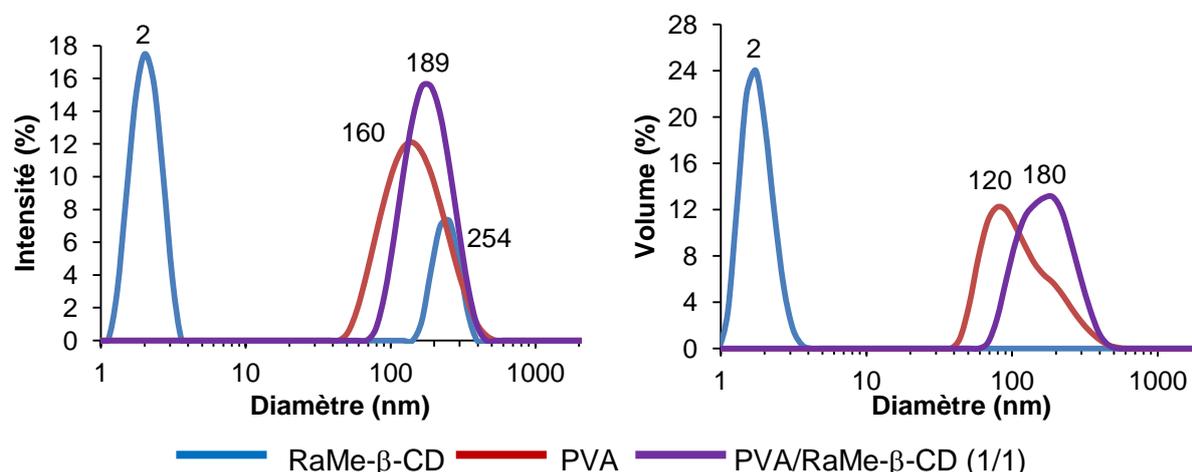


Figure 24. Distribution en taille obtenue par mesures DLS de solutions aqueuses de RaMe-β-CD (50 mM), de PVA (50 mM) et de mélanges PVA/RaMe-β-CD (50/50 mM)

Contrairement à ce qui avait été observé avec des mélanges PVP/RaMe-β-CD, aucune petite entité de cyclodextrine n'est observée en présence de mélange PVA/RaMe-β-CD (diamètre de l'ordre de 180 nm).

Différentes hypothèses peuvent donc expliquer les différences observées entre les parties PVP et PVA. En effet, les augmentations d'activité observées en présence de PVP/CD peuvent être expliquées par la présence de petites entités de cyclodextrine (2-3 nm) dans ces mélanges qui interagissent très rapidement avec le sel métallique, entités qui ne sont pas observées en présence de PVA. Mais également, par des interactions plus faibles entre le PVP et les nanoparticules de ruthénium qu'entre ces nanoparticules et le PVA. Ces

interactions plus faibles permettant l'intervention de la cyclodextrine dans la stabilisation des nanoparticules et donc un contrôle de taille des nanoparticules grâce à ces cyclodextrines.

On peut donc considérer qu'en présence de PVA, les nanoparticules de ruthénium sont stabilisées uniquement par ce polymère, que la cyclodextrine soit présente dans le milieu ou non. Alors qu'en présence de mélange PVP/CD, ces deux composés interviennent dans la stabilisation des nanoparticules avec un contrôle de leurs tailles grâce à la cyclodextrine.

III) Conclusion

Durant ce chapitre, nous nous sommes attachés à montrer l'intérêt des cyclodextrines (principalement natives et méthylées) comme additifs sur des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des polymères hydrosolubles pour l'hydrogénation de différents composés issus de la biomasse. En effet, l'utilisation de nanoparticules stabilisées par des cyclodextrines seules n'est pas suffisante pour l'hydrogénation de ce type de composé contrairement à la stabilisation par le PVP (K30 ou K90). Les différents tests catalytiques ont été réalisés et ont montré un effet bénéfique de l'activité catalytique lors de l'utilisation de cyclodextrines natives (β -CD et γ -CD) et aléatoirement méthylées (RaMe- α -CD et surtout, RaMe- β -CD et RaMe- γ -CD).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des mélanges PVP/RaMe- γ -CD (8/2) et PVP/RaMe- β -CD (8/2) lors de l'hydrogénation du furfural et du 3-(2-furyl)acroléine et avec un mélange PVP/RaMe- β -CD (8/6) lors de l'hydrogénation du HMF. Les différentes caractérisations ont permis de démontrer des interactions entre le PVP et la cyclodextrine par liaisons hydrogène permettant la formation de petites entités de cyclodextrine (2-3 nm) en phase aqueuse. En revanche, aucun complexe d'inclusion n'est observé. Les analyses MET ont ensuite permis d'expliquer les effets bénéfiques observés en catalyse. En effet, pour des ratios 8/2, la présence de cyclodextrine permet d'obtenir des nanoparticules de ruthénium plus petites qu'avec le PVP seul (2,3 nm pour les RaMe-CD, 2,5 nm pour les CD natives et 2,9 nm pour le PVP seul). Une taille moyenne de nanoparticules plus petite permet généralement un plus grand nombre d'atomes de surface et donc une activité catalytique plus importante. De plus, le système catalytique peut être recyclé durant trois cycles catalytiques successifs sans perte d'activité ni variation de la taille des nanoparticules. L'extension à un autre polymère hydrosoluble (PVA) n'a cependant pas permis de confirmer les résultats obtenus avec le PVP. En effet, aucun effet de la cyclodextrine n'a été observé dans ce cas. Les différents tests réalisés ont permis de montrer des interactions plus

Chapitre 2

importantes entre le PVA et le métal qu'entre le PVP et le métal qui peuvent expliquer que la cyclodextrine ne joue pas un rôle important lors de l'utilisation de nanoparticules de ruthénium stabilisés par des mélanges PVA/CD.

Après avoir utilisé des mélanges Polymère/CD, l'utilisation de polymères de cyclodextrines en trois dimensions comme stabilisant des nanoparticules métalliques, dans lesquels la cyclodextrine sera une molécule fonctionnelle a ensuite été envisagée. Le but étant d'observer si les effets bénéfiques observés dans des mélanges PVP/CD peuvent être confirmés avec des polymères de cyclodextrine en trois dimensions dans lesquels la cyclodextrine est greffée par liaison ester à l'acide citrique et où elle joue le rôle de molécule fonctionnelle permettant la réticulation du polymère dans les trois dimensions.

Chapitre 3

Synthèse et caractérisation de nanoparticules
de ruthénium stabilisées par des copolymères en
trois dimensions poly(acide citrique)-cyclodextrine

Le chapitre précédent a montré l'intérêt de la cyclodextrine lors de la synthèse de nanoparticules de ruthénium lorsqu'elle est ajoutée de manière contrôlée au sein de mélange PVP/CD. Particulièrement grâce à des diminutions de la taille moyenne des nanoparticules qui entraînent un effet bénéfique sur l'hydrogénation de composés issus de la biomasse. Dans ces mélanges, la cyclodextrine interagirait plus rapidement avec le sel métallique et permet de contrôler plus efficacement la croissance des nanoparticules, le PVP permettant lui de conserver la stabilité des systèmes catalytiques sur le long terme. Dans ce contexte, l'utilisation de polymères dans lequel la cyclodextrine est liée de manière covalente à la structure polymère a été envisagée afin de comparer l'affinité de ces stabilisants à ceux précédemment étudiés. Parmi les différentes structures de polymères de cyclodextrines existantes, le choix s'est porté sur des polymères en trois dimensions où les cyclodextrines jouent le rôle de molécules fonctionnelles permettant une orientation de l'agent réticulant dans les trois dimensions. Les polymères ont été préparés à partir de différentes cyclodextrines qui seront couplées à un poly(acide carboxylique). Nous étudierons ensuite la synthèse de nanoparticules de ruthénium puis l'application en hydrogénation catalytique en phase aqueuse de différents substrats biosourcés.

1) Synthèse et caractérisation des polymères

L'équipe des Professeurs Martel et Morcellet a synthétisé des polymères de cyclodextrines pour la première fois en 1990. Il s'agissait de polyamino- β -cyclodextrine.¹ Depuis, l'épichlorhydrine² ou différents poly(acides carboxyliques) (acide polyacrilique, acide-1,2,3,4-butane-tétracarboxylique, acide citrique (CTR))³ ont été utilisés comme composés de départ de ces polymères de cyclodextrines. Ces polymères ont trouvé des applications dans le domaine des bio-textiles et notamment pour les textiles utilisés en médecine (pansements, prothèses vasculaires,...).⁴ La présence de cyclodextrines fixées sur ces textiles permet un relargage progressif de médicament et ainsi une diminution des risques d'infection postopératoire.

Durant cette thèse, nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de polymères préparés à partir d'acide citrique par l'équipe de Professeur Martel. Ces polymères en trois

¹ B. Martel, M. Delporte, Y. Lekchiri, J. Morcellet, M. Morcellet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **1990**, 99, 875.

² G. Crini, S. Bertini, G. Torri, A. Naggo, D. Sforzini, C. Vecchi, L. Janus, Y. Lekchiri, M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, 68, 1973.

³ B. Martel, D. Ruffin, M. Weltrowski, Y. Lekchiri, M. Morcellet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2005**, 97, 433.

⁴ N. Blanchemain, Y. Karrout, N. TaBary, M. Bria, C. Neut, H.F. Hildebrand, J. Siepmann, B. Martel, *Carbohydr. Polym.*, **2012**, 90, 1695.

dimensions seront notés PolyCTR-X (avec X représentant la cyclodextrine ou la maltodextrine). La synthèse et la caractérisation du polymère puis des nanoparticules seront étudiées avant la réalisation des différents tests catalytiques.

1.1. Synthèse des matrices polymères 3D : PolyCTR-X

L'équipe du Pr. Martel a préparé ces polymères à partir d'une solution aqueuse contenant l'hypophosphite de sodium, la cyclodextrine et l'acide citrique et préparée avec un ratio massique $\text{NaH}_2\text{PO}_2/\text{X}/\text{CTR}$ égal à 3/10/10. La solution est ensuite concentrée puis le solide est mis en suspension dans l'eau et agité à 140°C sous pression réduite (Cf. Partie expérimentale). En fonction du degré de réticulation du polymère, une partie de celui-ci est soluble dans l'eau et une autre insoluble.³ C'est la partie soluble des polymères qui sera utilisée pour la synthèse des nanoparticules métalliques en phase aqueuse.

Un schéma réactionnel de la synthèse de ces polymères est donné ci-dessous (Schéma 55).

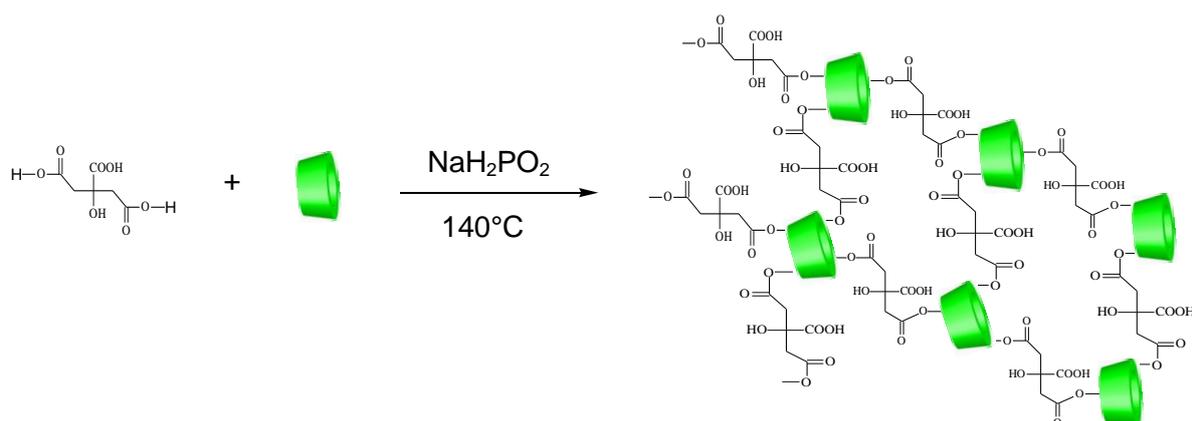


Schéma 55. Schéma de la synthèse du PolyCTR-CD

La cyclodextrine présente sur ce schéma peut être remplacée par de la maltodextrine, qui est un analogue non cyclique de la cyclodextrine. La préparation de ce polymère référence est réalisée dans les mêmes conditions et son emploi permettra de mettre en évidence l'influence éventuelle de la cavité.

Ces polymères, une fois synthétisés ont été caractérisés à l'aide de différentes analyses physico-chimiques.

1.2. Caractérisation des polymères PolyCTR-X

Différentes analyses ont permis de déterminer les pourcentages massiques respectifs d'acide citrique et de cyclodextrine (ou maltodextrine) (RMN ^1H) ainsi que le taux d'acide carboxylique présent dans le polymère (dosage acido-basique).

1.2.1. Détermination des pourcentages massiques par analyse RMN

L'analyse RMN ^1H des polymères synthétisés a été réalisée (exemple du PolyCTR- β -CD sur la Figure 25).

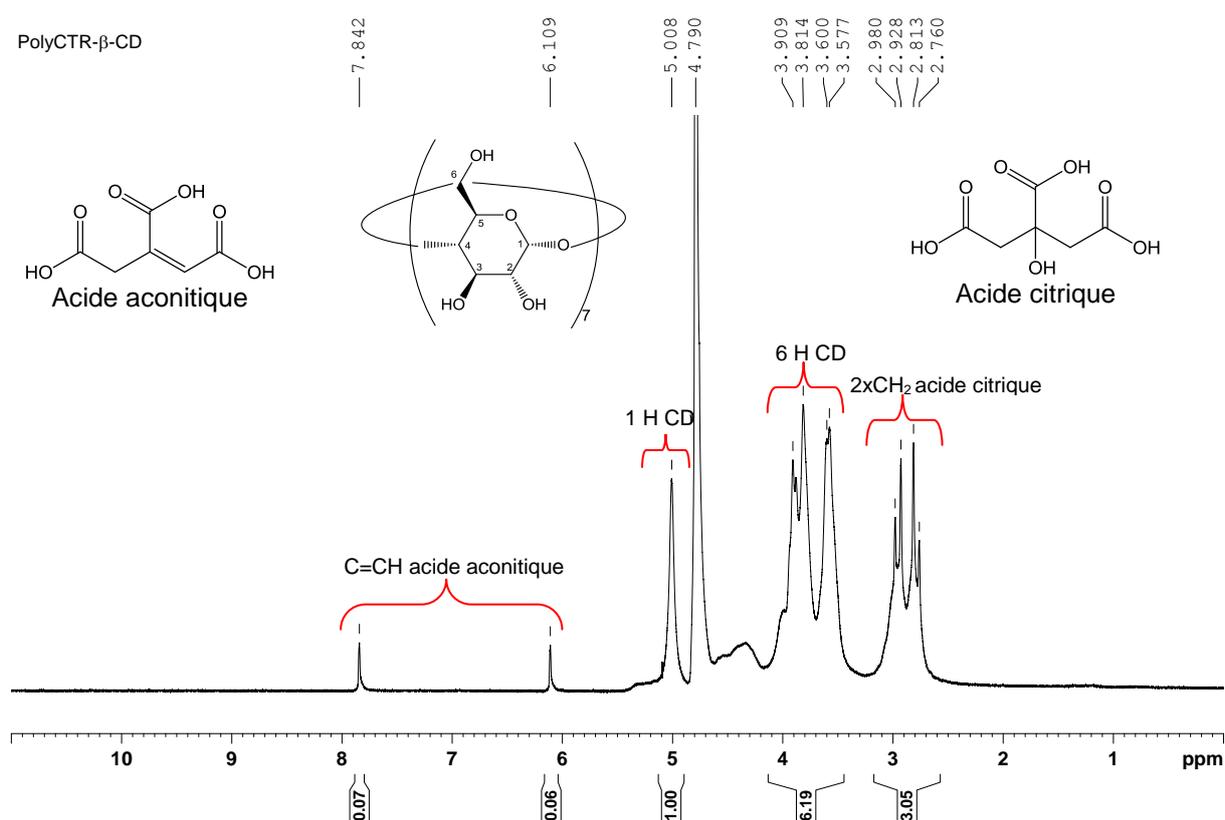


Figure 25. Spectre RMN ^1H (20°C ; 300,13 MHz ; D_2O) du PolyCTR- β -CD

Cette analyse a permis de démontrer la présence d'unités acide aconitique au sein de la structure polymère. L'acide aconitique présent est formé lors de la synthèse du polymère et provient de la déshydratation de l'acide citrique lors du chauffage à 140°C. Ce composé est clairement observé grâce aux deux singulets représentatifs des atomes d'hydrogène (cis ou trans) portés sur la double liaison C=C. Les pourcentages massiques de chacun des composés présents peuvent être obtenus grâce à l'intégration des différents massifs observés. Le détail de la méthode de calcul utilisée est présenté dans la partie expérimentale. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 39.

Chapitre 3

Tableau 39. Pourcentages massiques des différents composés présents dans les polymères PolyCTR-X

Polymère	% massique acide citrique	% massique acide aconitique	% massique X
PolyCTR-maltodextrine	40	0	60
PolyCTR- β -CD	44	7	49
PolyCTR- γ -CD	48	1	51
PolyCTR-HP- β -CD	45	2	53

L'analyse RMN a donc permis de déterminer que les polymères obtenus comportent environ 50% en masse de cyclodextrine pour un ratio massique initial CTR/CD égal à 1. Les 50% restant correspondent à des unités acide citrique et acide aconitique. En ce qui concerne le polymère de maltodextrine (en considérant qu'elle correspond à l'équivalent non cyclique de la β -CD), le pourcentage massique de maltodextrine dans le polymère est estimé à 60%. En complément de ces analyses, des DOSY ont également été réalisées et ont permis de démontrer que les polymères utilisés sont purs et ne présentent plus ni cyclodextrine ni acide citrique libre.

1.2.2. Détermination de la quantité d'acide présent sur le PolyCTR-X par dosage acido-basique

Un dosage acido-basique du polymère dans une solution aqueuse de NaCl par une solution de NaOH (cf. Partie expérimentale) permet de déterminer la quantité d'acide carboxylique présent dans le polymère. Les quantités présentes dans chacun des polymères utilisés sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 40. Quantité d'acide carboxylique présente dans les polymères PolyCTR-X

Polymère	Quantité de fonction carboxylique (mmol.g ⁻¹)
PolyCTR-maltodextrine	3,05
PolyCTR- β -CD	4,05
PolyCTR- γ -CD	3,60
PolyCTR-HP- β -CD	3,05

Cette méthode a permis de déterminer que les quantités d'acide carboxylique présent dans cette famille de polymère varient en fonction de la nature de l'oligosaccharide utilisé. Ces valeurs sont comprises entre 3,05 et 4,05 mmol.g⁻¹. A noter que les valeurs établies par ces analyses ont été obtenues sur différents lots de polymère, ce qui démontre la reproductibilité de la synthèse des polymères. Comme indiqué dans les chapitres précédents, les polymères et les cyclodextrines sont connus comme étant de bons stabilisants stériques de nanoparticules alors que les groupements carboxylates sont de

bons stabilisants électrostatiques. L'utilisation de ce type de polymère, où les cyclodextrines jouent le rôle de molécules fonctionnelles permettant une réticulation du polymère dans les trois dimensions et, où les groupements carboxylates peuvent interagir avec le sel métallique s'est donc avérée être une approche intéressante pour stabiliser des nanoparticules.

II) Synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par des polymères PolyCTR-X

Ces polymères ont donc été utilisés pour la stabilisation de nanoparticules de ruthénium. Comme précédemment, la réduction des nanoparticules sera effectuée à l'aide d'un réducteur chimique, le borohydrure de sodium. Les groupements carboxylates contrairement aux groupements acides carboxyliques sont connus pour être de bons agents stabilisants de nanoparticules.^{5,6} De plus, l'ajout de borohydrure de sodium sur la forme acide du polymère provoquerait un contrôle difficile du ratio carboxylates/carboxyliques au moment de la réduction. Dans le but d'éviter ces réactions simultanées, une déprotonation préalable des fonctions acides carboxyliques a donc été envisagée afin de stabiliser les nanoparticules grâce à l'encombrement stérique mais également grâce à l'effet électrostatique engendré par la présence des groupements carboxylates.

II.1. Synthèse et stabilité des nanoparticules de ruthénium à partir du RuCl₃

Lors de la synthèse des nanoparticules de ruthénium, l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) est ajouté à une solution aqueuse contenant le polymère (ratio molaire COOH/NaHCO₃ égal à 1 et pH après déprotonation égal à 6,1). Le dosage acido-basique du polymère nous ayant permis de déterminer le pKa moyen (pKa = pH à la demi-équivalence = 4,1), il est possible de déterminer un ratio approximatif des fonctions COO⁻/COOH à l'aide de l'équation :

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log (\text{RCOO}^-/\text{RCOOH})$$

A l'issue de cette première étape de synthèse, le ratio COO⁻/COOH est égal à 100. Les nanoparticules sont ensuite préparées par réduction du sel métallique par un excès de borohydrure de sodium (Schéma 56). Le détail de la procédure est décrit dans la partie expérimentale.

⁵ K. Yoosaf, B.I. Ipe, C.H. Suresh, K.G. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 12839.

⁶ N. Yan, Y. Yuan, P. Dyson, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2529.

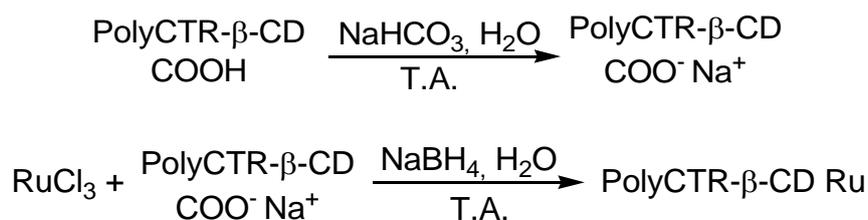


Schéma 56. Réduction du sel de ruthénium en présence de PolyCTR-β-CD sous forme carboxylate

L'influence de la quantité de borohydrure de sodium sur la réduction du sel de ruthénium a ensuite été évaluée, pour une masse de polymère fixée arbitrairement à 100 mg. Cette masse correspond à un ratio molaire COO/Ru égal à 10,1 où COO correspond au nombre de mole de fonction carboxyles totales (COO⁻ + COOH). Ces catalyseurs ainsi obtenus ont été placés sous 10 Bar de H₂ à 30°C durant 30 minutes afin d'évaluer leur stabilité et leur état de réduction sous pression d'hydrogène (Tableau 41).

Tableau 41. Influence du ratio NaBH₄/Ru sur la réduction du sel de ruthénium

Ratio NaBH ₄ /Ru	Coloration observée	Réduction observée par UV	Stabilité après 30 min sous 10 Bar de H ₂
0	Brune	Non réduit	
10	Beige	Non réduit	Stable et non réduit
20	Beige	Non réduit	
30	Verte noire	Non réduit	Instable
35	Noire	Non réduit	Instable
40	Noire	Réduit	Instable

Conditions : Ru(0) = 4,0x10⁻⁵ mol ; H₂O : 12 mL ; 30°C ; agitation : 1400 rpm.

Ces résultats ont donc clairement démontré que la synthèse de nanoparticules de ruthénium (0) stabilisées par 100 mg de PolyCTR-β-CD à partir du chlorure de ruthénium (III) en utilisant comme agent réducteur le borohydrure de sodium pour l'hydrogénation catalytique de différents composés biosourcés sous 10 Bar de H₂ n'est pas possible. En effet, une quantité minimale de 40 équivalents de NaBH₄ est nécessaire pour réduire le sel métallique mais les nanoparticules ainsi obtenues s'agrègent rapidement sous pression de dihydrogène. La modification de la quantité de stabilisant ne semblant pas être le paramètre clé pour stabiliser les nanoparticules, l'utilisation d'un autre sel de ruthénium (III) a donc été envisagée : le ruthénium nitrosyle nitrate Ru(NO)(NO₃)₃. Sel métallique pour lequel des différences de réactivité vis-à-vis du borohydrure de sodium ainsi que des variations de taille des nanoparticules ont été observées dans la littérature comparativement au RuCl₃.^{7,8}

⁷ C. Crisafulli, S. Scirè, M. Salantri, R. Zito, S. Calamia, *Int. J. Hydrogen. Energy*, **2011**, 36, 3817.

⁸ C. Crisafulli, S. Scirè, R. Zito, C. Bongiorno, *Catal. Lett.*, **2012**, 142, 882.

II.2. Synthèse et stabilité des nanoparticules de ruthénium à partir du Ru(NO)(NO₃)₃

II.2.1. Synthèse

La méthode de synthèse présentée précédemment (Schéma 57) a été conservée en modifiant le sel de ruthénium (Cf. Partie expérimentale). La β-CD est la cyclodextrine de référence pour la synthèse des systèmes catalytiques.

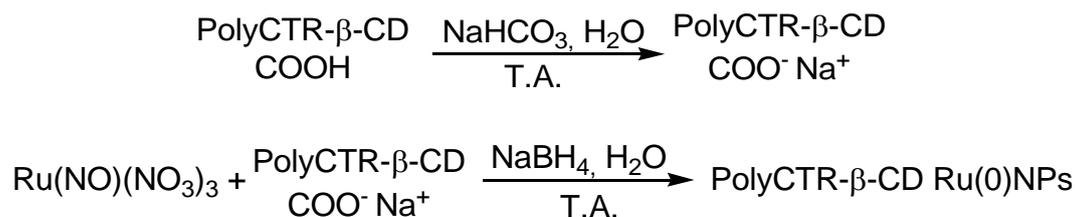


Schéma 57. Synthèse des nanoparticules de ruthénium à partir du Ru(NO)(NO₃)₃

II.2.2. Stabilité

La stabilité du système PolyCTR-β-CD Ru a été évaluée sous différentes conditions (ratio NaBH₄/Ru et masse de polymère variables) (Tableau 42).

Tableau 42. Stabilité des nanoparticules de ruthénium en fonction de la masse de PolyCTR-β-CD

Ratio NaBH ₄ /Ru	Masse (mg)	Ratio molaire COO/Ru	Ratio molaire β-CD/Ru	Stabilité après 30 minutes sous 10 Bar de H ₂
10	100	10,1	1,1	Stable
20	100	10,1	1,1	Instable
10	50	5,1	0,6	Instable
10	200	20,2	2,2	Stable

Conditions : Ru(0) = 4,0x10⁻⁵ mol ; 30°C ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

En raison de l'absence de bande caractéristique du Ru(NO)(NO₃)₃ dans les longueurs d'onde correspondant à l'Ultraviolet, aucune analyse de la réduction du sel métallique n'a pu être réalisée par spectroscopie UV. Une réduction visuelle est cependant constatée en présence de 10 équivalents molaires de NaBH₄. De plus, nous avons constaté que, pour une masse de polymère supérieure ou égale à 100 mg, les nanoparticules sont toujours stables après 30 minutes sous 10 Bar de H₂ montrant ainsi que le précurseur Ru(NO)(NO₃)₃ est ici plus adapté que le RuCl₃ pour la stabilisation des nanoparticules de ruthénium par le PolyCTR-β-CD.

II.2.3. Effet de la base

Comme indiqué précédemment, ces systèmes catalytiques ont été préparés en présence d'hydrogencarbonate de sodium. Une analyse a été réalisée sur le catalyseur référence (100 mg de PolyCTR- β -CD et 10 éq. de NaBH_4) afin d'observer l'influence du NaHCO_3 . Les résultats en termes de pH, de ratio molaire COO^-/COOH (pour le calcul Cf. II.1.) et de stabilité sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 43. Influence du NaHCO_3 sur le pH et la stabilité des nanoparticules

NaHCO_3	pH polymère	pH polymère + NaHCO_3	pH Ru + polymère	pH final	Stabilité
	Ratio COO^-/COOH	Ratio COO^-/COOH	Ratio COO^-/COOH	Ratio COO^-/COOH	
Avec	2,9	6,1	6,0	8,1	Oui
	0,0625	100	80	10000	
Sans	2,9	/	2,8	5,9	Non
	0,0625	/	0,04	63	

Conditions : $\text{Ru}(0) = 4,0 \times 10^{-5}$ mol ; 30°C ; H_2O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Ces résultats ont clairement démontré que la présence de NaHCO_3 permettant d'obtenir une quantité importante de fonction COO^- est nécessaire pour stabiliser les nanoparticules de ruthénium. En effet, en présence de NaHCO_3 , le ratio COO^-/COOH est de 80 juste avant réduction et de 10000 après ajout du NaBH_4 alors qu'il n'est respectivement que de 0,04 et 63 sans NaHCO_3 .

Ces résultats montrent donc l'importance de préstabiliser le sel métallique avant réduction grâce aux fonctions carboxylates présentes au sein de la matrice polymère. Au bilan, en présence de NaHCO_3 , une masse de 100 mg est suffisante pour obtenir des nanoparticules de ruthénium stables avec 10 éq. de NaBH_4 . Ces catalyseurs préparés avec les cyclodextrines (β -CD, γ -CD et HP- β -CD) ont ensuite été caractérisés.

III) Caractérisation des catalyseurs PolyCTR-X $\text{Ru}(0)$ NPs

Différentes analyses physico-chimiques ont permis de caractériser les systèmes catalytiques préparés avec 100 mg de polymère, un ratio $\text{NaHCO}_3/\text{COOH}$ égal à 1 et 10 équivalents de NaBH_4 par rapport au ruthénium.

Dans un premier temps, des analyses RMN ont permis de vérifier la stabilité du polymère lors de la préparation du catalyseur. Des mesures de potentiel Zêta, des analyses DLS et MET ont également été réalisées.

III.1. Analyses RMN ^1H

Les analyses RMN ^1H ont été réalisées dans D_2O sur différents mélanges correspondant à chaque étape de la synthèse des nanoparticules de ruthénium (Figure 26).

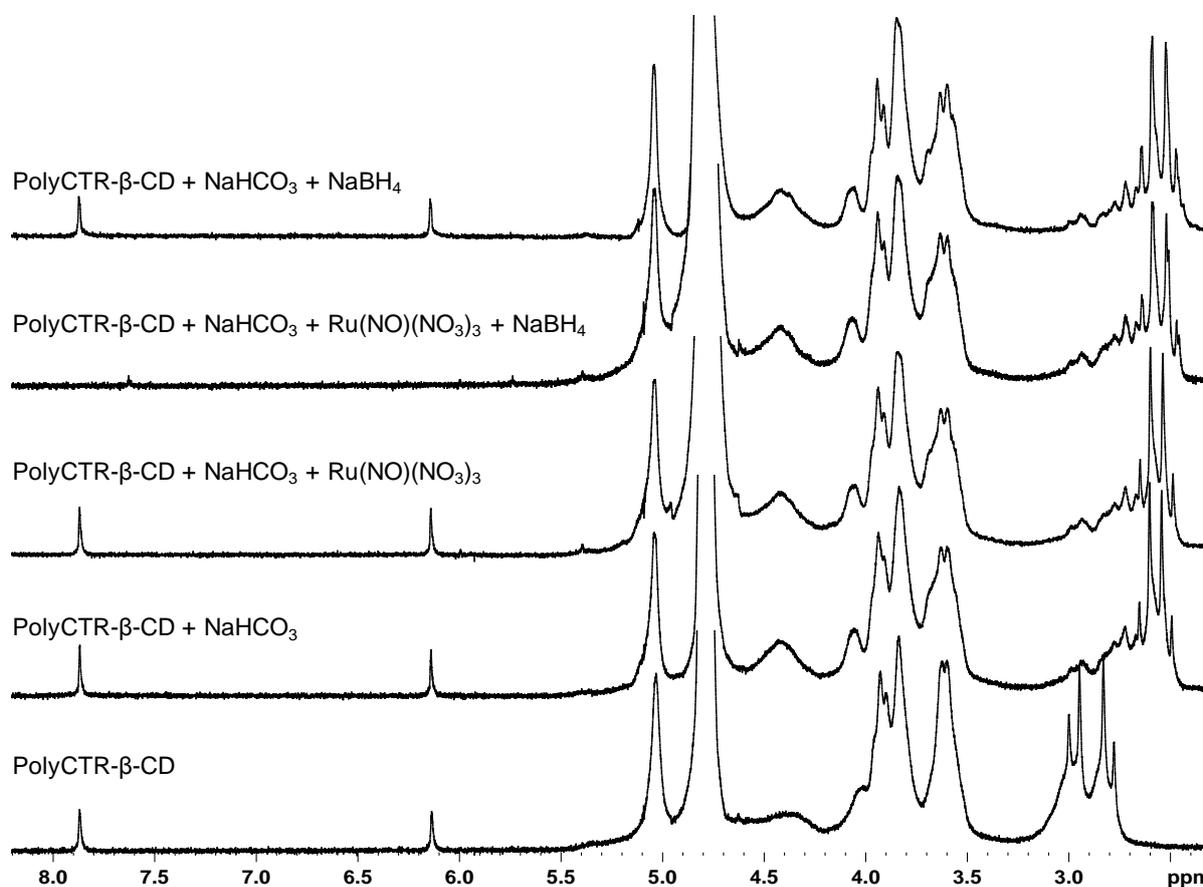


Figure 26. Spectres ^1H (20°C ; 300,13 MHz ; D_2O) représentant chacune des étapes de la synthèse d'un catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs

L'analyse de ces spectres RMN a permis de montrer qu'une modification et un déplacement chimique du massif correspondant aux groupements CH_2 de l'acide citrique sont observés en présence de NaHCO_3 (2,7-3,2 à 2,5-3,0). Ce déplacement est dû à la déprotonation de la fonction carboxylique et ainsi à la formation majoritaire du groupement citrate. Les CH_2 ont alors un environnement chimique différent qui provoque les déplacements chimiques observés. De plus, en présence des nanoparticules de ruthénium, les pics correspondant aux liaisons $\text{C}=\text{CH}$ de l'acide aconitique disparaissent. Cela signifie donc que lors de l'ajout du NaBH_4 en présence du sel de ruthénium, une hydrogénation de ces liaisons est observée. La comparaison avec un spectre réalisé sans le sel de ruthénium a clairement démontré que la réduction de cette double liaison $\text{C}=\text{C}$ ne se fait qu'en présence du métal. Il est donc possible de conclure que lors de la formation des nanoparticules de ruthénium stabilisées par le PolyCTR- β -CD sous sa forme carboxylate, la

structure du polymère est conservée hormis pour les doubles liaisons C=C de l'acide aconitique qui sont hydrogénées.

III.2. Potentiel Zêta des systèmes catalytiques

La mesure du potentiel Zêta des catalyseurs a été réalisée sur les différentes suspensions colloïdales afin de déterminer leur stabilité relative. Les potentiels Zêta mesurés pour des nanoparticules métalliques stabilisées par des unités carboxylates sont généralement situés entre - 40 et - 60 mV.^{5,6,9,10} Les résultats obtenus dépendent cependant très largement de la quantité de fonctions carboxyles, du métal utilisé et également du pH du milieu réactionnel.¹⁰ En effet, l'équipe de Yamashita a observé, pour des nanoparticules d'argent, des variations de potentiel Zêta très importantes en fonction du pH (de -5 mV à pH 2,5 à -62 mV à pH 10,5). La comparaison de nos systèmes avec ceux de la littérature s'avère donc difficile mais, il est toutefois possible de comparer nos différents systèmes entre eux (Tableau 44).

Tableau 44. Potentiel Zêta des suspensions colloïdales de ruthénium stabilisées par le PolyCTR-X

PolyCTR-X	Potentiel Zêta (mV)
PolyCTR-maltodextrine	- 29,0
PolyCTR-β-CD	- 33,4
PolyCTR-γ-CD	- 39,4
PolyCTR-HP-β-CD	- 29,2

Les valeurs obtenues varient entre - 29 et - 40 mV. Ces valeurs sont donc très légèrement inférieures à celles observées dans la littérature. D'après ces résultats, les nanoparticules stabilisées par le PolyCTR-maltodextrine et le PolyCTR-HP-β-CD semblent moins stables en raison de potentiels Zêta plus faibles. Cependant, les valeurs obtenues pour chacun des catalyseurs sont relativement proches, et un système catalytique avec un potentiel Zêta légèrement inférieur ne signifie pas obligatoirement des tailles de nanoparticules plus élevées ou des activités catalytiques plus faibles.

⁹ S. Chen, K. Kimura, *Langmuir*, **1999**, 15, 1075.

¹⁰ K. Mori, A. Kumani, M. Tomonari, H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 16850.

III.3. Analyse DLS des systèmes PolyCTR-X Ru(0)NPs

Les nanoparticules de ruthénium stabilisées par les différents oligosaccharides ont été analysées par DLS afin de déterminer le diamètre hydrodynamique pour chacun de ces catalyseurs (Figure 27).

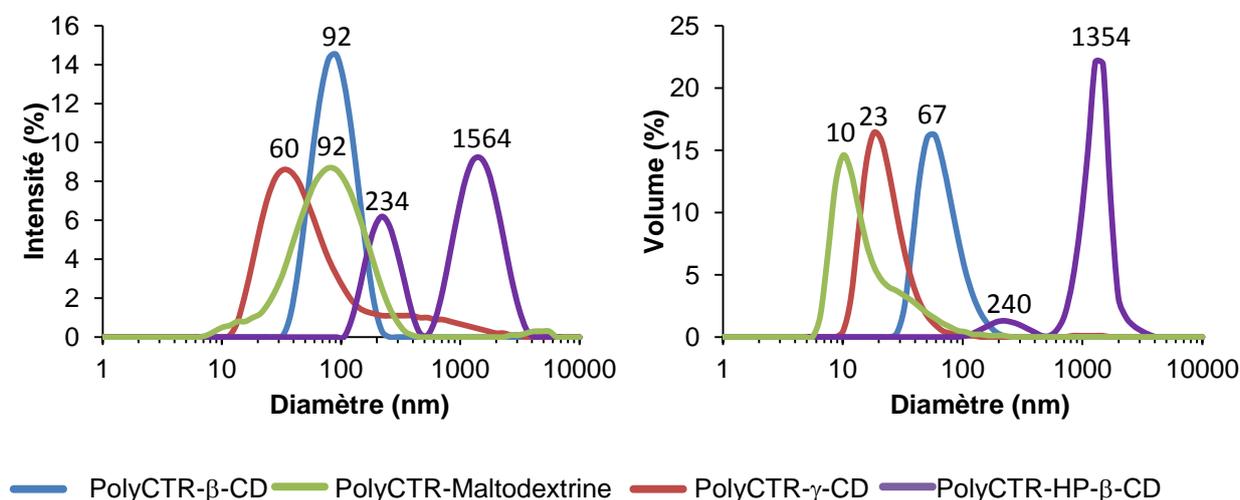


Figure 27. Distribution en taille obtenue par mesures DLS des catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs

Ces analyses montrent clairement que la distribution en taille ainsi que les diamètres hydrodynamiques sont très différents en fonction du stabilisant. Les valeurs restent relativement proches entre la maltodextrine (92 nm en intensité et seulement 10 nm en volume), la γ -CD (respectivement 60 et 23 nm) et la β -CD (respectivement 92 et 67 nm). Ces graphiques et plus particulièrement les différences entre l'intensité et le volume montrent une distribution plus étroite en présence de PolyCTR- β -CD comparativement aux autres polymères qui pourrait indiquer une plus belle dispersion des nanoparticules. Contrairement aux autres polymères, deux populations distinctes sont observées pour le PolyCTR-HP- β -CD Ru(0)NPs, à 240 nm et aux environs de 1400 nm malgré une filtration préalable (avec un filtre de 220 nm), ce qui semble indiquer que les agrégats de PolyCTR-HP- β -CD se forment très rapidement en phase aqueuse.

Une seconde étude a été réalisée afin d'approfondir les variations du diamètre hydrodynamique des objets au cours des différentes étapes de la synthèse (initiale, après ajout du NaHCO_3 , après synthèse des nanoparticules de ruthénium). La taille obtenue pour le catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs a donc été comparée au PolyCTR- β -CD (sous ses formes acide et carboxylate). Les résultats sont présentés dans la Figure 28.

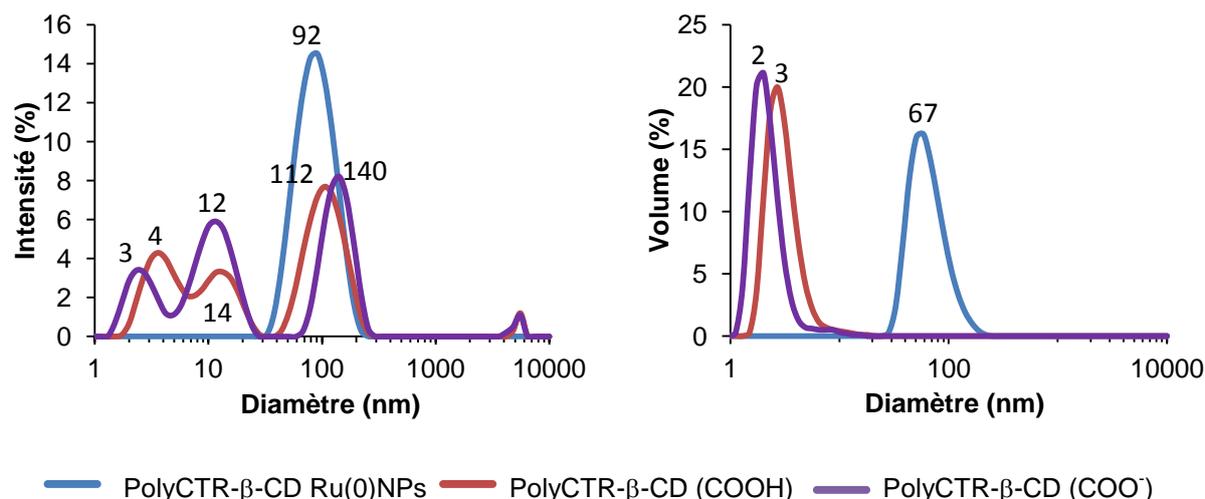


Figure 28. Distribution en taille obtenue par mesures DLS

Ces analyses montrent la présence d'objets de différents diamètres en présence de polymères qu'ils soient sous forme acide ou basique. Des pics d'intensités variables mais possédant des diamètres similaires sont observés pour les deux formes du polymère avec, respectivement, des diamètres de 4, 14 et 112 nm pour le polymère sous forme acide et 3, 12 et 140 nm sous forme ionique. Les pics majoritaires étant les pics de diamètres supérieurs à 100 nm. Cependant, les analyses en volume ont également démontrées que les objets correspondant au polymère seul ou ionisé sont majoritairement de petites tailles (2-3 nm). En revanche, il est clairement observable qu'après synthèse des nanoparticules métalliques, une seule population est observée, avec un maximum d'intensité à 92 nm (67 nm en volume), qui pourrait provenir d'une contraction du réseau polymère en raison des interactions Ru-COO⁻.

III.4. Analyse par MET des catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs

Les suspensions colloïdales stabilisées par les polymères de maltodextrine et de cyclodextrine (β -CD, γ -CD et HP- β -CD) ont ensuite été analysées par MET afin de déterminer la taille moyenne des nanoparticules de ruthénium (Figure 29).

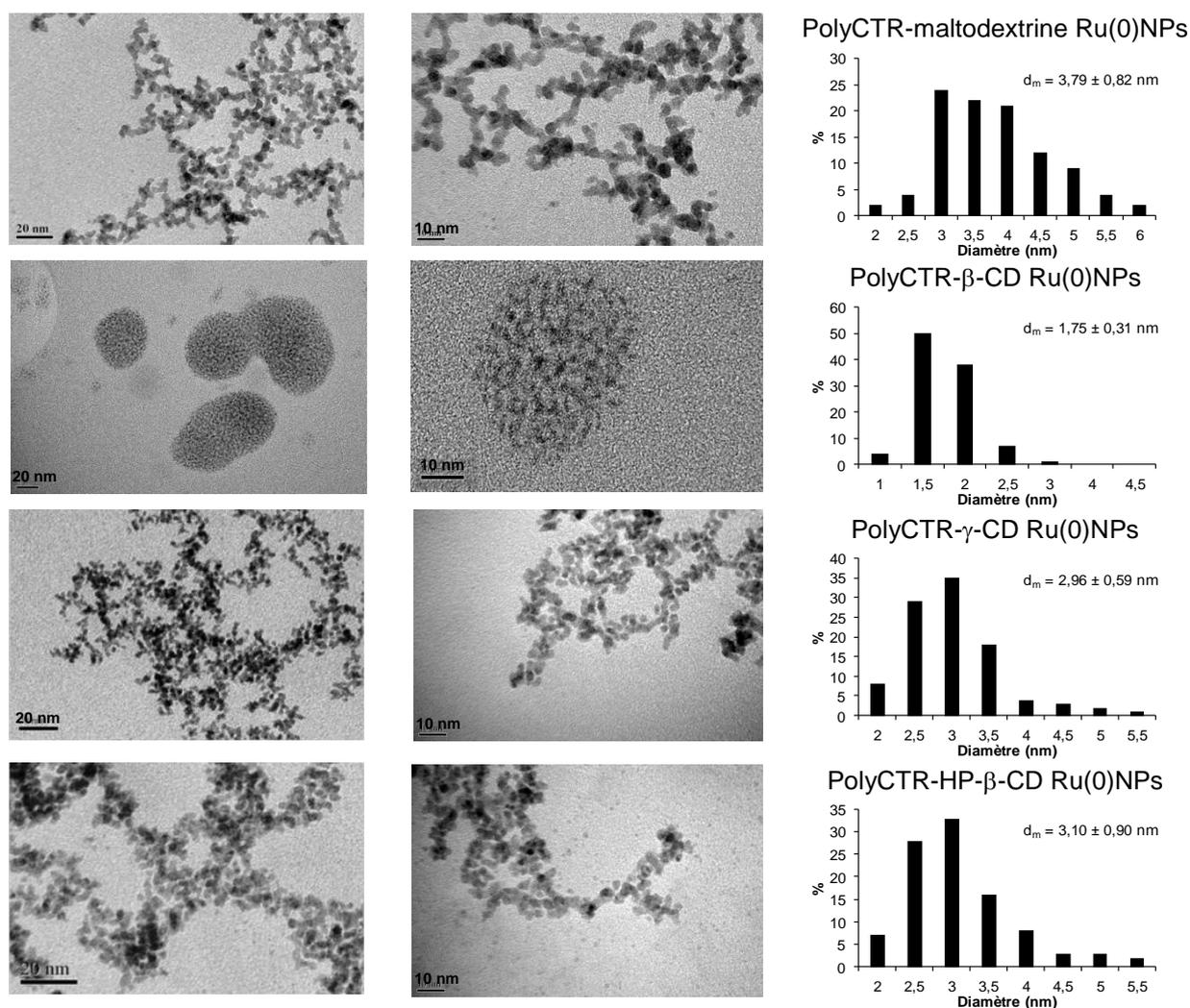


Figure 29. Images MET et distribution en taille des systèmes colloïdaux PolyCTR-X Ru(0)NPs

Ces images montrent que les nanoparticules stabilisées par le PolyCTR- β -CD sont distribuées sous forme de superstructures ellipsoïdales.¹¹ Alors que, les nanoparticules stabilisées par les autres systèmes polymères sont distribuées de manière plus aléatoire avec des superstructures non ordonnées. De plus, des tailles de nanoparticules de ruthénium plus petites sont obtenues avec les polymères de cyclodextrines comparativement au PolyCTR-maltodextrine. En effet, en présence de PolyCTR-CD, des tailles moyennes de 1,75, 2,96 et 3,10 nm sont obtenues respectivement avec la β -CD, la γ -CD et l'HP- β -CD contre 3,79 nm avec la maltodextrine. Ces résultats peuvent être mis en corrélation avec l'étude DLS qui a montré une dispersion plus étroite des particules dans le cas du PolyCTR- β -CD.

¹¹ Q. Ji, S. Acharya, G.J. Richards, S. Zhang, J. Vieaud, J.P. Hill, K. Ariga., *Langmuir*, **2013**, 29, 7186.

L'ensemble de ces résultats nous a permis d'observer une influence nette des caractéristiques des nanoparticules de ruthénium en fonction du système polymère utilisé avec principalement des variations de tailles des particules (DLS) et des nanoparticules de ruthénium (MET). Ces différentes suspensions colloïdales ont ensuite été utilisées pour l'hydrogénation catalytique du furfural afin d'étudier l'influence des variations précédemment observées sur l'activité catalytique.

IV) Hydrogénation catalytique du furfural

IV.1. Influence de la molécule fonctionnelle X

Dans un premier temps, les catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs ont été testés avec dans chaque cas une masse de polymère de 100 mg (Tableau 45).

Tableau 45. Influence de la molécule fonctionnelle (X) sur l'hydrogénation catalytique du furfural par des catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs

X	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
Maltodextrine	16	100	0
β-CD	62	95	5
γ-CD	15	100	0
HP-β-CD	36	99	1

Conditions : Ru(0) = 4,0x10⁻⁵ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Les catalyseurs sont toujours stables après hydrogénation catalytique du furfural. Les sélectivités en alcool furfurylique sont, dans tous les cas, supérieures à 95%. Les activités catalytiques varient en fonction du stabilisant utilisé. En effet, des conversions de 15 et 16% sont obtenues avec les systèmes PolyCTR-Maltodextrine et PolyCTR-γ-CD alors que des conversions plus importantes ont été obtenues respectivement avec les systèmes à base de PolyCTR-HP-β-CD (36%) et PolyCTR-β-CD (62%). Il n'existe donc pas de corrélation directe entre l'activité catalytique et la taille des nanoparticules de ruthénium. En effet, les nanoparticules stabilisées par le PolyCTR-γ-CD mènent à une activité catalytique largement inférieure à celles stabilisées par le PolyCTR-HP-β-CD et similaires à celles stabilisées par le PolyCTR-maltodextrine bien que les tailles moyennes soient plus faibles (2,96 nm vs 3,10 nm vs 3,79 nm). Néanmoins, les résultats obtenus avec le PolyCTR-β-CD paraissent très intéressants avec une activité catalytique beaucoup plus élevée qui peut être expliquée par de plus petites tailles de nanoparticules (1,75 nm) ainsi que par une répartition différente des nanoparticules métalliques au sein de la matrice polymère (superstructures ellipsoïdales pour la β-CD et non ordonnées pour les autres molécules fonctionnelles). La taille des

nanoparticules n'est donc pas le seul paramètre qui entre en jeu et est sans doute associée à la répartition des entités métalliques au sein de la matrice.

Ces polymères bien qu'étant synthétisés de manière similaire possèdent des quantités de fonction acide carboxylique variables pour une masse identique. La stabilisation des nanoparticules a donc, dans un second temps, été réalisée en fixant le ratio COO/Ru à 10,1 où $\text{COO} = \text{COOH} + \text{COO}^-$. Pour cela, les masses de polymères ont été ajustées (Tableau 46).

Tableau 46. Hydrogénation catalytique du furfural par des systèmes catalytiques PolyCTR-X Ru(0)NPs pour un ratio COO/Ru égal à 10,1

X	Masse de PolyCTR-X (mg)	Ratio molaire X/Ru	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
Maltodextrine	133	1,7	30	97	3
β-CD	100	1,1	62	95	5
γ-CD	112	1,1	27	97	3
HP-β-CD	133	1,3	45	95	5

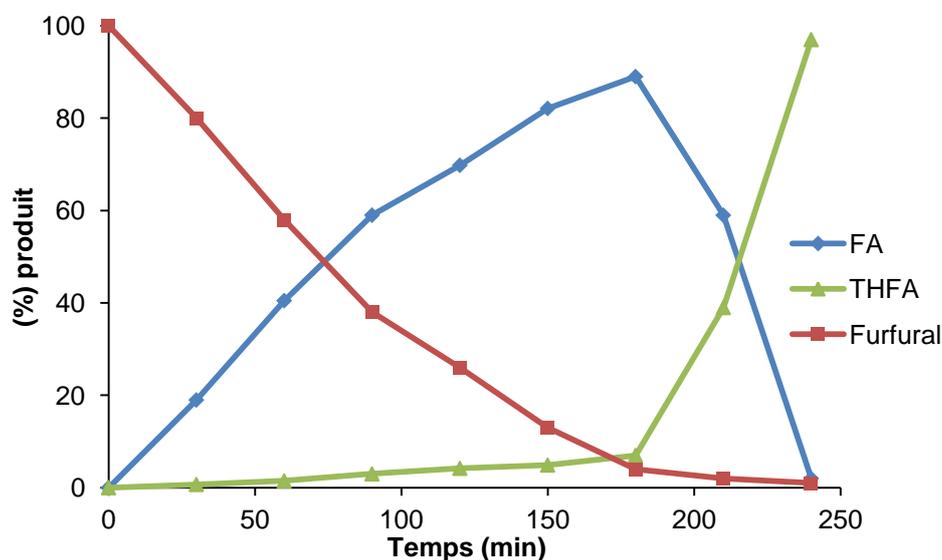
Conditions : Ru(0) = 4,0x10⁻⁵ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Les résultats obtenus montrent clairement une amélioration de l'activité catalytique lorsque le ratio carboxylate/Ru est fixé à 10,1 comparativement à un ratio plus faible. Avec des conversions qui passent de 16% (ratio 7,6) à 30% pour le PolyCTR-maltodextrine, de 15% (ratio 9) à 27% pour le PolyCTR-γ-CD et de 36% (ratio 7,6) à 45% pour le PolyCTR-HP-β-CD. Une amélioration de l'activité catalytique a donc été observée lorsque le ratio COO/Ru (et de ce fait le Ratio X/Ru) a été augmenté. Ces augmentations d'activité peuvent être expliquées par une amélioration de la stabilisation en présence de quantités plus importantes de polymères (et donc ici de carboxylates) qui pourraient donner des nanoparticules de tailles plus petites.¹² Cependant, comme précédemment, le catalyseur PolyCTR-β-CD Ru(0)NPs reste toujours le catalyseur le plus actif. Que ce soit à masse de polymère ou à ratio COO/Ru équivalents, un effet bénéfique du PolyCTR-β-CD sur l'activité catalytique est clairement observé. En termes d'activité catalytique, les résultats obtenus (à 90 minutes) avec le catalyseur PolyCTR-β-CD Ru(0)NPs se sont avérés être intéressants puisqu'ils sont similaires à l'activité obtenue avec le meilleur catalyseur à base de mélange PVP/CD (PVP/RaMe-γ-CD (8/2) Ru(0)NPs).

¹² Y. Li, E. Boone, M.A. El-Sayed, *Langmuir*, **2002**, 18, 4921.

IV.2. Suivi cinétique

Afin de confirmer ces résultats et d'analyser la stabilité des catalyseurs au cours de la catalyse, un suivi cinétique sur le système catalytique PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs a été réalisé. Les résultats sont présentés sur la Figure 30.



Conditions : $Ru(0) = 4,0 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; $30^{\circ}C$; $COO/Ru = 10,1$; 10 Bar de H_2 ; H_2O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Figure 30. Hydrogénation catalytique du furfural par le catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs

Le suivi cinétique a permis de vérifier que le processus d'hydrogénation se déroule en deux étapes successives, du furfural à l'alcool furfurylique puis jusqu'à l'alcool tétrahydrofurfurylique. La deuxième partie de la réaction (hydrogénation du cycle furanique) est très rapide car, après formation de l'alcool furfurylique, il n'existe plus d'effet « stabilisant » de la conjugaison ($C=C-C=O$). Dans le cas du PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs, il est possible d'obtenir 100% d'alcool tétrahydrofurfurylique pour un temps de réaction de 250 minutes et ce, sans déstabilisation du système catalytique contrairement à ce que nous avons observé pour les mélanges PVP/CD.

IV.3. Synthèse, caractérisation et utilisation de systèmes catalytiques contrôlés

Deux catalyseurs contrôlés à base d'acide citrique ou de mélange acide citrique + β -CD ont été synthétisés afin de comparer leurs stabilités et leurs activités catalytiques respectives à celles du PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs. Les ratios COO/Ru et β -CD/Ru précédemment utilisés ont été conservés. Les quantités de cyclodextrines utilisées étant trop faibles au sein du PolyCTR- β -CD (Ratio β -CD/Ru = 1,1), la stabilisation par des β -CD seules n'a pas été possible.

IV.3.1. Synthèse des catalyseurs contrôlés

Comme précédemment, les catalyseurs ont été préparés en utilisant la forme citrate. L'acide citrique est donc mis en présence d'hydrogénocarbonate de sodium durant la première étape. Le sel métallique est ensuite ajouté à la solution et réduit par un excès de borohydrure de sodium (Schéma 58).

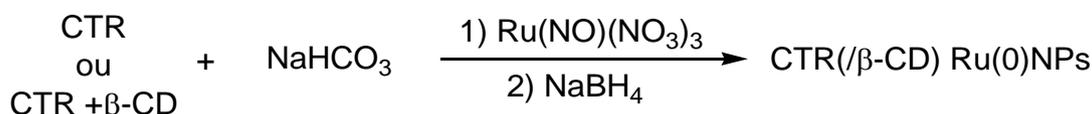


Schéma 58. Synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par le citrate en présence ou non de β -cyclodextrine

La stabilité de ces différents catalyseurs avant catalyse a été étudiée (Tableau 47).

Tableau 47. Stabilité des nanoparticules de ruthénium

Stabilisant	Ratio molaire COO/Ru	Ratio molaire β -CD/Ru	Stabilité avant catalyse
CTR	10,1	-	Stable
CTR/ β -CD	10,1	1,1	Stable

Ces catalyseurs sont stables avant catalyse. Du fait de cette stabilité, provenant principalement de la présence de carboxylates, l'utilisation de ces systèmes catalytiques peut être envisagée. Ces systèmes ont ensuite été caractérisés par MET.

IV.3.2. Caractérisation des catalyseurs contrôlés par MET

Les analyses MET des catalyseurs CTR Ru(0)NPs et CTR/ β -CD Ru(0)NPs ont été réalisées afin de comparer la taille moyenne des nanoparticules à celle du PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs (Figure 31).

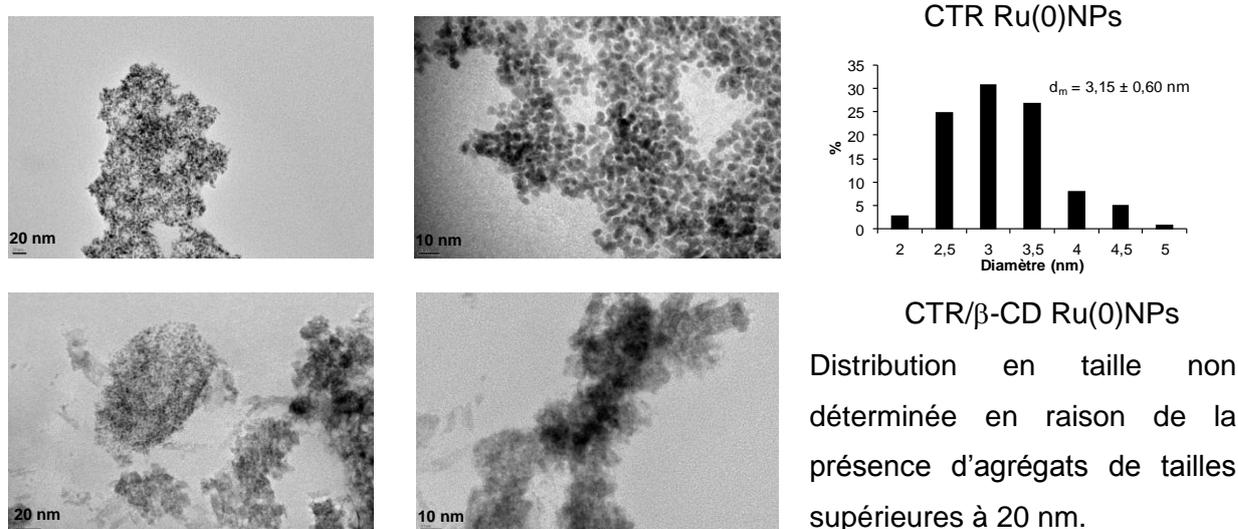


Figure 31. Images MET et distribution en taille des catalyseurs CTR Ru(0)NPs et CTR/ β -CD Ru(0)NPs

Le système CTR Ru(0)NPs permet de stabiliser des nanoparticules de ruthénium avec une distribution gaussienne centrée sur 3,15 nm confirmant l'effet stabilisant des carboxylates.

En ce qui concerne les nanoparticules de ruthénium stabilisées par le mélange physique CTR/ β -CD, les images montrent que cet effet stabilisant est largement affecté par l'ajout de β -CD. En effet, plusieurs populations sont observées avec des tailles de nanoparticules très différentes (des petites nanoparticules de l'ordre de 2-3 nm mais également des particules de tailles beaucoup plus grandes (>20 nm)). L'hypothèse de deux types de stabilisations soit par la cyclodextrine soit par le citrate peut être envisagée. On rappelle que la stabilisation des nanoparticules de ruthénium par des cyclodextrines méthylées nécessite au moins 3 équivalents et aucun résultat probant en termes de stabilité n'a été décrit avec la β -CD native. Dans ce cas, le citrate permettrait d'obtenir des petites nanoparticules alors que la cyclodextrine présente en faible quantité ne permettrait pas d'obtenir des nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm.

Les nanoparticules de ruthénium obtenues en présence de CTR ont donc des tailles plus importantes que celles synthétisées en présence de PolyCTR- β -CD mais, contrairement au mélange physique, aucun agrégat n'est observé. Le système CTR Ru(0)NPs a été utilisé pour l'hydrogénation du furfural afin de comparer les résultats au PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs.

IV.3.3. Hydrogénation catalytique du furfural

Le système CTR Ru(0)NPs a été testé pour l'hydrogénation catalytique du furfural, dans les mêmes conditions réactionnelles que celles utilisées précédemment (30°C, 10 Bar de H₂, 90 minutes, ratio molaire furfural/métal = 50). Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 48. Influence du stabilisant sur l'hydrogénation catalytique du furfural par des catalyseurs à base de ruthénium

Catalyseur	t (min)	Conversion (%)	Sélectivité FA (%)	Sélectivité THFA (%)
CTR	90	33	93	7
	210	54	94	6
PolyCTR-β-CD	90	62	95	5
	210	98	60	40

Conditions : Ru(0) = 4,0x10⁻⁵ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; COO/Ru = 10,1 ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Le système catalytique CTR Ru(0)NPs est stable mais moins actif que le PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs en raison de tailles de nanoparticules plus importantes (3,15 nm vs 1,75 nm).

Ces expériences contrôles permettent de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser une structure polymère en trois dimensions dans laquelle la cyclodextrine est immobilisée par des liaisons covalentes de type ester. Les résultats les plus marquants sont obtenus dans le cas de la β -CD avec des nanoparticules de tailles beaucoup plus petites (1,75 nm) et mieux confinées dans des structures ellipsoïdales au sein de la matrice polymère en trois dimensions. Ces caractéristiques confèrent au système des activités catalytiques plus élevées lors de l'hydrogénation du furfural en THFA sans perte de stabilité tout au long du processus.

De manière intéressante, l'analyse MET des nanoparticules après test confirme la robustesse des nanoparticules dans cet environnement confiné (Figure 32).

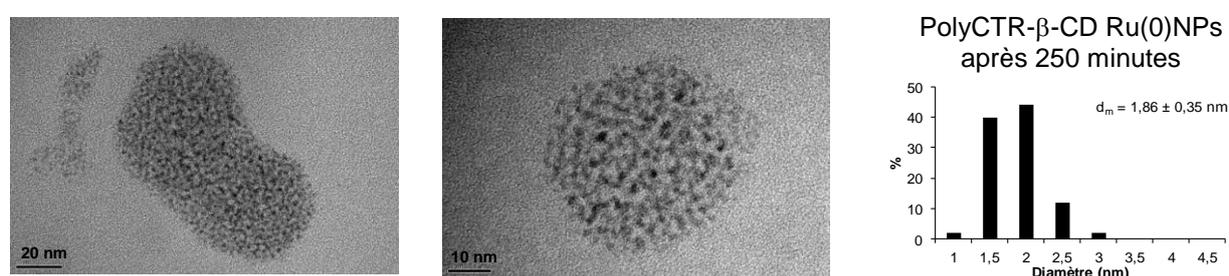


Figure 32. Images MET et distribution en taille du catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs après le premier cycle catalytique

La taille des nanoparticules est en effet très peu affectée avec une taille moyenne qui varie de 1,75 avant catalyse à 1,86 nm après catalyse. Cette stabilité étant vérifiée, la recyclabilité du système pendant plusieurs cycles consécutifs a été envisagée.

IV.4. Etude de la recyclabilité du catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs

Le suivi cinétique nous a permis de déterminer à quels temps de réaction il était opportun de faire des analyses permettant de contrôler le recyclage. Nous avons ainsi pu étudier la stabilité du catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs durant 5 cycles catalytiques consécutifs en effectuant des prélèvements à $t = 120$ min (point intermédiaire de la première étape d'hydrogénation (Furfural \rightarrow FA)) et $t = 240$ min (conversion quasi-totale de la deuxième étape d'hydrogénation (FA \rightarrow THFA)). Entre chaque cycle (c'est-à-dire après 250 minutes de réaction), le recyclage est réalisé en éliminant les produits et les traces de réactifs potentiellement présentes par extraction à l'éther diéthylique (vérification par CPG) suivi d'une recharge en substrat. Les résultats sont présentés sur la Figure 33.

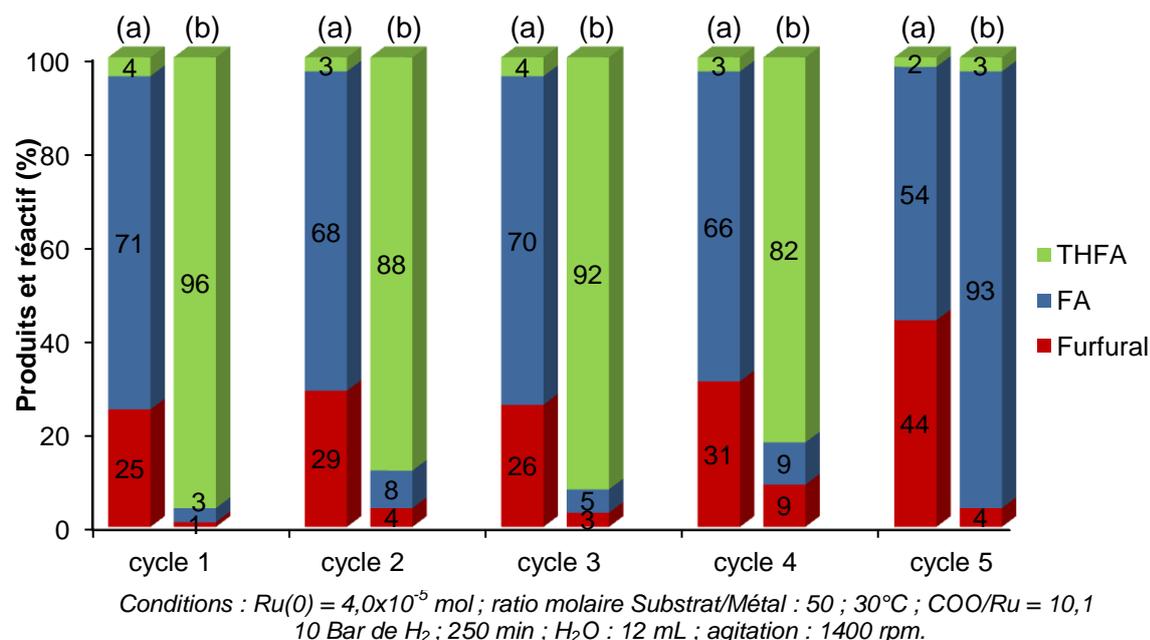


Figure 33. Hydrogénation catalytique du furfural par un catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs durant 5 cycles successifs (analyses à (a) 120 et (b) 240 minutes)

La recyclabilité a ainsi été validée sur trois cycles successifs sans perte significative d'activité ni modification de sélectivité. En effet, que ce soit pour un temps de 120 min ou de 240 min, des conversions et des sélectivités similaires sont observées. Des conversions du furfural de 71 à 75% avec une sélectivité très majoritaire en alcool furfurylique pour le point intermédiaire et des conversions de 96 à 99% avec une sélectivité supérieure à 94% en alcool tétrahydrofurfurylique pour le point à 240 min. En revanche, à partir du quatrième cycle, une légère diminution d'activité est observée avec une conversion du furfural de 69% (toujours plus de 95% de sélectivité en alcool furfurylique) après 120 minutes de réaction. Après 240 minutes, une conversion de 91% est observée avec une sélectivité en THFA de 90%. Les réactions d'hydrogénation en FA puis en THFA étant successives, la diminution de conversion ainsi que la sélectivité plus faible en THFA confirment cette diminution d'activité catalytique. Lors du cinquième cycle catalytique, la diminution d'activité est très nette avec une proportion d'alcool tétrahydrofurfurylique très faible après 240 minutes. Toutefois, aucun agrégat n'est visuellement observable à l'œil nu.

IV.5. Influence du pH en catalyse

Comme indiqué lors de la synthèse des nanoparticules, le pH peut avoir une grande influence sur la stabilité des systèmes catalytiques et donc sur l'activité. L'influence du pH mais cette fois-ci en catalyse, c'est-à-dire après la synthèse des nanoparticules a été étudiée. Pour cela, des quantités variables de $NaHCO_3$ (solide), $NaOH$ (solide) et HCl (quelques microlitres afin de garder un volume de suspension colloïdale constant à 12 mL)

Chapitre 3

ont été ajoutées aux systèmes catalytiques afin d'obtenir des pH de 2,0, 4,0, 5,0, 8,1 et 10,0 juste avant le test en catalyse (Tableau 49).

Tableau 49. Stabilité et activité catalytique du catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs en fonction du pH de la suspension colloïdale

pH	Ajout	Stabilité avant catalyse	Stabilité après catalyse	Conversion (%)
2,0	HCl	Non	-	-
4,0	HCl	Non	-	-
5,0	HCl	Oui	Oui	26
6,0	HCl	Oui	Oui	54
8,1	-	Oui	Oui	62
10,0	NaOH	Oui	Oui	63
10,0	NaHCO ₃	Oui	Oui	64

Conditions : Ru(0) = 4×10^{-5} mol ; Catalyseur : PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; H₂O : 12 mL ; agitation : 1500 rpm.

Ces résultats montrent clairement à nouveau la nécessité de la présence des groupements carboxylates pour conserver la stabilité des nanoparticules métalliques. En effet, un pH trop bas (≤ 4), signifiant une faible quantité de groupement carboxylate, entraîne une déstabilisation de la suspension colloïdale. Ces suspensions n'ont donc pas pu être utilisées en catalyse. Lorsque le pH est fixé à des valeurs supérieures ou égales à 5, les nanoparticules conservent visuellement leur stabilité. Toutefois, on constate que l'activité catalytique est fortement dépendante du pH. En particulier, une diminution significative de la conversion du furfural après 90 minutes de réaction est observée aux pH 5 et 6 comparativement au test standard effectué à pH 8,1 (26 et 54 vs 62%). Cette baisse d'activité s'explique par une moins grande proportion de groupements carboxylates dans la matrice polymère. Cette diminution de la quantité de carboxylates peut être à l'origine d'une perte partielle de la stabilité des nanoparticules de ruthénium dans le milieu réactionnel pouvant entraîner l'obtention de nanoparticules de tailles plus grandes et de ce fait moins actives en hydrogénation du furfural.

Par contre, une augmentation du pH à des valeurs supérieures à 8,1 (test standard) n'entraîne aucune variation de l'activité catalytique, qui montre un plateau (62-64%) à 90 minutes de réaction. Ce résultat semble indiquer que l'augmentation de la proportion carboxylate/carboxylique (de 10000 à pH 8,1 à 800000 à pH 10,0) serait sans effet majeur sur les caractéristiques des nanoparticules (tailles, surface accessible, dispersion dans la matrice trois dimensions). Ce résultat tend à montrer qu'une fois les nanoparticules synthétisées, il n'est pas possible de diminuer leurs tailles en augmentant le ratio COO⁻

/COOH. Ce résultat a été vérifié en utilisant deux bases minérales différentes (NaHCO_3 et NaOH).

Finalement, cette étude à différents pH met en évidence que la synthèse des nanoparticules de ruthénium via le protocole de synthèse proposé (PolyCTR- β -CD (100mg) + NaHCO_3 + $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ + NaBH_4 (10 éq.)) permet d'obtenir un bon compromis entre stabilité et activité sans ajout complémentaire de réactif.

Deux tests catalytiques ont également été réalisés avec le PolyCTR- β -CD en utilisant le 1-adamantanol comme agent complexant de la cyclodextrine (Ratio 1/1), ajouté durant la synthèse des nanoparticules ou avant la catalyse (Cf. Chapitre 2, Voie 1 et Voie 2). Aucune variation d'activité n'a été observée durant ces tests catalytiques.

V) Hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine

Le comportement des nanoparticules de $\text{Ru}(0)$ stabilisées par les systèmes polymères en trois dimensions PolyCTR-X à base de β -CD, γ -CD, HP- β -CD et maltodextrine a été examiné en hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine.

V.1. Influence du PolyCTR-X sur l'activité catalytique

Les systèmes catalytiques PolyCTR-X $\text{Ru}(0)$ NPs ont été testés en fixant la masse de polymère à 100 mg (Tableau 50). Le test catalytique a été réalisé sous 10 Bar de H_2 , 30°C dans un mélange eau/éthanol. Le choix du solvant a été optimisé dans le chapitre précédent avec les systèmes PVP/CD. Les différents composés issus de l'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine sont rappelés ci-dessous.

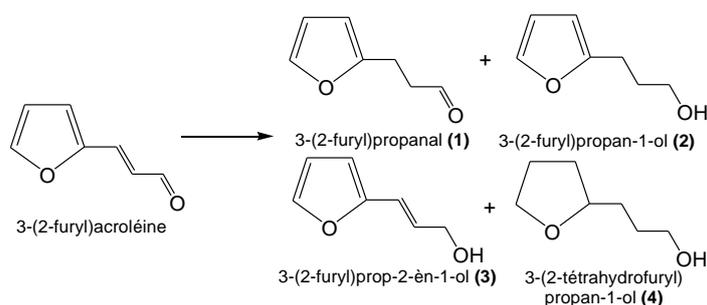


Tableau 50. Influence de X sur l'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine par des catalyseurs PolyCTR-X Ru(0)NPs

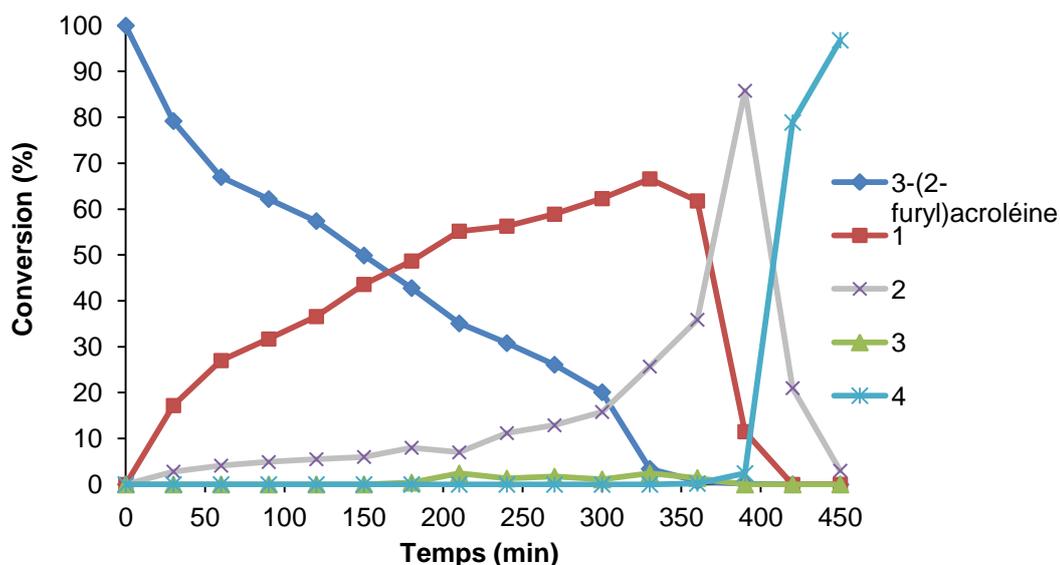
X	Conversion (%)	Sélectivité 1 (%)	Sélectivité 2 (%)
Maltodextrine	14	90	10
β-CD	38	87	13
γ-CD	15	87	13
HP-β-CD	19	86	14

Conditions : Ru(0) = 4,0x10⁻⁵ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; 30°C ; COO/Ru : 10,1 ; 10 Bar de H₂ ; 90 min ; 12 mL eau-12 mL éthanol ; agitation : 1400 rpm.

Tous ces catalyseurs sont stables après réaction et montrent une tendance similaire en termes d'activité catalytique à celle observée lors de l'hydrogénation du furfural. En effet, le meilleur résultat est à nouveau obtenu avec le PolyCTR-β-CD Ru(0)NPs pour lequel une conversion environ deux à trois fois supérieure par rapport aux autres catalyseurs est observée. En ce qui concerne les sélectivités, elles sont comprises entre 86 et 90% en 3-(2-furyl)propanal. Seul ce composé et le 3-(2-furyl)propan-1-ol sont observés pour un temps de réaction de 90 minutes. Ces résultats tendent donc à confirmer les activités précédemment obtenues avec le furfural comme substrat : PolyCTR-β-CD > PolyCTR-HP-β-CD > PolyCTR-γ-CD ~ PolyCTR-maltodextrine. L'effet bénéfique des petites tailles de nanoparticules (1,75 nm) ainsi que du confinement des nanoparticules dans la matrice polymère en trois dimensions au sein de structures ellipsoïdales dans le cas du PolyCTR-β-CD est donc confirmé.

V.2. Suivi cinétique

Le suivi cinétique a été réalisé dans les mêmes conditions de température et de pression que les tests précédents. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 34.



Conditions : $Ru(0) = 4,0 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; $30^{\circ}C$; $COO/Ru = 10,1$; 10 Bar de H_2 ; 12 mL eau-12 mL éthanol ; agitation : 1400 rpm.

Figure 34. Hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine par un catalyseur PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs

Le catalyseur est toujours stable après 450 minutes de réaction. Ce suivi cinétique a donc permis de démontrer que trois produits issus de l'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine peuvent être obtenus en quantité importante pour des temps de réaction variables : le 3-(2-furyl)propanal, le 3-(2-furyl)prop-2-èn-1-ol et le 3-(2-tétrahydrofuryl)propan-1-ol. Le suivi cinétique permet d'observer que le 3-(2-furyl)propanal est le produit majoritaire obtenu dans la première partie de la réaction, le produit minoritaire étant le 3-(2-furyl)prop-2-èn-1-ol. Pour une conversion du 3-(2-furyl)acroléine proche de 100%, le 3-(2-furyl)prop-2-àn-1-ol devient le composé majoritaire (1 \rightarrow 2). Ce composé peut ensuite être hydrogéné très rapidement en 3-(2-tétrahydrofuryl)propan-1-ol (2 \rightarrow 4). Comme observé pour le furfural, l'hydrogénation du cycle furanique en fin de réaction est rapide (Schéma 59).

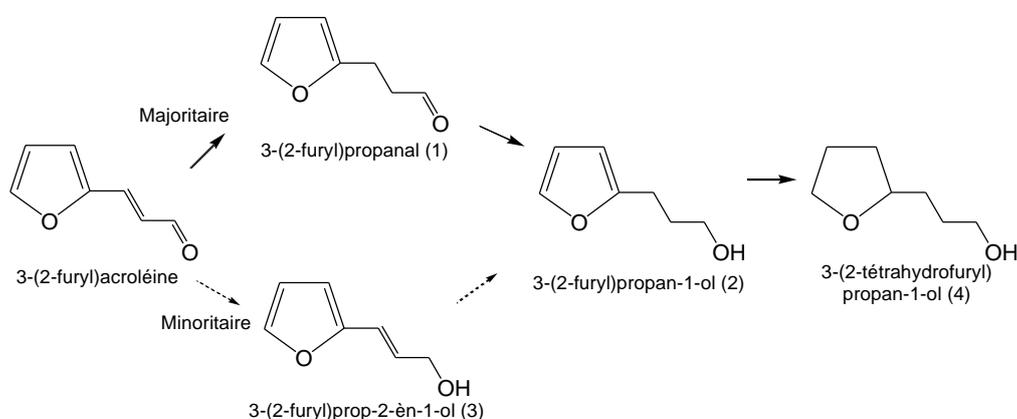


Schéma 59. Hydrogénations successives du 3-(2-furyl)acroléine

Le fait que la quantité formée de 3-(2-furyl)prop-2-èn-1-ol est quasi nulle semble indiquer que l'hydrogénation de la liaison C=C (exocyclique) est plus facile que celle de la liaison C=O comme observé par Leitner (sur le 4-(2-furyl-3-butèn-2-one).¹³

L'utilisation de 1-adamantanol a ensuite été envisagée afin de déterminer si la complexation de la cyclodextrine entraîne une modification de l'activité catalytique lors de l'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine.

V.3. Influence de la complexation de la cyclodextrine par un substrat hydrophobe : le 1-adamantanol

Des quantités variables d'adamantanol (de 1 à 5 équivalents molaires par rapport à la cyclodextrine) ont été ajoutées avant ou après la synthèse des nanoparticules de ruthénium. (Cf. Chapitre 2, Voie 1 et Voie 2). Que l'ajout soit réalisé avant ou après réduction du sel métallique, nous constatons que la stabilité des suspensions colloïdales n'est visuellement pas affectée. Concernant les résultats en catalyse, pour les suspensions colloïdales pour lesquelles l'adamantanol est ajouté après synthèse, aucune modification n'est observée. Ce résultat peut être expliqué par l'effet dissociant de l'éthanol. L'adamantanol joue dans ce cas un rôle de spectateur au cours de la catalyse puisqu'il n'est pas complexé par la cyclodextrine. Les résultats obtenus lorsque l'adamantanol est ajouté avant synthèse des nanoparticules, lors du mélange entre le polymère et l'hydrogénocarbonate de sodium en phase aqueuse sont présentés sur la figure ci-dessous. Dans ces conditions, l'adamantanol est complexé par la cyclodextrine durant la synthèse des nanoparticules mais pas au cours de la catalyse

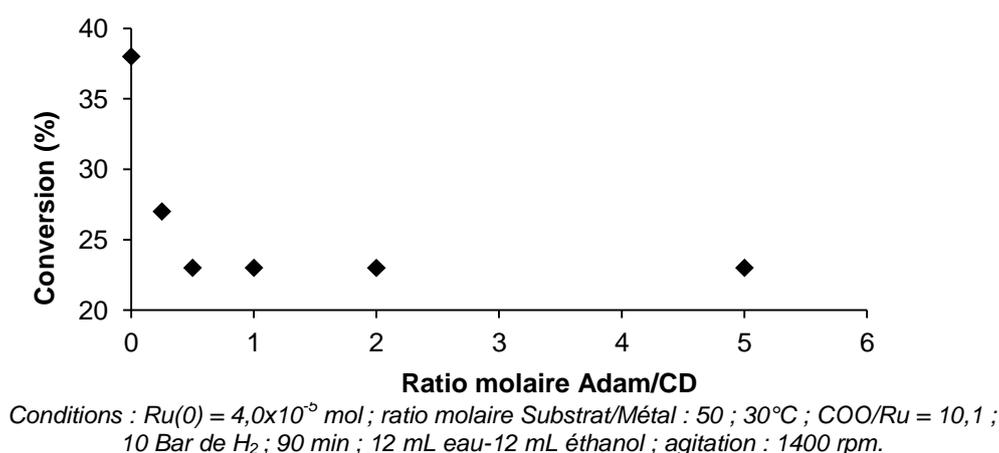


Figure 35. Influence du ratio molaire Adam/CD sur l'activité catalytique

¹³ J. Julis, M. Hölscher, W. Leitner, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1634.

Les résultats obtenus montrent clairement un effet négatif de la complexation de la cavité de la β -CD par le 1-adamantanol sur l'activité catalytique lorsque cette complexation est réalisée avant la synthèse des nanoparticules de ruthénium. En effet, dès un ratio molaire Adam/CD égal à 0,25, une chute de l'activité catalytique est observée (de 38 à 27% après 90 minutes). Cette diminution est accentuée pour le ratio 0,5 avec une conversion de 23%. Un palier est ensuite observé avec une conversion de 23% pour des ratios compris entre 0,5 et 5 équivalents. Ces résultats montrent donc clairement un effet négatif de la complexation de la cyclodextrine sur l'activité catalytique. Ce résultat mis en corrélation avec ceux précédemment observés lors de l'hydrogénation du furfural (aucun effet de la présence de l'adamantanol) semble indiquer que la présence de l'adamantanol joue un rôle uniquement lors de l'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine sans pour autant intervenir sur la taille des nanoparticules de ruthénium.

Cette diminution d'activité n'est observée que lorsque l'adamantanol est ajouté avant la synthèse des nanoparticules. Il est donc possible de penser qu'une fois les nanoparticules synthétisées, la partie de la cyclodextrine qui intervient directement dans l'hydrogénation catalytique du 3-(2-furyl)acroléine n'est plus accessible à l'adamantanol.

VI) Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était d'utiliser des polymères de cyclodextrines en trois dimensions où la cyclodextrine joue le rôle de molécule fonctionnelle liée de manière covalente à des unités d'acide citrique. Dans ce contexte, l'utilisation de PolyCTR-X s'est avérée être une voie intéressante pour la stabilisation électrostatique de nanoparticules de ruthénium préparées à partir de ruthénium nitrosyle nitrate. Les meilleurs résultats en termes d'activité catalytique ont été clairement obtenus avec le PolyCTR- β -CD. Ces résultats peuvent s'expliquer par l'obtention de petites nanoparticules et d'une dispersion différente au sein du polymère 3D (superstructures ellipsoïdales) des nanoparticules de ruthénium. Les meilleurs résultats obtenus en catalyse avec le PolyCTR- β -CD sont similaires aux meilleurs résultats obtenus avec les catalyseurs PVP/RaMe- γ -CD Ru(0)NPs (Cf. Chapitre 2) pour l'hydrogénation catalytique du furfural. Cependant, l'étude cinétique a montré qu'en présence du PolyCTR- β -CD contrairement à des mélanges PVP/CD, l'obtention de l'alcool tétrahydrofurfurylique n'entraîne pas de déstabilisation du système catalytique. Le recyclage a pu être réalisé après extraction de l'alcool tétrahydrofurfurylique sur trois cycles sans perte d'activité. D'autres analyses ont également montré une influence très importante du pH sur la stabilité des nanoparticules (instabilité pour un $\text{pH} \leq 4$) et sur l'activité catalytique (optimum à $\text{pH} = 8,1$). Ces tests catalytiques ont pu être étendus au 3-(2-furyl)acroléine avec un

Chapitre 3

processus successif d'hydrogénation (C=C exocyclique puis C=O puis cycle furanique). De plus, l'activité catalytique est, dans le cas du 3-(2-furyl)acroléine, plus de deux fois supérieure à celle obtenue avec le catalyseur PVP/RaMe- β -CD (8/2) Ru(0)NPs.

En tant qu'extension à ce chapitre, il pourrait être intéressant dans le futur, d'utiliser des polymères de cyclodextrines possédant des groupements ammoniums ou épichlorhydrine pour remplacer les carboxylates, tout comme utiliser des polymères contenant des quantités variables de cyclodextrines. Ces tests pourraient ainsi permettre de déterminer si les dispersions des nanoparticules sous forme de superstructures ellipsoïdales sont spécifiques au polymère précédemment testé ou si elles peuvent être obtenues avec d'autres composés de départ et d'autres quantités de β -CD. La stabilisation des nanoparticules en utilisant la partie insoluble du polymère de cyclodextrine pourrait également être envisagée. Après avoir utilisé des polymères en trois dimensions dans lesquels la cyclodextrine joue le rôle de molécule fonctionnelle, un autre type de polymère a été envisagé pour la stabilisation des nanoparticules métalliques. Il s'agit de polymère permettant une meilleure accessibilité de la cavité de la cyclodextrine. Pour cela, l'utilisation de polymères de cyclodextrines en deux dimensions présentant une structure beaucoup plus linéaire que les précédents et où la cyclodextrine est liée *via* une seule liaison ester a été envisagée.

Chapitre 4

Synthèse et caractérisation de nanoparticules
métalliques stabilisées par des polymères en
deux dimensions poly(carboxylate) à
cyclodextrines greffées

Différents systèmes à base de polymère mettant en œuvre des cyclodextrines, natives et modifiées ont été précédemment utilisés pour la stabilisation de nanoparticules en phase aqueuse, qu'il s'agisse de mélanges physiques PVP/CD ou de polymères en trois dimensions dans lequel les cyclodextrines jouent le rôle de molécules fonctionnelles. Dans chacune de ces stratégies, une optimisation des divers paramètres réactionnels et des stabilisants utilisés ont permis de mettre en évidence l'effet bénéfique de la présence de cyclodextrine dans des réactions d'hydrogénation de dérivés furaniques. Dans cette optique, sachant que dans le polymère en trois dimensions, la cyclodextrine permet l'obtention d'une matrice réticulée dont la structure tridimensionnelle est « aléatoire », l'utilisation d'un autre type de polymère présentant toujours des groupements carboxylates et des cyclodextrines mais qui seront cette fois-ci pendantes (chaque cyclodextrine est liée une seule fois au polymère) peut s'avérer être intéressante. L'utilisation de ces polymères linéaires (deux dimensions) où chaque β -cyclodextrine est greffée *via* une seule fonction ester permettrait ainsi une meilleure disponibilité des cavités des cyclodextrines qui pourraient alors pleinement jouer leurs différents rôles. Nous nous sommes concentrés sur l'utilisation de nanoparticules à base de ruthénium. Les polymères utilisés seront dans un premier temps décrits et caractérisés avant d'être utilisés pour la synthèse de ces nanoparticules et l'hydrogénation catalytique du furfural. Une extension sur l'utilisation de nanoparticules à base de rhodium sera ensuite réalisée.

I) Cas des nanoparticules à base de ruthénium

1.1. Synthèse et caractérisation du Poly(mono-(β -cyclodextrin-2-yl)-maléate-co-maléate-*alt*-méthylvinyléther) (P(MVE-MA)-*g*- β -CD)

1.1.1. Synthèse du polymère

La synthèse du polymère de cyclodextrine linéaire (Poly(mono-(β -cyclodextrin-2-yl)-maléate-co-maléate-*alt*-méthylvinyléther) (P(MVE-MA)-*g*- β -CD)) a été réalisée à partir du protocole développé par Amiel et *coll.*¹ Le principe de la synthèse met en jeu trois étapes principales basées sur *i*) la déprotonation de la β -CD suivi par *ii*) l'addition du polymère commercial poly(méthylvinyléther)-*alt*-anhydride maléique *iii*) l'hydrolyse de la partie anhydride maléique n'ayant pas réagi. Dans le cadre de cette thèse, un protocole similaire à

¹ E. Renard, G. Volet, C. Amiel, *Polym. Int.*, **2005**, 54, 594.

Chapitre 4

celui mis au point par Amiel et *coll.* a été réalisé. Dans un premier temps, la β -cyclodextrine (ratio molaire β -CD/Anhydride maléique compris entre 0,1 et 0,5) est solubilisée dans du diméthylformamide anhydre (DMF) sous atmosphère d'azote. Une quantité équimolaire (par rapport à la cyclodextrine) d'hydrure de lithium (LiH) est ensuite ajoutée à la solution de cyclodextrine. L'hydrure de lithium permet la déprotonation de la fonction alcool portée par le carbone 2 de la cyclodextrine.² Afin d'éviter la déprotonation de plusieurs fonctions alcools sur la même cyclodextrine, il est nécessaire de ne pas être en présence d'un excès de LiH. Dans un second temps, le poly(vinylméthyléther-*alt*-anhydride maléique) (polymère commercial de $M_w = 216$ kDa) est préalablement solubilisé dans du DMF anhydre puis transféré dans la solution d'alcoolate de β -cyclodextrine (β -O⁻Li⁺). La solution contenant le polymère de cyclodextrine est placée à l'évaporateur rotatif afin d'éliminer le DMF. Le polymère est ensuite solubilisé en phase aqueuse pour permettre l'hydrolyse des fonctions anhydrides restantes en acides et ainsi former le P₂₁₆(MVE-MA)-*g*- β -CD). Ce polymère est ensuite dialysé par de l'eau, par une solution de NaCl saturée puis à nouveau plusieurs fois par de l'eau. La suspension est ensuite lyophilisée, un solide est ainsi obtenu (Cf. Partie expérimentale). La synthèse du polymère est présentée sur le Schéma 60.

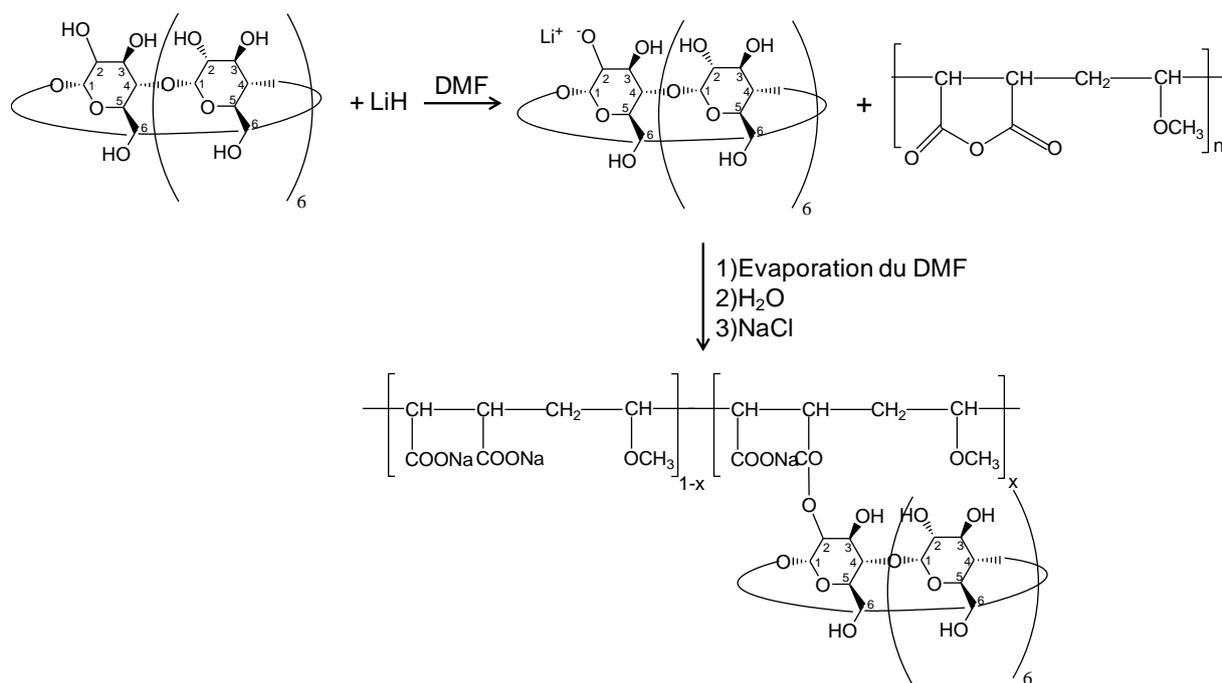


Schéma 60. Poly(mono-(β -Cyclodextrin-2-yl)-maleate-co-maleate-*alt*-méthylvinyléther) (P₂₁₆(MVE-MA)-*g*- β -CD)

Nous nous sommes ensuite attachés à caractériser les polymères synthétisés à l'aide de différentes méthodes physico-chimiques permettant de déterminer le degré de

² D. Rong, V. D'Souza, *Tetrahedron Lett.*, **1990**, 31, 4275.

substitution du polymère (x), qui correspond au pourcentage d'unité monomérique de polymère sur lequel une β -CD a été greffée et permettant également de déterminer la pureté de ces polymères.

1.1.2. Caractérisation des polymères

Contrairement aux analyses concernant la pureté, les méthodes de détermination du degré de substitution ont été précédemment décrites dans la littérature. L'équipe d'Amiel a en effet montré que ce degré de substitution peut être estimé par des analyses de Résonance Magnétique Nucléaire ou par Spectroscopie InfraRouge.¹ Ces deux techniques se sont avérées complémentaires et leur utilisation respective dépend du taux de substitution en cyclodextrine.

En effet, pour des polymères présentant des degrés de substitution élevés ($x > 0,4$), la spectroscopie FTIR (InfraRouge à Transformée de Fourier) a été privilégiée puisque l'analyse RMN devient peu précise en raison de l'intensité trop faible du signal correspondant aux groupements CH_2 du polymère. A contrario, lorsque la quantité de β -CD présente dans le polymère est plus faible ($x < 0,4$), la méthode RMN devient la méthode conventionnelle. En effet, la bande d'absorption IR correspondant aux groupements COO^- (1554 cm^{-1}) devient difficilement observable et cette méthode devient alors moins précise. L'analyse RMN est donc utilisée pour des x inférieurs à 0,4 et est substituée par l'analyse par spectroscopie FTIR pour les x plus élevés.¹

Dans le cas de notre synthèse, le ratio molaire initial β -CD/anhydride maléique est compris entre 0,1 et 0,5, ce qui indique donc un degré de substitution (x) attendu compris entre 0,02 et 0,30.¹ Un intérêt particulier a donc été porté sur la caractérisation des polymères par RMN.

1.1.2.1. Détermination du degré de substitution (x) par RMN ^1H

Les spectres ^1H représentés ci-après à titre d'exemple (Figure 36) correspondent au poly(vinylméthyléther-*alt*-acide maléique) ($\text{P}_{216}(\text{MVE-MA})$) (équivalent commercial sans cyclodextrine du polymère obtenu après synthèse ($M_w = 216 \text{ kDa}$) et au $\text{P}_{216}(\text{MVE-MA})$ - g - β -CD avec un ratio initial β -CD/anhydride maléique de 0,5.

Ces analyses RMN ont permis de déterminer le déplacement chimique correspondant à chacun des protons présents sur le $\text{P}_{216}(\text{MVE-MA})$ et sur le $\text{P}_{216}(\text{MVE-MA})$ - g - β -CD qu'il s'agisse des protons correspondant à la chaîne polymère ou à la cyclodextrine. Il est clairement visible sur le spectre ^1H du $\text{P}_{216}(\text{MVE-MA})$ - g - β -CD (Figure 36b) que les différents massifs dont les déplacements chimiques sont compris entre 2,5 et 4,0 ppm ne peuvent pas

Chapitre 4

être utilisés pour déterminer la valeur du degré de substitution (x) car ils correspondent à une superposition des pics du polymère et du motif cyclodextrine. La détermination du degré de substitution a donc pu être réalisée à partir des intégrations des pics correspondant respectivement aux protons H₁ de la cyclodextrine (δ = 4,7-5,2 ppm) (qui sont au nombre de 7 dans le cas de la β-CD) et aux groupements CH₂ de la chaîne polymère (δ = 1,4-2,2 ppm). Le degré de substitution est donc calculé grâce à l'équation ci-dessous.

$$DS(x) = \frac{2 \times \text{Intégration } H_1}{7 \times \text{Intégration } CH_2}$$

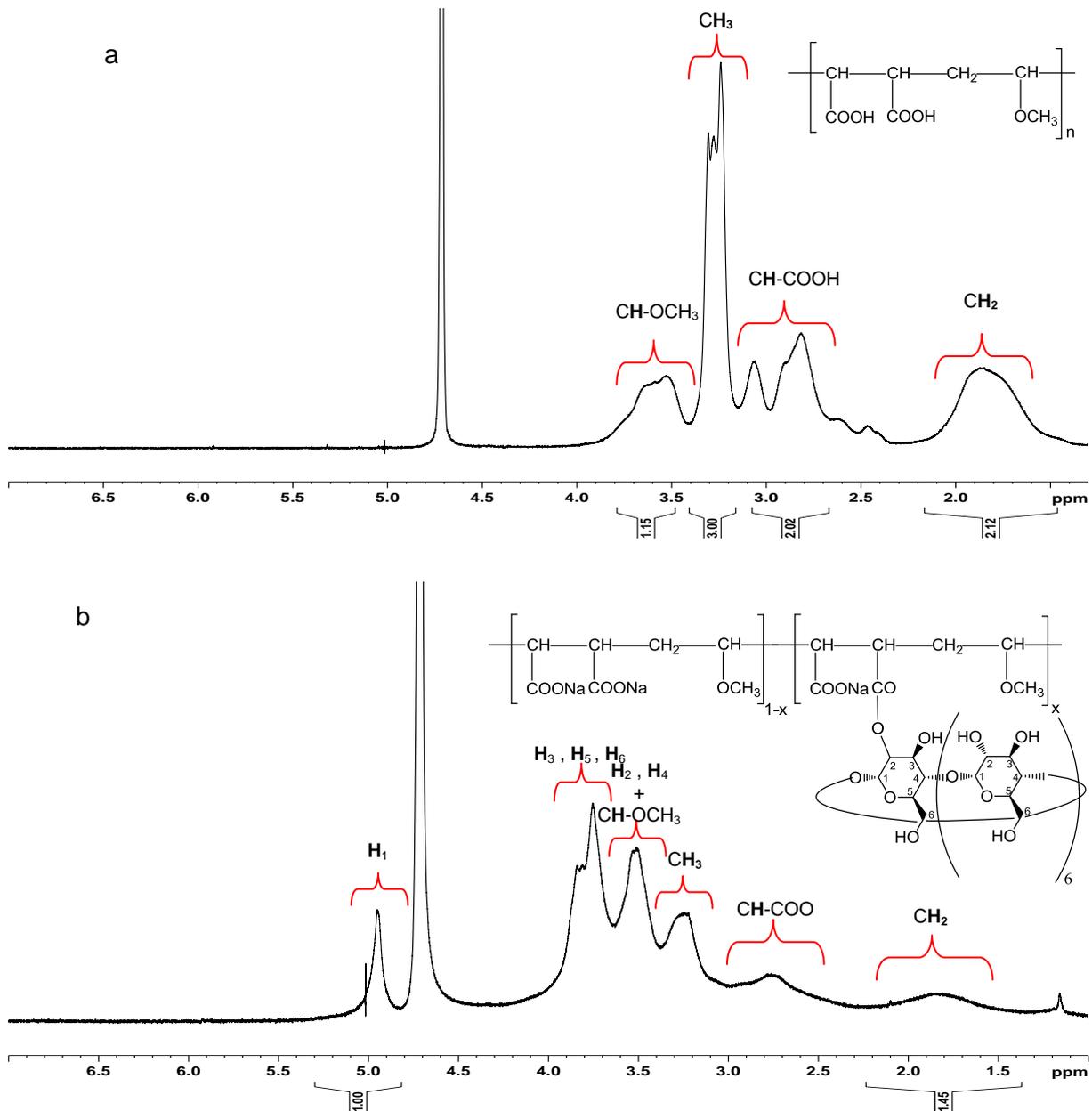


Figure 36. Spectres RMN ¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du a) poly(vinylméthyléther-*alt*-acide maléique) et b) P₂₁₆(MVE-MA)-*g*-β-CD (x = 0,20)

Trois lots de P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD ont été synthétisés (0).

Tableau 51. Préparation de trois lots de P(MVE-MA)-g-β-CD

Lot	Ratio initial β-CD/anhydride maléique	x	Nombre de dialyses
1	0,5	0,30	4
2	0,5	0,20	8
3	0,1	0,03	8

Dans un premier temps, nous avons fait varier le nombre de dialyses pour un ratio molaire initial β-CD/anhydride maléique égal à 0,5. Une diminution de la valeur du degré de substitution x est observée lorsque le nombre de dialyse est augmenté ce qui semble suggérer que de la cyclodextrine libre est encore présente après quatre dialyses. Dans un second temps, c'est le ratio initial qui a été modifié (de 0,5 à 0,1).

1.1.2.2. Vérification de la pureté du polymère

Afin de s'assurer de la pureté de ces polymères (présence ou non de β-CD résiduelle libre et de NaCl utilisé en grande quantité lors de la seconde dialyse), différentes analyses ont été réalisées.

1.1.2.2.a. Analyses DOSY

La DOSY est une expérience RMN mise au point en 1992 par Morris et Johnson³ qui permet de discriminer les différents composés présents dans un mélange en fonction de la diffusion de chacun de ces composés.⁴ La méthode DOSY permet de réaliser une séparation virtuelle des composés et l'obtention de spectres à deux dimensions où l'on peut remonter aux coefficients de diffusion dans une dimension (séparation) en fonction du spectre RMN ¹H (déplacements chimiques). Parmi les différents spectres 2D réalisés, trois types de spectres ont été obtenus, chacun de ces spectres sont présentés ci-dessous (Figure 37).

A titre de référence, un mélange physique du polymère et de la β-cyclodextrine a été synthétisé pour déterminer les coefficients de diffusion (log m²/s) de la cyclodextrine libre et du P₂₁₆(MVE-MA). Ce polymère a été synthétisé en mélangeant en phase aqueuse, le P₂₁₆(MVE-MA) commercial et la β-CD dans des quantités permettant d'obtenir un ratio correspondant à un degré de substitution de 0,2.

³ K. Morris, C.Jr. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3139.

⁴ T. Gostan, D. Tramesel, E. Brun, Y. Prigent, M-A. Delsuc, *Spectra Analyse*, **2004**, *40*.

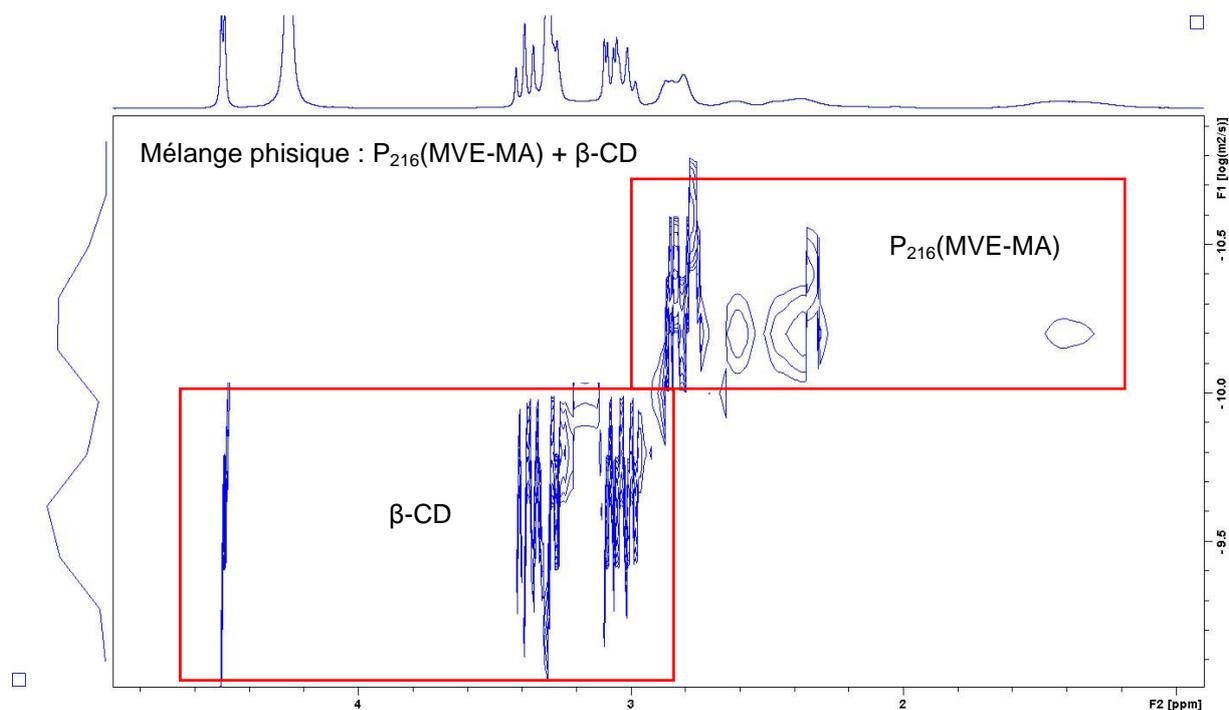


Figure 37. Spectre DOSY-¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du mélange physique P₂₁₆(MVE-MA) + β-CD préparé dans un ratio de 0,2.

Le spectre du mélange physique entre le poly(méthylvinyléther-*alt*-acide maléique) et la β-CD montre clairement la présence de deux populations. Ces deux populations peuvent ensuite être attribuées grâce au spectre ¹H présent en abscisse. Les taches de corrélations (en ordonnée) montrent en effet la présence de cyclodextrine libre (-9,0 à -10,0 log(m²/s)) et de P₂₁₆(MVE-MA) (-10,0 à -10,5 log(m²/s)). Ce spectre servira de référence et pourra être comparé à ceux obtenus à partir des différents polymères de cyclodextrines synthétisés.

Ces analyses DOSY ont ensuite été réalisées sur le polymère de cyclodextrines synthétisé à partir du ratio initial 0,5 et obtenu après quatre dialyses (lot 1) (Figure 38).

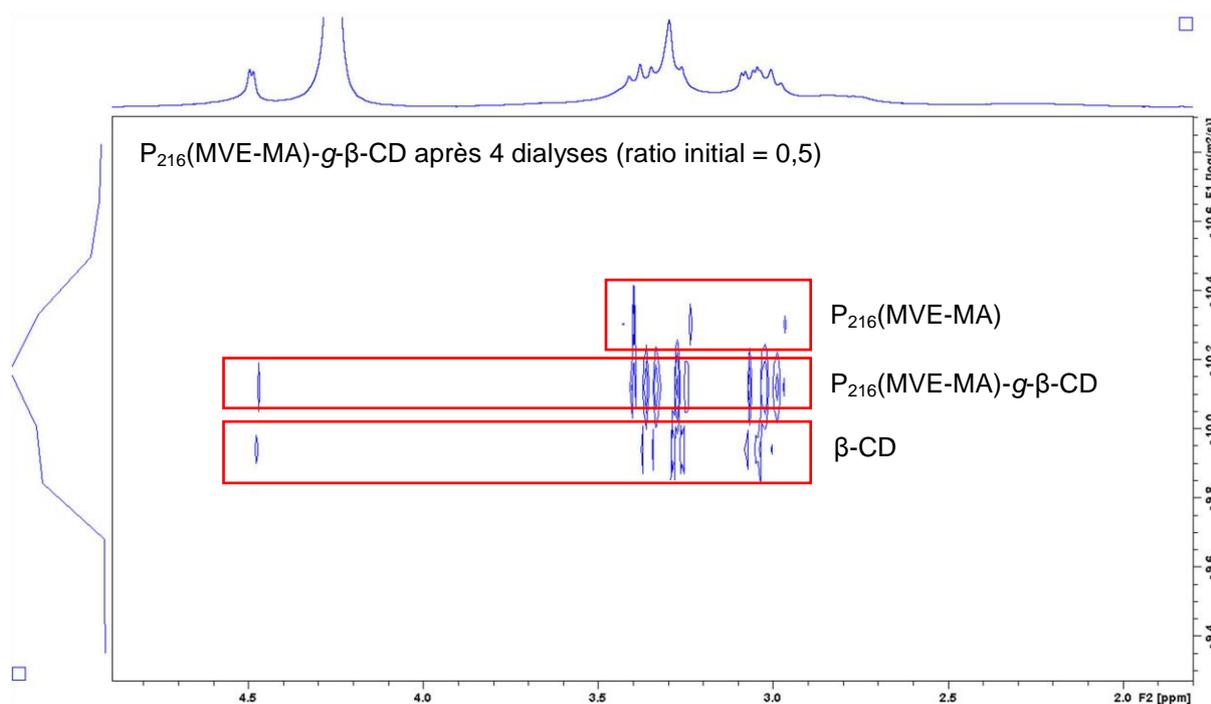


Figure 38. Spectre DOSY-¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du polymère greffé P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD (ratio initial = 0,5) après 4 dialyses

En ce qui concerne ce polymère, trois populations sont clairement observées. Il s'agit du polymère seul (-10,3 à -10,5 log(m²/s)), du polymère de cyclodextrines (-10,0 à -10,2 log(m²/s)) et de la cyclodextrine seule (-9,8 à -10,0 log(m²/s)). Ce résultat permet donc de démontrer que ce dernier composé n'est pas pur puisqu'il contient encore de la cyclodextrine et du polymère libre. De plus, ces composés libres faussent la détermination du degré de substitution (x) puisqu'ils ont initialement été pris en compte pour la détermination de celui-ci alors qu'ils ne sont en réalité pas greffés. La présence de cyclodextrine et de polymère libres peut être expliquée par un nombre de dialyse insuffisant.

Le spectre DOSY d'un autre P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD préparés à partir d'un ratio de 0,5 et après 8 dialyses (lot 2) a été réalisé (Figure 39).

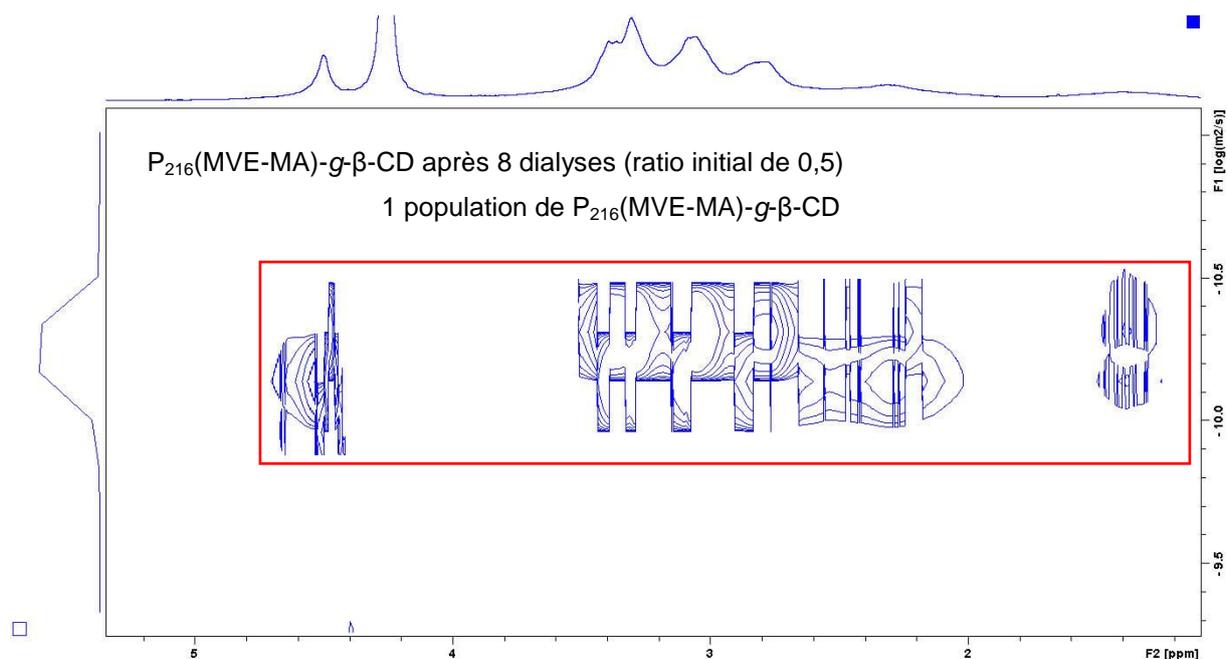


Figure 39. Spectre DOSY-¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du polymère greffé P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD (ratio initial = 0,5) après 8 dialyses

L'analyse de ce spectre indique qu'une seule population est observée. L'analyse démontre que toutes les taches se situent à un coefficient de diffusion identique (-10,0 à -10,5 log(m²/s)) et également qu'elles sont présentes aussi bien au niveau des pics représentatifs de la cyclodextrine que de ceux du polymère. Ce produit est donc pur et la cyclodextrine est bien greffée au polymère de départ. Dans le cas de ce spectre, le produit formé est donc bien le P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD, la RMN ¹H ayant permis de déterminer un x égal à 0,20. Un spectre similaire a été obtenu pour le P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD (ratio initial = 0,1) après 8 dialyses (lot 3) (cf annexes). Il est également intéressant de noter qu'un test a été réalisé après 6 dialyses et qu'il s'est avéré insuffisant puisque 3 populations y sont observées montrant ainsi la nécessité de réaliser au moins 8 dialyses pour obtenir un polymère pur.

Ces différentes analyses nous ont donc permis de démontrer que 8 dialyses sont nécessaires pour éliminer la β-CD non greffée. Ces analyses ne permettent cependant pas de déterminer si le chlorure de sodium (NaCl) ajouté en grande quantité lors de la deuxième dialyse a été éliminé. Pour cela, des analyses de Microscopie Electronique à Balayage et Energie Dispersive à Rayon X (MEB-EDX) ont été réalisées.

1.1.2.2.b. Analyses MEB-EDX

Des microanalyses par rayon X couplées à des images obtenues par MEB ont été réalisées sur les mêmes composés que ceux précédemment testés en DOSY. Ces analyses

Chapitre 4

EDX ont permis de détecter les différents éléments présents dans le polymère obtenus après dialyse (carbone, oxygène, sodium et chlore). Dans un premier temps, les analyses EDX et les images MEB sont présentées pour le mélange physique et les polymères greffés $P_{216}(\text{MVE-MA})$ (ratio 0,5) après 4 et 8 dialyses (lot 1 et 2) (Figure 40).

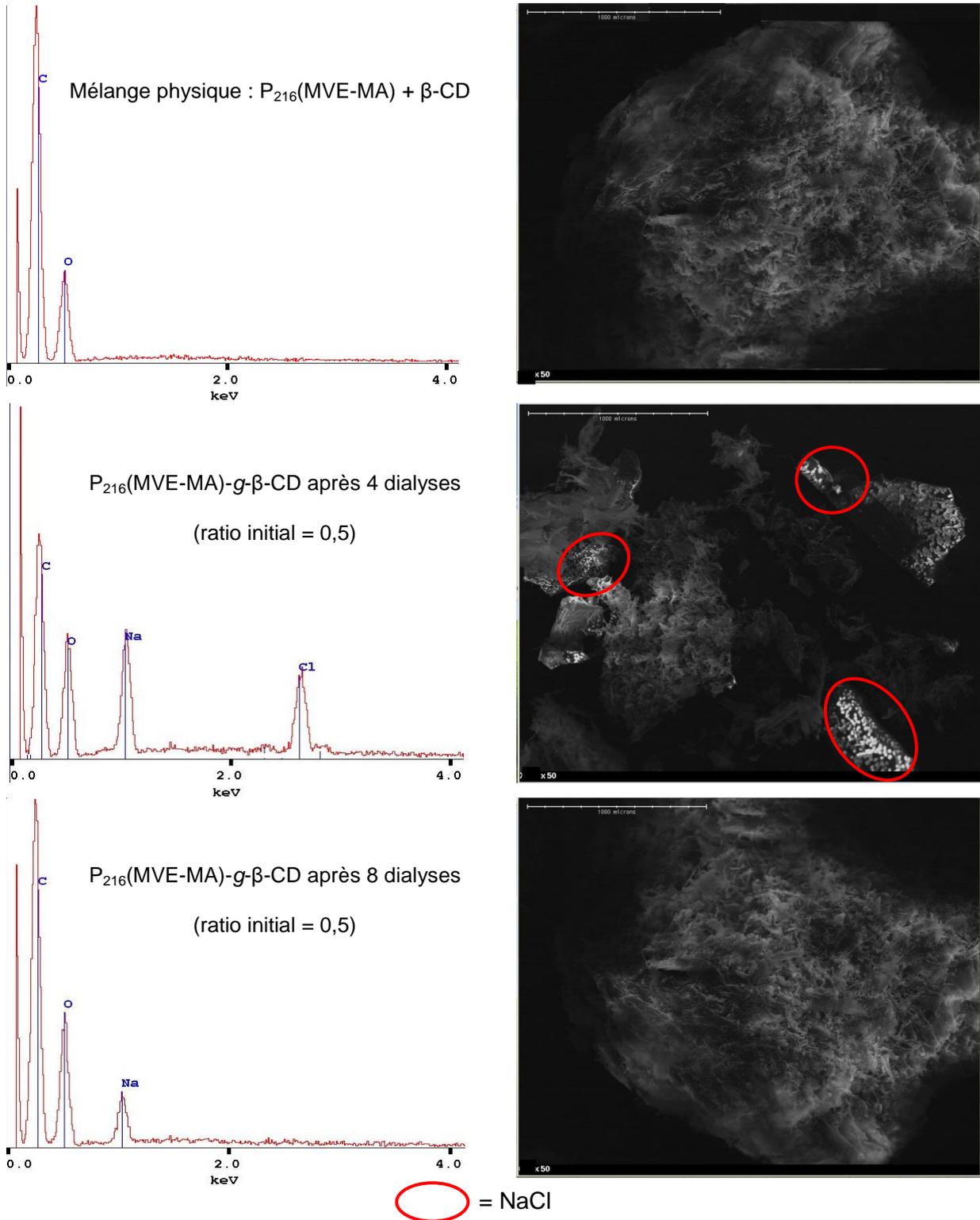


Figure 40. Spectres EDX et images MEB du mélange physique (polymère commercial et $\beta\text{-CD}$) et des polymères de cyclodextrines (ratio initial 0,5) après 4 et 8 dialyses

Chapitre 4

L'analyse EDX du mélange physique a permis de confirmer la pureté du P₂₁₆(MVE-MA) commercial et de la β-cyclodextrine car seuls les éléments carbone et oxygène sont observés. L'image MEB indique une morphologie homogène sans fort contraste de la surface de ce mélange. En revanche, dans le cas du polymère à cyclodextrines greffées analysé après 4 dialyses, la présence de Na et de Cl est observée en plus du carbone et de l'oxygène. La présence de sodium était attendue car elle provient des groupements COO⁻Na⁺ présent sur le polymère après synthèse. Le chlore lui ne devrait pas être observé et semble indiquer la présence de NaCl non éliminé. Cette supposition est confirmée par l'analyse MEB avec des contrastes qui indiquent deux morphologies différentes. Une analyse EDX centrée sur une zone brillante (cercle rouge) a montré la présence quasi exclusive de sodium et de chlore confirmant ainsi la présence de NaCl cristallisé au sein du polymère après 4 dialyses. Pour le polymère analysé après 8 dialyses (Lot 2), seuls les éléments carbone, oxygène et sodium sont observés ce qui confirme la présence des groupements COO⁻Na⁺ au sein du polymère ainsi que l'élimination du chlorure de sodium (NaCl). L'image MEB confirme la pureté du polymère puisqu'une morphologie homogène est observée.

Ces résultats nous confirment donc l'importance de la dialyse pour la purification des polymères. En effet, comme démontré précédemment par les expériences EDX et DOSY, un nombre insuffisant de dialyses entraîne à la fois la présence de chlorure de sodium mais également de cyclodextrine et de polymère libre dans le produit final obtenu (Cf. DOSY). Un autre lot de polymère a ensuite été synthétisé pour observer la reproductibilité de la synthèse (ratio initial β-CD/anhydride maléique = 0,5 et 8 dialyses), les analyses DOSY et EDX ont confirmé la pureté du polymère obtenu (cf. Annexes) avec un degré de substitution x égal à 0,24. Après optimisation de la synthèse du P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD, les trois lots purifiés par 8 dialyses ont pu être exploités pour la synthèse des nanoparticules de ruthénium. Les caractéristiques de ces trois lots de polymère sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 52. Récapitulatif des caractéristiques des différents polymères de cyclodextrines purifiés

Lot	Ratio initial β-CD/anhydride maléique	x	Ratio COO/β-CD _{a,b}	% massique de β-CD ^c
2	0,5	0,20	9,0	51
3	0,1	0,03	65,7	13
4	0,5	0,24	7,3	56

a) avec COO = COO⁻Na⁺ + COOH ; b) méthode de calcul : Ratio = (2*(1-x)+x)/x
c) % massique de β-CD = (x*MCD)/((x*MCD)+(x*MP(MVE-MA) avec 1COONa)+((1-x)*MP(MVE-MA) avec 2COONa)

1.2. Nanoparticules stabilisées par le $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$

1.2.1. Synthèse des nanoparticules de ruthénium

Les nanoparticules métalliques de ruthénium ont été synthétisées à partir des polymères de cyclodextrines ($P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$) qui ont été précédemment décrits comme purs. Comme précédemment lors de la stabilisation des nanoparticules par le PolyCTR-X, les nanoparticules ont été préparées en utilisant la forme carboxylate du polymère. Le $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ est donc dans un premier temps mis en présence de NaHCO_3 afin de fixer précisément le pH de la solution à 6,1. Ce pH étant similaire à celui fixé avec le PolyCTR- $\beta\text{-CD}$, il sera ainsi possible de comparer l'activité catalytique de ces deux types de systèmes catalytiques (et particulièrement du $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$) qui possède le même pourcentage massique de CD que le PolyCTR- $\beta\text{-CD}$). Pour cela, la masse de polymère introduite a été ajustée afin d'obtenir un ratio COO/Ru égal à 10,1. Le polymère est ensuite mis en présence du sel métallique de ruthénium et le tout est réduit par un excès de borohydrure de sodium (10 éq./Ru) (Schéma 61) (Cf. Partie expérimentale).

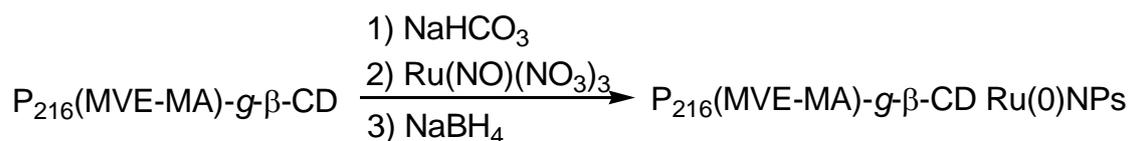
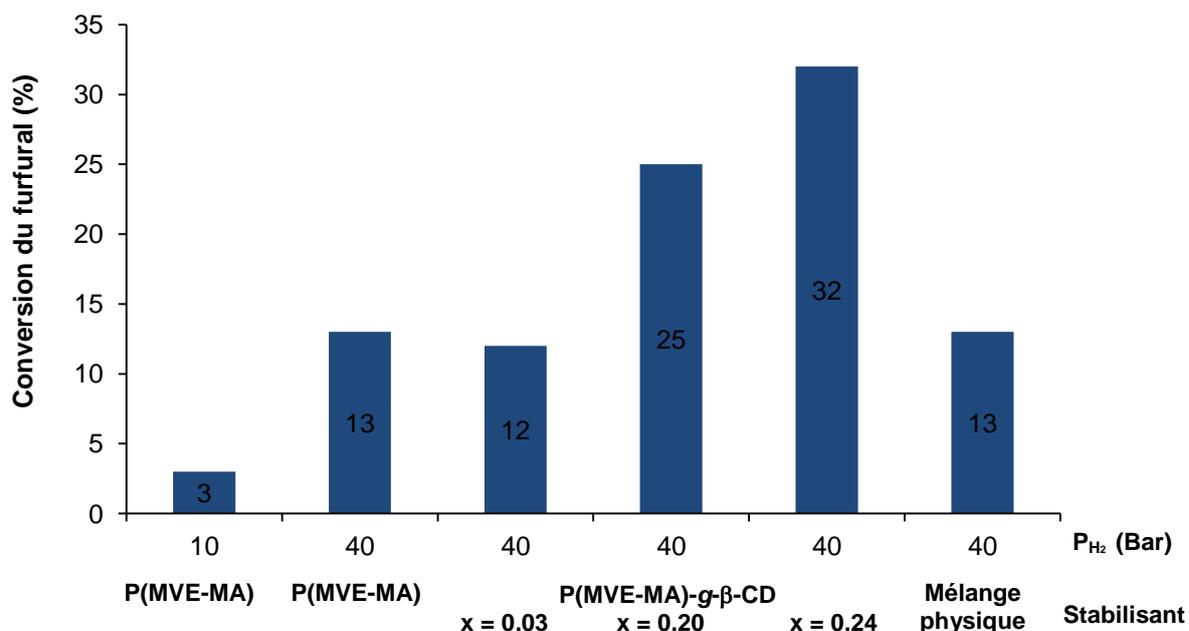


Schéma 61. Synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par le $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$

Seuls les polymères dont la pureté a été validée par les expériences DOSY et EDX ont été utilisés pour stabiliser ces nanoparticules de ruthénium. Il s'agira donc des polymères $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ avec des degrés de substitution x de 0,03, 0,20 et 0,24. Un système catalytique contrôle a été synthétisé dans les mêmes conditions (Ratios NaBH_4/Ru et COO/Ru) en utilisant comme stabilisant le polymère commercial sans cyclodextrine $P_{216}(\text{MVE-MA})$ ou un mélange physique de ce même polymère et de $\beta\text{-CD}$.

1.2.2. Propriétés catalytiques

Les nanoparticules de ruthénium ainsi obtenues sont stables avant catalyse et ont donc pu être testées pour l'hydrogénation catalytique du furfural. Les conditions réactionnelles précédemment fixées lors de l'hydrogénation par le catalyseur PolyCTR- $\beta\text{-CD}$ Ru(0)NPs ont été initialement conservées (10 Bar de H_2 , 30°C , 90 min, 1400 rpm et un ratio molaire substrat/métal égal à 50). Cependant, une conversion très faible est observée. La pression de H_2 a été augmentée (40 Bar) afin d'obtenir des activités catalytiques plus importantes (Figure 41).

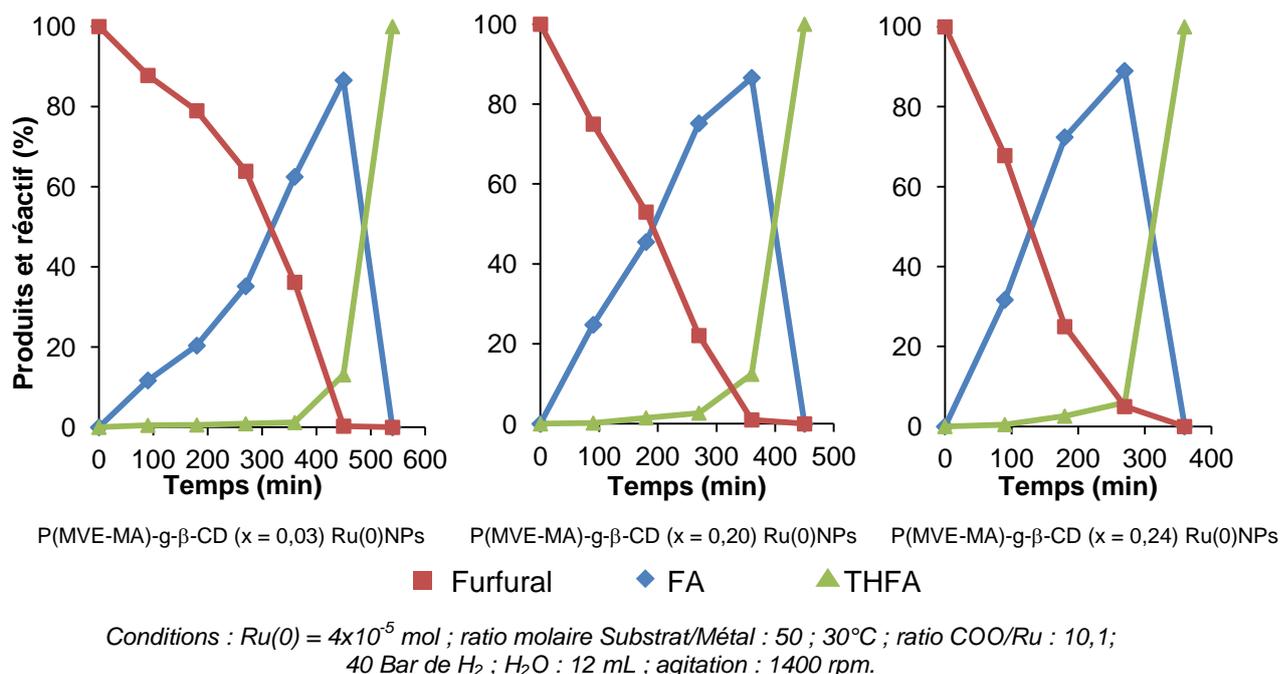


Conditions : $Ru(0) = 4 \times 10^{-5}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 50 ; $30^\circ C$; ratio COO/Ru = 10,1
90 min ; H_2O : 12 mL ; agitation : 1400 rpm.

Figure 41. Hydrogénation du furfural par des nanoparticules à base de ruthénium

Concernant l'activité catalytique, une augmentation est clairement observée sous 40 Bar de H_2 (12% de conversion contre 3% sous 10 Bar en 90 minutes pour le catalyseur référence sans cyclodextrine). Ce résultat confirme donc la nécessité de réaliser l'ensemble des tests catalytiques sous 40 Bar de H_2 . Ces tests ont montré l'importance de l'utilisation des polymères linéaires à cyclodextrines greffées ($P_{216}(MVE-MA)-g-\beta-CD$). En effet, une augmentation de conversion est observée lors de l'augmentation des quantités de $\beta-CD$ greffées. Pour un degré de substitution de 0,03, la conversion reste similaire à celle du catalyseur référence sans cyclodextrine (12-13%). En revanche, en présence de degrés de substitution plus élevés ($x = 0,20$ et $0,24$), une nette augmentation de conversion est observée avec respectivement 25 et 32% de conversion après 90 minutes de réaction. A titre de comparaison, un système catalytique préparé avec un mélange physique de $P_{216}(MVE-MA)$ et de $\beta-CD$ (ratio de 0,20) a été testé et aucun effet n'a été observé sur l'activité catalytique comparativement au système sans cyclodextrine (13%) ce qui confirme que l'effet bénéfique est uniquement observé lorsque la cyclodextrine est greffée sur le polymère.

Un suivi cinétique a ensuite été réalisé sur les différents systèmes catalytiques ($P_{216}(MVE-MA)-g-\beta-CD$) afin de vérifier leur stabilité et de confirmer l'effet bénéfique de la présence de cyclodextrine greffée sur l'activité catalytique (Figure 42).



Quelle que soit la nature du polymère utilisé comme agent stabilisant, les suspensions colloïdales sont toujours stables après obtention de 100% d'alcool tétrahydrofurfurylique. Il est observé qu'une quantité de CD greffée plus importante entraîne une augmentation de l'activité catalytique. En effet, la conversion complète du furfural en THFA est observée après 540 minutes avec le polymère référence sans CD et également avec le $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,03$). En revanche cette conversion complète est plus rapidement obtenue dans le cas des systèmes $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$ ou $0,24$) Ru(0)NPs avec des temps respectifs de 450 et 360 minutes. De plus, ce suivi cinétique nous permet, comme dans les chapitres précédents, de confirmer les étapes d'hydrogénation successives (Furfural \rightarrow FA \rightarrow THFA) ainsi que l'hydrogénation très rapide du cycle furanique.

Cependant, malgré l'effet bénéfique du greffage de la $\beta\text{-CD}$ sur la chaîne polymère, ces résultats montrent également une activité catalytique plus faible de ces catalyseurs par rapport aux catalyseurs décrits dans le chapitre précédent et notamment le PolyCTR- $\beta\text{-CD}$ Ru(0)NPs. En effet, pour des conditions similaires, le catalyseur $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$) Ru(0)NPs qui possède les mêmes ratios COO/Ru (10,1) et $\beta\text{-CD}/Ru$ (1,1) que le PolyCTR- $\beta\text{-CD}$ Ru(0)NPs est moins actif et ce, malgré une pression de H_2 quatre fois supérieures (40 Bar contre 10), (25% de conversion contre 62% après 90 minutes de réaction et conversion complète en THFA en 450 minutes contre 240 minutes).

1.2.3. Caractérisation des catalyseurs au ruthénium

1.2.3.1. Potentiel Zêta

Les mesures de potentiel Zêta ont été réalisées sur les catalyseurs précédemment testés. Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 53. Potentiel Zêta des catalyseurs au ruthénium

Stabilisant	Potentiel Zêta (mV)
RaMe-β-CD (10 éq.)	-28
P₂₁₆(MVE-MA)	- 49
P₂₁₆(MVE-MA) + β-CD (ratio = 0,20)	- 52
P₂₁₆(MVE-MA)-α-β-CD (x = 0,03)	- 42
P₂₁₆(MVE-MA)-α-β-CD (x = 0,20)	- 40
P₂₁₆(MVE-MA)-α-β-CD (x = 0,24)	- 39

Les systèmes catalytiques à base de polymère ont des potentiels Zêta compris entre - 39 et - 52 mV. La référence avec le polymère sans cyclodextrine montre une valeur de - 49 mV. La présence de cyclodextrine non greffée lors de la synthèse de ces nanoparticules ne semble pas influencer grandement la valeur de potentiel Zêta ($\xi = - 52$ mV). En revanche, l'utilisation des polymères de cyclodextrines entraîne une diminution significative du potentiel Zêta (de - 42 à - 39 mV en fonction du degré de substitution). Cette diminution peut être expliquée par une stabilité légèrement moins électrostatique du fait de la présence d'un encombrement stérique sur le polymère (engendré par la CD greffée) qui peut perturber l'organisation des groupements COO⁻ autour du métal. Ce résultat est implicitement confirmé par le fait que le potentiel Zêta d'un système catalytique stabilisé par de la CD seul est plus faible (-28 mV). La présence de la cyclodextrine sur la chaîne du polymère entraîne une gêne stérique qui induit probablement une stabilisation par les groupements carboxylates plus faible qui peuvent expliquer ces diminutions de potentiel Zêta. D'autre part, la stabilisation stérique induite par la présence des cyclodextrines peut justifier cette baisse du potentiel Zêta car sur un système RaMe- β -CD (10) Ru(0)NPs, le potentiel Zêta (-28 mV) est plus faible que dans le cas du P₂₁₆(MVE-MA) Ru(0)NPs. Sachant que le polymère de cyclodextrine est une combinaison de stabilisant stérique et électrostatique, ce potentiel plus faible en présence de cyclodextrines seules peut expliquer les diminutions observées avec le polymère de cyclodextrine.

En revanche, entre les différents catalyseurs à base de polymères à cyclodextrines greffées, la différence de potentiel Zêta observée n'est pas significative.

1.2.3.2. Analyse MET

Des analyses MET ont été réalisées afin de connaître l'agencement, l'organisation et la taille des nanoparticules des différents systèmes. Les images MET et les distributions en taille associées ont été réalisées pour trois catalyseurs, celui à base du $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$) et ceux stabilisés par les deux références (respectivement le polymère commercial sans cyclodextrine ($P_{216}(\text{MVE-MA})$) et le mélange physique de ce polymère et de $\beta\text{-CD}$ (Figure 43).

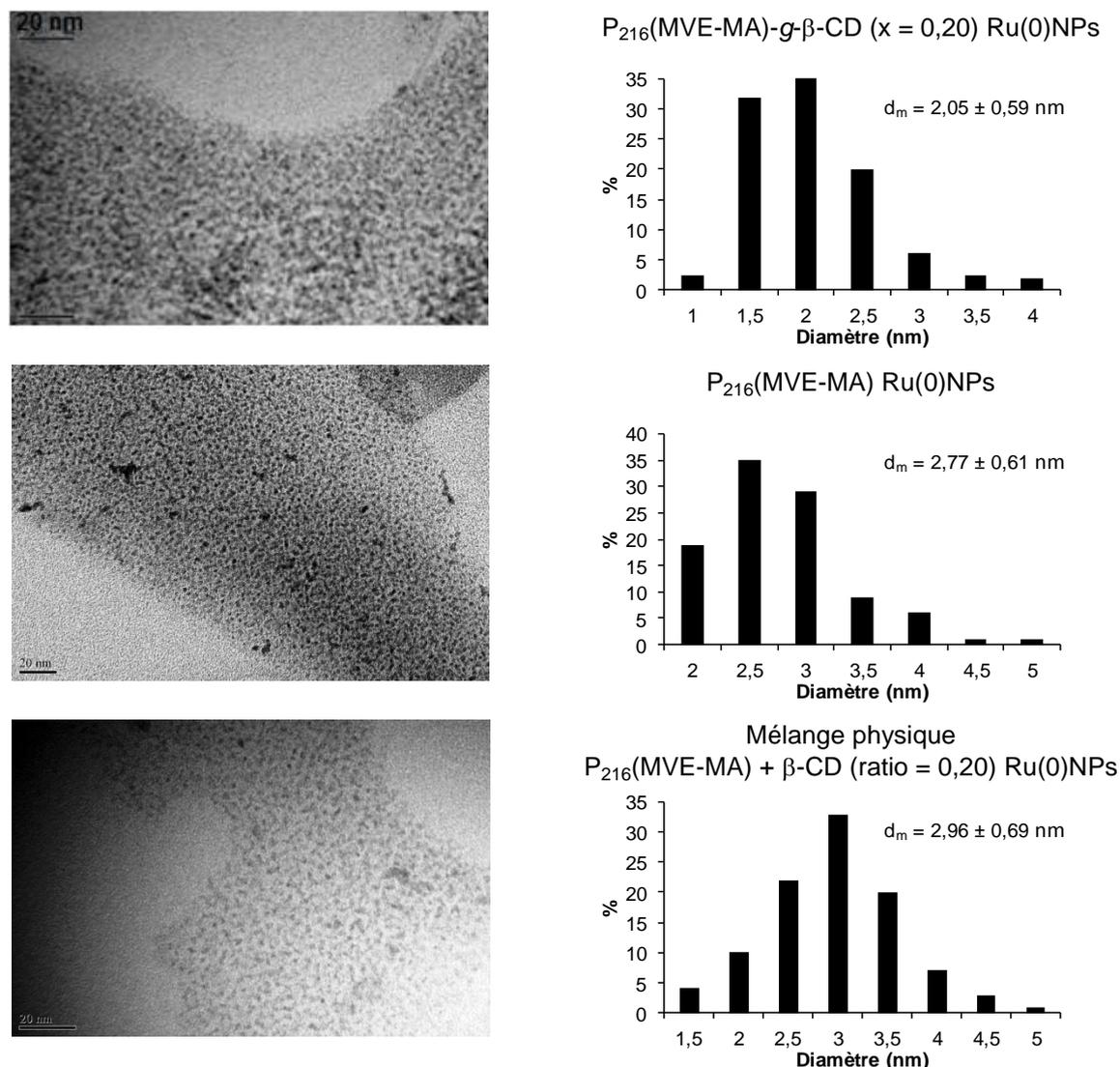


Figure 43. Images MET et distribution en taille des catalyseurs

Les images obtenues par microscopie électronique en transmission et les distributions en taille associées ont permis de démontrer un effet positif du greffage des cyclodextrines sur la taille des nanoparticules. Aucun changement n'est observé en ce qui concerne la dispersion des nanoparticules. En revanche, les nanoparticules de ruthénium stabilisées par le polymère de cyclodextrine ($x = 0,20$) ont une taille moyenne de 2,05 nm

alors que le polymère sans cyclodextrine et le mélange physique (polymère et cyclodextrine) donnent des tailles de nanoparticules plus élevées (respectivement 2,77 et 2,96 nm). Ces analyses ont donc démontré l'intérêt du greffage de la cyclodextrine sur le polymère sur la taille des nanoparticules. Comme précédemment, pour les mélanges physiques citrate + β -CD, l'utilisation du mélange physique provoque une augmentation de la taille moyenne des nanoparticules par rapport au $P_{216}(\text{MVE-MA})$ seul.

Comme observé dans les chapitres précédents, les augmentations d'activité catalytique obtenues avec le polymère de cyclodextrines à structure linéaire corréleront avec les diminutions de taille observées (particules de plus petites tailles impliquant une plus grande surface spécifique et donc une activité catalytique plus importante).

1.2.4 Recyclabilité du catalyseur

Le système catalytique $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$) Ru(0)NPs a été testé durant plusieurs cycles catalytiques successifs en hydrogénation du furfural. Entre chaque cycle catalytique, les produits formés sont extraits par lavages successifs à l'éther diéthylique jusqu'à élimination complète des produits et des traces de réactifs (vérification par CPG). La durée d'un cycle catalytique a été fixée à 450 minutes afin d'obtenir une conversion complète du furfural en alcool tétrahydrofurfurylique. Dans le but de comparer l'activité catalytique pour chacun de ces cycles, des prélèvements ont été effectués pour des temps de réaction de 180 et 360 minutes. Les résultats sont présentés ci-dessous (Figure 44).

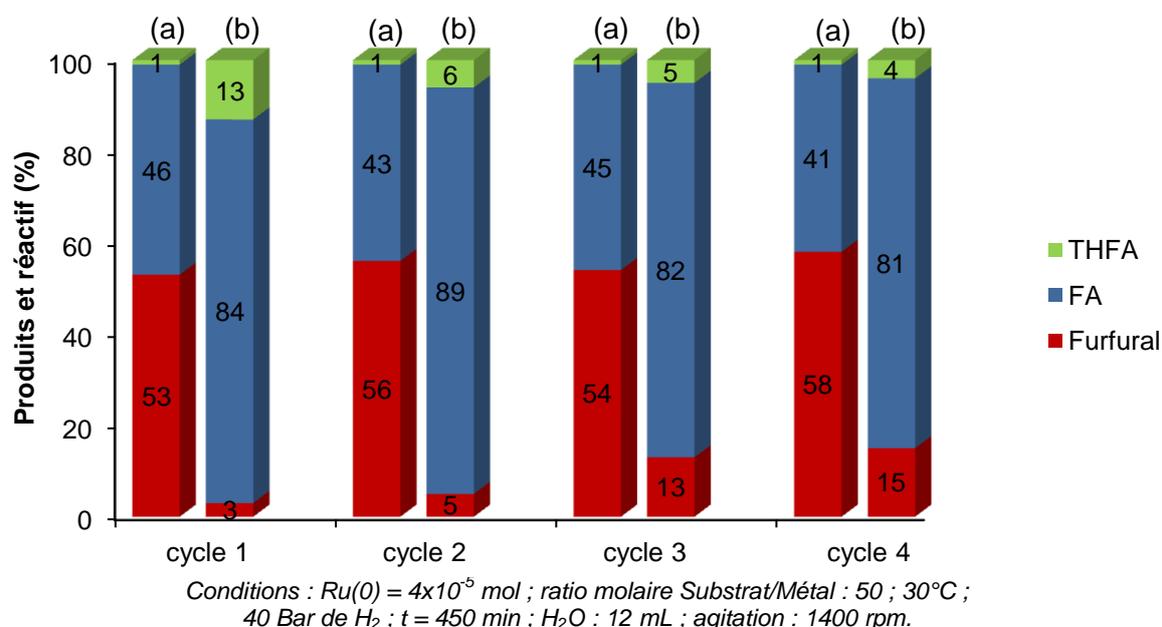


Figure 44. Hydrogénation catalytique du furfural par un catalyseur $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$) Ru(0)NPs durant 4 cycles successifs (analyses à (a) 180 min et (b) 360 min)

Chapitre 4

Les cycles catalytiques successifs réalisés lors de l'hydrogénation du furfural montrent une diminution modérée de l'activité catalytique au cours du temps. En effet, bien que les conversions restent tout à fait correctes, une légère diminution est observée avec des conversions qui baissent progressivement de 97% à 85% entre le 1^{er} et le 4^{ème} cycle. Pour des temps de réaction plus courts (180 minutes), l'alcool furfurylique est le composé très majoritairement obtenu (sélectivité de 98% lors des 4 cycles catalytiques) et la légère baisse d'activité est également observée.

Une analyse MET a été réalisée sur ce système catalytique après le 3^{ème} recyclage (Figure 45).

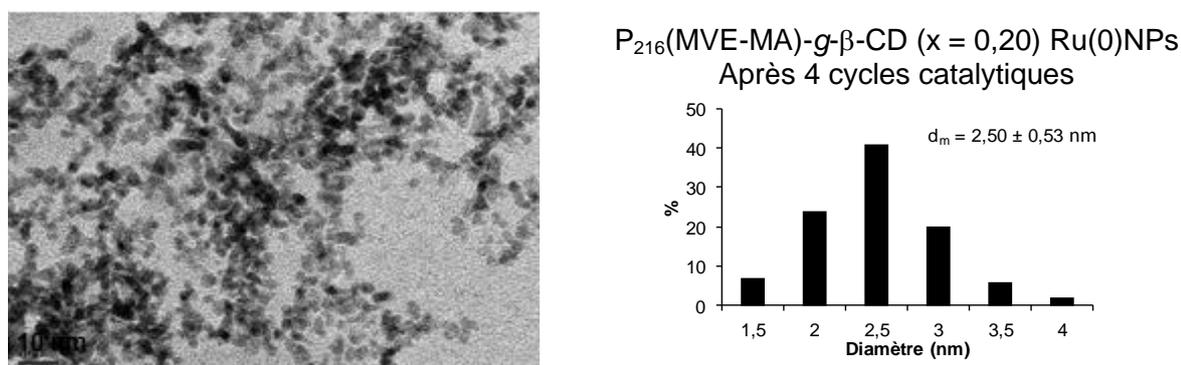


Figure 45. Image MET et distribution en taille des nanoparticules pour le catalyseur $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,20$) Ru(0)NPs après 4 cycles catalytiques

La distribution en taille de ces nanoparticules a clairement montré une augmentation de la taille moyenne après 4 cycles par rapport à la taille observée avant catalyse (2,50 contre 2,05 nm) tout en conservant une bonne dispersion sans agglomération des nanoparticules. Cette augmentation de taille peut expliquer la diminution progressive d'activité catalytique qui a été observée durant ces 4 cycles successifs. La taille des nanoparticules reste cependant inférieure à celle obtenue avec le polymère sans cyclodextrine avant catalyse (2,77 nm) et l'activité catalytique supérieure à celle de ce polymère. L'ensemble de ces résultats tend donc à montrer que le greffage de la cyclodextrine sur le poly(carboxylate) linéaire entraîne un effet bénéfique sur la taille des nanoparticules et sur les propriétés hydrogénantes de celles-ci.

Contrairement à ce qui était attendu, les activités catalytiques observées pour l'hydrogénation du furfural sont moins importantes que celles obtenues avec les systèmes étudiés dans les chapitres précédents que ce soit avec les mélanges Polymère/CD ou avec les PolyCTR-X et tout particulièrement le PolyCTR- β -CD. La taille moyenne des nanoparticules est également plus élevée en présence du $P_{216}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD}$ (2,05 nm)

qu'en présence du PolyCTR- β -CD (1,75 nm). L'étude de la recyclabilité a cependant permis de démontrer que ce système catalytique est très stable avec des nanoparticules de ruthénium légèrement plus grandes (2,50 nm) et parfaitement dispersées après 4 cycles catalytiques.

II) Cas des nanoparticules à base de rhodium

Sachant que le système P(MVE-MA)- β -CD stabilise très bien les nanoparticules, il nous a semblé intéressant d'étendre l'utilisation de ce polymère à la stabilisation de nanoparticules de rhodium. En effet, le rhodium est connu pour être un métal réputé plus actif que le ruthénium dans des gammes de pression et de températures très larges.^{5,6}

Dyson notamment a récemment utilisé des nanoparticules de rhodium stabilisées par des poly(carboxylates) (PVP-COO⁻) pour l'hydrogénation catalytique de différents substrats aromatiques non hydrosolubles.⁷

L'hydrogénation d'une série d'alcènes aliphatiques et d'arènes a été réalisée (xylène, styrène, 1-décène, 1-tétradécène et 1-hexadécène). Le catalyseur sera synthétisé comme les précédents par réduction chimique en présence de borohydrure de sodium. Avec ce type de substrats hydrophobes à hydrogéner, en plus des effets potentiels sur la taille et la dispersion des nanoparticules, la cyclodextrine pourrait également jouer le rôle d'agent de transfert de masse grâce à la formation de complexe d'inclusion avec les substrats.^{8,9} Les polymères utilisés pour cette étude ont été fournis par le groupe du professeur Wenz (Université de la Sarre, Département de biopharmacie et de technologie pharmaceutique, Sarrebruck, Allemagne).

II.1. Préparation des catalyseurs

Le polymère étudié a été synthétisé au sein du groupe du Pr. Wenz de manière similaire à ceux préparés dans l'étude sur le ruthénium mais à partir de poly(méthylvinyléther-*alt*-anhydride maléique) de chaîne plus courte (Mw = 20 kDa contre 216 kDa). Le polymère fourni possède un degré de substitution égal à 0,04 et sera noté P₂₀(MVE-MA)- β -CD (x = 0,04). Un polymère contrôle ne contenant pas de cyclodextrine (P₂₀(MVE-MA) et se trouvant sous forme carboxylate (COO⁻Na⁺) a également été fourni à

⁵ A. Nowicki, V. Boulaire, A. Roucoux, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, 349, 2326.

⁶ Y. Yuan, N. Yan, P.J. Dyson, *ACS Catal.*, **2012**, 2, 1057.

⁷ N. Yan, Y. Yuan, P. Dyson, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 2529.

⁸ A. Nowicki, Y. Zhang, B. Léger, J-P. Rolland, H. Bricout, E. Monflier, A. Roucoux, *Chem. Commun.*, **2006**, 296.

⁹ A. Denicourt-Nowicki, A. Ponchel, E. Monflier, A. Roucoux, *Dalton Trans.*, **2007**, 5714.

titre de comparaison. Les nanoparticules ont été préparées à partir de RhCl_3 en présence d'un ratio $\text{COO/Rh} = 200$ et réduit par un excès de NaBH_4 (30 éq./Rh) (Cf. Partie expérimentale). Les systèmes catalytiques ont été stabilisés par le $\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,04$) et par les deux stabilisants références $\text{P}_{20}(\text{MVE-MA}(\text{COO}^-\text{Na}^+))$ et mélange physique $\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})(\text{COO}^-\text{Na}^+) + \beta\text{-CD}$ (ratio = 0,04) (Schéma 62).

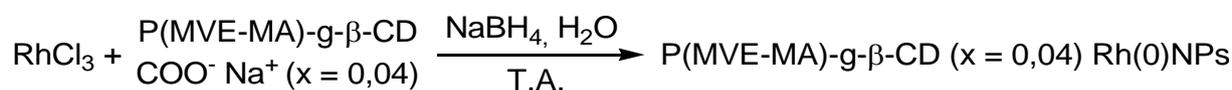


Schéma 62. Synthèse des nanoparticules de rhodium

II.2. Propriétés catalytiques

Ces trois systèmes catalytiques à base de rhodium ont été préparés en utilisant un ratio molaire COO/Rh égal à 200. Ces catalyseurs sont stables avant catalyse et ont été testés pour l'hydrogénation catalytique de différents alcènes et arènes sous 10 Bar de H_2 et 30°C (Tableau 54). Le suivi cinétique de la réaction permet de déterminer le temps de réaction pour lequel 100% du substrat est converti et ainsi de déterminer le TOF.

Tableau 54. Hydrogénation d'alcène en présence de catalyseurs au rhodium

Substrat	Stabilisant	Produit	Temps de réaction (h)	TOF (h^{-1}) ^a
Styrène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	Ethylcyclohexane	4	250
<i>o</i> -xylène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	1,2-diméthylcyclohexane	4,5	220 (90/10) ^b
<i>m</i> -xylène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	1,3-diméthylcyclohexane	2,7	360 (71/29) ^b
<i>p</i> -xylène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	1,4-diméthylcyclohexane	4	250 (70/30) ^b
1-décène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	Décane	0,25	4000
1-hexadécène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	Hexadécane	0,8	1200
1-tétradécène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$	Tétradécane	0,5	2000
1-tétradécène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA}) + \beta\text{-CD}$	Tétradécane	2,5	400
1-tétradécène	$\text{P}_{20}(\text{MVE-MA})$	Tétradécane	2,3	420

Conditions : Rh(0) = 6,7x10⁻⁶ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 1000 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; H₂O : 10,7 mL ; agitation : 1400 rpm ; ^aDéterminé par analyse GC ; TOF = moles de substrats converties par mole de métal par heure déterminé pour 100% de conversion ; ^bRatio cis/trans.

Quel que soit le substrat testé, le catalyseur $\text{P}(\text{MVE-MA})\text{-g-}\beta\text{-CD}$ ($x = 0,04$) est stable après catalyse. Pour l'hydrogénation de composés aromatiques (xylène et styrène), les activités sont comprises entre 250 et 360 h^{-1} . Pour l'hydrogénation du xylène, le produit majoritairement obtenu est toujours le composé *cis*. Nous pouvons noter que la valeur de 250 h^{-1} pour l'hydrogénation catalytique du styrène en éthylcyclohexane est comparable aux activités obtenues par Dyson avec des nanoparticules de rhodium stabilisées par du PVP

modifié par des groupements carboxylates (ratio COO/Rh = 20).⁷ Toutefois, les conditions de pression et de température appliquées par ce groupe ce sont avérées bien plus sévères (20 Bar de H₂ et 60°C).

Les résultats montrent des TOF compris entre 1200 et 4000 h⁻¹ dans le cas de l'hydrogénation d'alcènes linéaires (décène à hexadécène). Néanmoins, une diminution du TOF est observée lorsque la longueur de chaîne de l'alcène augmente de 10 à 16 carbones. Le même type de diminution a été observé en phase aqueuse, que ce soit en catalyse organométallique^{10,11,12} ou dans des suspensions colloïdales en présence de CD.⁹ Cette tendance est probablement liée à la diminution de la solubilité du complexe d'inclusion cyclodextrine/substrat lors de l'augmentation de la longueur de chaîne.^{9,10}

Le 1-tétradécène a été utilisé comme substrat référence pour comparer les propriétés catalytiques des différents polymères entre eux. Pour le P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,04) Rh(0)NPs, un TOF de 2000 h⁻¹ est obtenu alors qu'il n'est que de 420 h⁻¹ en présence de P₂₀(MVE-MA) et de 400 h⁻¹ en présence d'un mélange P₂₀(MVE-MA) + β-CD. L'aspect visuel des mélanges réactionnels a été analysé et les photographies des différents systèmes après catalyse sont rassemblées dans la Figure 46.

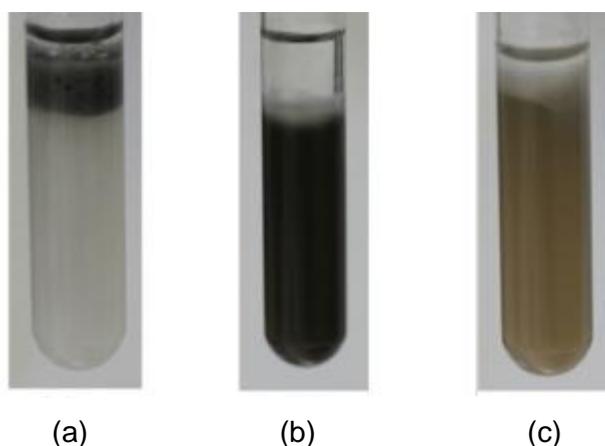


Figure 46. Photographies des milieux réactionnels après hydrogénation du 1-tétradécène par des catalyseurs au rhodium stabilisés par (a) mélange physique P₂₀(MVE-MA) + β-CD (éq. x = 0,04), (b) P₂₀(MVE-MA), (c) P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,04).

En fin de réaction, une lixiviation nette du catalyseur vers la phase organique est observée en présence du mélange physique (photo a) contrairement au cas du polymère contrôlé sans cyclodextrine (photo b). Le catalyseur P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD Rh(0)NPs, le plus actif, est lui aussi parfaitement stable en phase aqueuse après catalyse (photo c). Ces

¹⁰ E. Monflier, S. Tilloy, G. Fremy, Y. Castanet, A. Mortreux, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 9481.

¹¹ S. Tilloy, E. Monflier, F. Bertoux, A. Mortreux, *Catal. Today*, **1999**, 48, 245.

¹² F. Hapiot, L. Leclercq, N. Azaroual, S. Fourmentin, S. Tilloy, E. Monflier, *Curr. Org. Synth.*, **2008**, 5, 162.

résultats confortent donc les résultats obtenus avec le ruthénium en montrant un effet bénéfique de la structure du polymère à base de cyclodextrine greffée sur l'activité catalytique.

L'activité catalytique a ensuite été comparée à d'autres catalyseurs classiquement rapportés dans la littérature PVP Rh(0)NPs⁷ (ratio PVP/Rh = 200) et HEA16Cl Rh(0)NPs (ratio HEA16Cl/Rh = 2).¹³

Tableau 55. Hydrogénation du 1-tétradécène par des catalyseurs au rhodium

Stabilisant	Temps de réaction (h)	TOF (h ⁻¹)
P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD	0,5	2000
PVP	0,75	1300
HEA16Cl	1,5	650

Conditions : Rh(0) = $6,7 \times 10^{-6}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 1000 ; 30°C ; 10 Bar de H₂ ; H₂O : 10,7 mL ; agitation : 1400 rpm ; HEA16Cl (4.6 mg) ou PVP (160 mg).

Les activités obtenues avec le PVP et le HEA16Cl sont supérieures à celle obtenue avec le P₂₀(MVE-MA). Cependant, elles sont très largement inférieures à celle correspondant au P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD ce qui confirme le potentiel intéressant de ce type de polymère.

Les deux systèmes catalytiques stabilisés par le P₂₀(MVE-MA) et P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD ont été analysés par différentes méthodes physico-chimiques.

II.3. Caractérisation des catalyseurs

II.3.1. Mesure de Potentiel Zêta

Des mesures de Potentiel Zêta ont été effectuées sur ces deux catalyseurs. Les valeurs respectives sont de - 70 mV pour le catalyseur P(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,04) Rh(0)NPs et - 54 mV pour le catalyseur P(MVE-MA) Rh(0)NPs. Ces résultats montrent donc une stabilité nettement plus importante du catalyseur P(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,04) Rh(0)NPs.

¹³ J. Schultz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.*, **2000**, 6, 618.

III.3.2. Microscopie électronique en transmission

Des images MET de ces deux systèmes catalytiques ont également été réalisées (Figure 47).

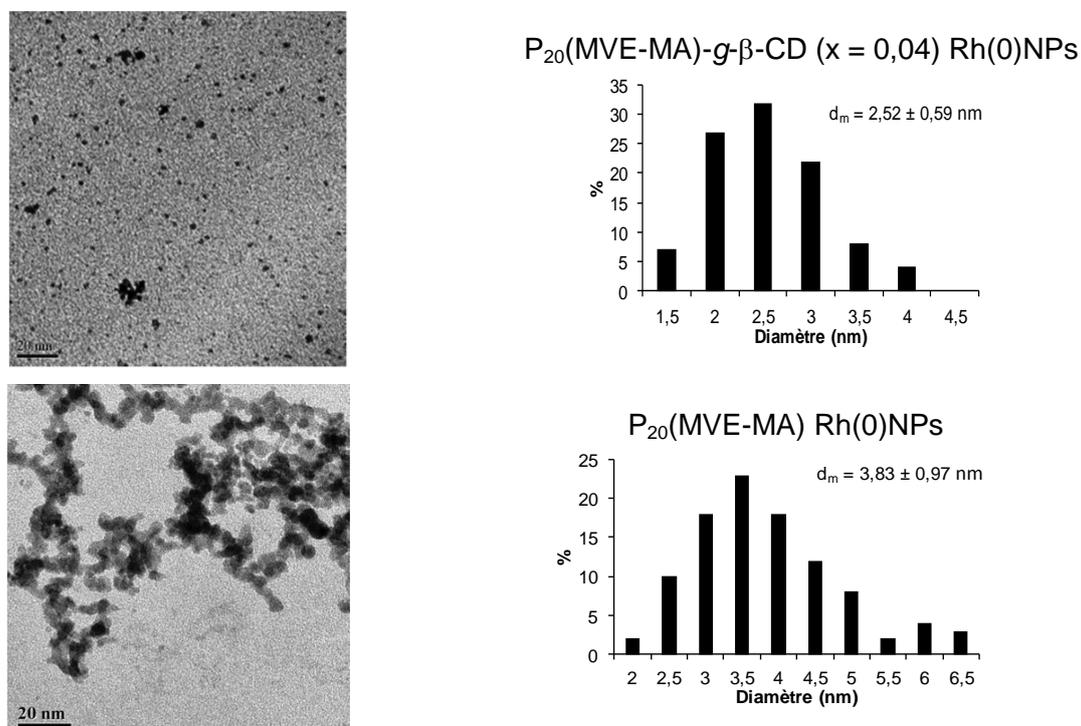


Figure 47. Images MET et distribution en taille des suspensions colloïdales à base de rhodium

De plus petites tailles de nanoparticules sont obtenues sur le catalyseur P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,04) Rh(0)NPs (2,52 nm) comparativement au polymère contrôle P₂₀(MVE-MA) Rh(0)NPs (3,83 nm). De plus, les nanoparticules stabilisées avec le P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD sont parfaitement dispersées alors qu'elles se trouvent sous forme de superstructures non ordonnées avec le P₂₀(MVE-MA). Enfin, la distribution en taille moins large avec le P₂₀(MVE-MA)-g-β-CD tend à confirmer les résultats obtenus lors de la mesure du potentiel Zêta avec une meilleure stabilité pour ce catalyseur.

L'obtention de nanoparticules de tailles plus petites et ayant une meilleure dispersion peut expliquer les différences notables d'activité catalytique entre les deux catalyseurs et donc l'effet bénéfique de la présence de β-CD greffée sur le polymère.

II.4. Complexation de la cyclodextrine par un composé hydrophobe : le 1-adamantanecarboxylate de sodium

L'utilisation de 1-adamantanecarboxylate de sodium (AdamCOONa) permettant de complexer la cavité de la cyclodextrine a ensuite été envisagée.¹⁴ L'influence de la quantité d'AdamCOONa a été étudiée. Pour cela, il a été ajouté 24 heures après la synthèse des nanoparticules de rhodium, le test catalytique a ensuite été réalisé après 24 heures supplémentaires d'agitation. Les résultats obtenus en termes de conversion lors de l'hydrogénation du 1-tétradécène sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 56. Influence du ratio AdamCOONa/ β -CD sur l'activité catalytique

Ratio molaire AdamCOONa/ β -CD	TOF (h^{-1})	Ratio COO/Rh
-	2000	200
1	1710	204
2	1460	208
5	1460	220

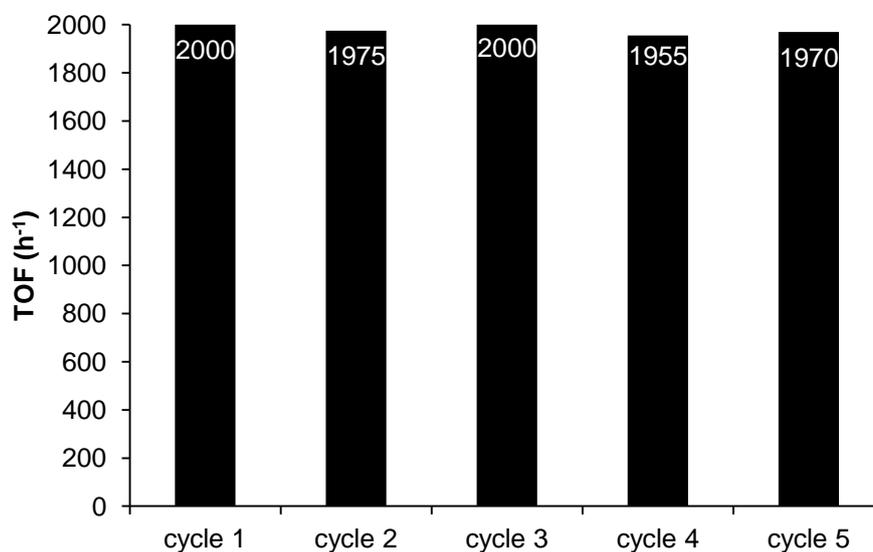
*Conditions : Rh(0) = $6,7 \times 10^{-6}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 1000 ; 30°C ;
10 Bar de H₂ ; H₂O : 10,7 mL ; agitation : 1400 rpm.*

Ces expériences montrent un effet négatif de l'ajout de l'AdamCOONa sur l'activité catalytique lors de l'hydrogénation du tétradécène. En effet, une diminution du TOF est observée dès l'ajout d'un équivalent de la molécule invitée avec une diminution maximale pour un ratio de 2 (passage de 2000 à 1460 h^{-1}). Cette diminution s'explique par le fait que la β -CD (ou tout au moins une partie) joue le rôle d'agent de transfert de matière en facilitant la rencontre entre le substrat hydrophobe et les nanoparticules par complexation dans sa cavité. Il est également intéressant de noter qu'en présence d'un large excès d'AdamCOONa, l'activité catalytique reste toujours largement supérieure à celle obtenue avec le P(MVE-MA) Rh(0)NPs (1640 h^{-1} contre 420 h^{-1}). De plus, les résultats identiques obtenus avec 2 et 5 équivalents démontrent que la diminution de la conversion n'est, dans ce cas, pas due à la légère augmentation du ratio COO/Rh. La cyclodextrine présente sur le polymère joue donc, dans ce cas, à la fois le rôle d'agent de stabilisation stérique permettant ainsi l'obtention de nanoparticules plus petites et mieux dispersées mais également le rôle d'agent de transport de matière permettant un contact plus facile entre le substrat et le catalyseur.

¹⁴ M. Rekharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1879.

II.5. Recyclabilité

La recyclabilité du $P_{20}(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD Rh(0)NPs}$ a été étudiée lors de l'hydrogénation du 1-tétradécène. Les résultats sont présentés dans la Figure 48.



Conditions : $Rh(0) = 6,7 \times 10^{-6}$ mol ; ratio molaire Substrat/Métal : 1000 ; 30°C ;
Ratio COO/Rh = 10,1 ; 10 Bar de H₂ ; H₂O : 10,7 mL ; agitation : 1400 rpm.

Figure 48. Recyclabilité du $P(\text{MVE-MA})\text{-}g\text{-}\beta\text{-CD Rh(0)NPs}$ lors de l'hydrogénation du 1-tétradécène

Entre chaque test catalytique, la phase organique (1-tétradécane) est extraite par décantation entre les deux phases et lavage à l'heptane (vérification par CPG). La suspension colloïdale aqueuse récupérée peut ensuite être réutilisée pour le cycle catalytique suivant. Après 5 cycles catalytiques, aucune déstabilisation du catalyseur et aucune perte d'activité ne sont observées. Les phases organiques extraites après chaque cycle catalytique ont été analysées par ICP. La concentration en rhodium mesurée dans ces phases est, dans tous les cas, inférieure à 0,2 ppm, ce qui correspond à une quantité maximale de rhodium lixivié de 0,03% par rapport à la quantité initiale introduite. Ces résultats montrent clairement la très bonne stabilité du catalyseur et donc les bons résultats obtenus lors des tests de recyclabilité.

III) Conclusion

Des polymères comportant des cyclodextrines pendantes ont pu être synthétisés à partir de poly(méthylvinyléther-*alt*-anhydride maléique) (de deux longueurs de chaînes différentes) et de $\beta\text{-CD}$. Le greffage permet l'obtention de nanoparticules de plus petites tailles et mieux dispersées que lors de la stabilisation avec le polymère seul qu'il s'agisse de nanoparticules de ruthénium (2,05 nm) ou de rhodium (2,52 nm). L'utilisation de ces

Chapitre 4

polymères linéaires à cyclodextrines greffées s'est avérée très intéressante car applicable pour différentes longueurs de chaînes polymères, différentes quantités de β -CD, différents métaux (ruthénium et rhodium) et différents types de substrats (hydrosoluble ou hydrophobe). Dans le cas de l'hydrogénation catalytique du furfural avec des nanoparticules de ruthénium, bien que la présence de cyclodextrine greffée permette une augmentation d'activité, celle-ci reste toujours inférieure à celle observée précédemment avec le PolyCTR- β -CD (conversion totale en 450 minutes sous 40 Bar de H_2 contre 240 minutes sous 10 Bar de H_2). La recyclabilité sans perte d'activité significative durant plusieurs cycles consécutifs (que ce soit dans le cas du ruthénium (furfural) ou du rhodium (1-tétradécène) a démontré le potentiel élevé de ce stabilisant. Une extension de ces travaux avec l'utilisation de polymère à degré de substitution plus élevé mais également avec d'autres cyclodextrines natives (α -CD, γ -CD) ou modifiées pourra être envisagée. L'étude de l'hydrogénation de dérivés biosourcés non hydrosolubles et complexant la cyclodextrine (oléate de méthyle par exemple) peut également être envisagée.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était de développer de nouveaux systèmes catalytiques à base de nanoparticules métalliques (ruthénium ou rhodium) en phase aqueuse stabilisés par des polymères en présence de cyclodextrine pour l'hydrogénation de composés issus de la biomasse et plus précisément, de dérivés furaniques sous des conditions expérimentales douces.

Dans une première approche s'appuyant sur des travaux antérieurs du laboratoire, le développement de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des mélanges physiques polymère/cyclodextrine en phase aqueuse a été envisagé en se focalisant sur des mélanges polyvinylpyrrolidone/cyclodextrine (Chapitre 2). Dans un premier temps, la synthèse reproductible de suspensions colloïdales de ruthénium par réduction chimique a été validée. Différents paramètres ont été étudiés tels que la nature et la quantité de cyclodextrine ou encore la longueur de chaîne et la quantité de polymère introduite initialement. L'étude complète de ce type de système a mis en évidence l'intérêt d'ajouter la cyclodextrine avant la synthèse des nanoparticules. D'une part, une étude par diffusion dynamique de la lumière a montré une disparition des agrégats de cyclodextrine en présence de PVP notamment dans le cas de la RaMe- β -CD. D'autre part, les analyses par Microscopie Electronique à Transmission ont permis d'observer des tailles de nanoparticules plus petites lorsque la cyclodextrine était présente lors de l'étape de réduction chimique. Cette observation est plus particulièrement prononcée lors de l'emploi de cyclodextrines méthylées. Cette diminution de taille a été reliée au rôle d'agent de nucléation de nanoparticules de la cyclodextrine lors du processus de croissance des colloïdes, rôle se trouvant exacerbé lorsque les cyclodextrines se trouvent sous forme de petites entités en présence du PVP. L'hydrogénation catalytique de différents dérivés furaniques, tels que le furfural, le 5-hydroxyméthylfurfural et le 3-(2-furyl)acroléine, a confirmé l'apport bénéfique de la cyclodextrine et plus particulièrement de la RaMe- β -CD. En effet, les meilleurs résultats en termes d'activité ont été obtenus avec des suspensions colloïdales présentant des tailles de nanoparticules les plus petites. La recyclabilité a également été pleinement validée via trois runs successifs sans perte de stabilité ni perte d'activité. Des expériences complémentaires ont permis d'étayer l'hypothèse proposée car l'ajout de cyclodextrine après réduction ne permet pas un gain d'activité aussi significatif. De plus, le piégeage avant réduction de la cavité de la cyclodextrine par une molécule hôte, inhibant ainsi les potentielles interactions hydrophobe-hydrophobe cyclodextrine-sel métallique, entraîne systématiquement une diminution de l'activité catalytique. Finalement, cette étude a permis de proposer que la cyclodextrine joue un rôle d'agent de contrôle de croissance des nanoparticules de ruthénium en stabilisant des objets

Conclusion générale

de tailles inférieures à 2,5 nm tandis que le PVP favoriserait la stabilisation des nanoparticules sur le long terme.

Les résultats ci-dessus nous ont ensuite conduits à étudier l'influence de la cyclodextrine lorsque cette dernière est incorporée de manière covalente dans une matrice polymère. Notre choix s'est tout d'abord porté sur l'utilisation de polymères réticulés dans les trois dimensions de l'espace contenant des cyclodextrines et des groupements citrates (Chapitre 3). Ces polymères combinent une stabilisation stérique (CD et structure polymère) et électrostatique (citate). La réticulation, la nature de la CD, l'acidité du milieu, la quantité de réducteur ont été étudiées pour l'obtention de nanoparticules de ruthénium stables et actives pour l'hydrogénation du furfural. Cette étude a permis de mettre en évidence la nécessité de combiner la présence de cyclodextrine et de groupements carboxylates au sein d'une matrice polymère afin d'assurer une bonne stabilité des nanoparticules durant la catalyse. Les meilleurs résultats en termes d'activité ont été obtenus pour les nanoparticules stabilisées par le polyCTR- β CD. Des analyses TEM des suspensions colloïdales ont permis de mettre en évidence une plus petite taille ainsi qu'une organisation différente avec des superstructures ellipsoïdales qui pourraient expliquer ces meilleures activités. Les résultats obtenus sont comparable à ceux obtenus avec le mélange PVP/CD le plus actif (PVP/RaMe- γ -CD (8/2)). De plus, l'étude du recyclage a permis d'obtenir des conversions complètes en THFA sans perte de stabilité et d'activité après quatre runs consécutifs.

Afin d'améliorer l'accessibilité de la cavité de la cyclodextrine, l'utilisation de polycarboxylates linéaires avec des β -CD pendantes a été envisagée dans la dernière partie de notre travail (Chapitre 4). Ces polymères, dénommés P(MVE-MA)- g - β -CD, ont été synthétisés à partir de poly(méthylvinyléther-*alt*-anhydride maléique) avec des degrés de substitution en cyclodextrine variant de 0 à 0,24. Des suspensions colloïdales à base de ruthénium P(MVE-MA)- g - β -CD Ru(0)NPs ont d'abord été synthétisées. Celles-ci ont clairement montré des tailles de nanoparticules inférieures en corrélation avec de meilleures activités lors de l'hydrogénation du furfural par rapport aux suspensions colloïdales contrôles préparées en l'absence de cyclodextrine. Les activités catalytiques obtenues sont néanmoins plus faibles que celles rencontrées avec des polymères tridimensionnels PolyCTR-X. L'utilisation de ce type de polymère a été étendue à la synthèse de nanoparticules de rhodium. Ces suspensions colloïdales conservent leur stabilité en catalyse biphasique et la présence de cyclodextrines greffées permet d'améliorer l'activité catalytique lors de l'hydrogénation de différents composés aromatiques et oléfiniques.

Pour conclure, ces différentes études ont permis de mettre évidence l'effet bénéfique de la cyclodextrine pour la synthèse de nanoparticules métalliques (ruthénium ou rhodium)

Conclusion générale

que la cyclodextrine soit *i*) introduite sous forme de mélanges physiques avec un polymère hydrosoluble, *ii*) incorporée dans une matrice polymère tridimensionnelle ou *iii*) greffée sur une chaîne polymère linéaire. Du fait des différents rôles potentiels de la cyclodextrine (agent de nucléation, agent stabilisant-dispersant de nanoparticules, agent transporteur de matière), sa présence au sein de ces systèmes permet de moduler la dispersion, la taille des nanoparticules et ainsi d'améliorer les performances en catalyse. Le PolyCTR- β -CD, polymère réticulé dans les trois dimensions est celui qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats en termes d'activité catalytique pour les substrats solubles dans le milieu réactionnel. Les polymères en deux dimensions ont, quant à eux, permis de démontrer la stabilité et la recyclabilité des systèmes lors de l'hydrogénation de substrats hydrosolubles ou non. Ces différentes approches sont à l'origine de résultats encourageants pouvant faire l'objet de nombreuses perspectives.

En effet, l'approche développée avec le PolyCTR-CD pourrait être approfondie par la modification et l'étude de différents paramètres tels que la nature et la quantité de cyclodextrine incorporée dans la matrice polymère. L'utilisation de groupements comportant le motif épichlorhydrine ou encore des groupements de type ammonium pourrait être également envisagée afin de modifier la nature des interactions entre l'agent protecteur et la surface des nanoparticules. La stratégie concernant l'utilisation de polymères linéaires de cyclodextrines semble également extrêmement intéressante. En effet, dans un premier temps, l'étude plus approfondie du taux de greffage en cyclodextrine serait nécessaire. La modulation de la nature des cyclodextrines greffées serait aussi un point important à analyser. Finalement, une dernière stratégie consisterait à utiliser des polymères linéaires et introduire un agent réticulant supramoléculaire afin d'incorporer ces colloïdes dans des matrices polymères supramoléculaires plus dynamiques.

Partie expérimentale

I) Techniques d'analyses

1.1. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les analyses RMN ont été réalisées sur un spectromètre Bruker DRX300 Avance. Les spectres ^1H et $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ sont obtenus respectivement à 300,13 et 75,47 MHz. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm) et sont définis par rapport au signal du tétraméthylsilane (TMS) ou à celui du solvant deutéré utilisé. Les analyses RMN ont été réalisées à 20°C. La multiplicité des signaux est indiquée par des abréviations s = singulet ; d = doublet ; t = triplet ; m = multiplet ; dd = doublet de doublet ;

1.2. Spectroscopie UV-visible

Les analyses UV-visible ont été effectuées sur un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 19 permettant une correction automatique par rapport au solvant utilisé. La source utilisée est constituée d'une lampe au deutérium pour le rayonnement UV compris entre 175 et 319,2 nm et une lampe halogène au tungstène pour le rayonnement visible compris entre 319,2 et 860,8 nm.

1.3. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse ont été réalisées sur un chromatographe Shimadzu G-17A équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'une colonne capillaire apolaire avec une phase stationnaire de polyméthylsiloxane (L x d = 30 m x 0,32 mm, épaisseur du film = 0,25 μm). L'appareil est couplé à un ordinateur doté du logiciel CLASS-VP. Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes : température d'injecteur = température du détecteur = 250°C ; gaz vecteur = azote ; température de la colonne = 80°C (furfural, styrène, xylène), 100°C (3-(2-furyl)acroléine), 110°C (décène) et 130°C (tétradécène et hexadécène). Les droites d'étalonnage des différents substrats et de leurs produits ont été réalisées afin de vérifier la réponse des différents composés. Pour cela, le dioxane a été utilisé comme étalon. Pour chacun des composés, les aires respectives ont été recalculées en fonction de la quantité de dioxane injectée.

Les composés issus de l'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine n'étant pas commerciaux, ils ont été synthétisés au laboratoire. Le 3-(2-furyl)propanal et le 3-(2-tétrahydro)propan-1-ol ont été synthétisés en utilisant des catalyseurs PolyCTR- β -CD Ru(0)NPs dans les conditions réactionnelles classiques (10 Bar de H_2 et 30°C). Le 3-(2-furyl)propan-1-ol a été synthétisé en utilisant du palladium/C (5% massique) (1 Bar de H_2 et 30°C). Ces composés ont ensuite été purifiés sur colonne chromatographique de silice

Partie expérimentale

(dichlorométhane/méthanol : v/v variant entre 98/2 et 90/10). Enfin, le 3-(2-furyl)propèn-1-ol a été obtenu par ajout d'un excès de borohydrure de sodium sur le 3-(2-furyl)acroléine dans le méthanol. Les spectres RMN (^1H , JMOD, COSY et HSQC) sont présentés en annexe avec l'indexation des massifs de chacun de ces produits.

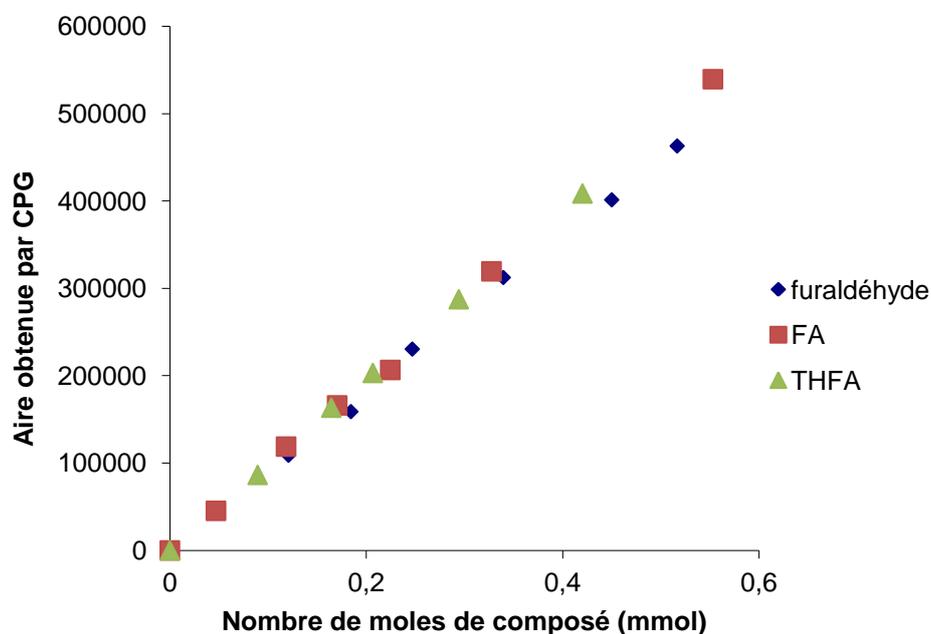


Figure 49. Droites d'étalonnage du furfural et de ces produits d'hydrogénation

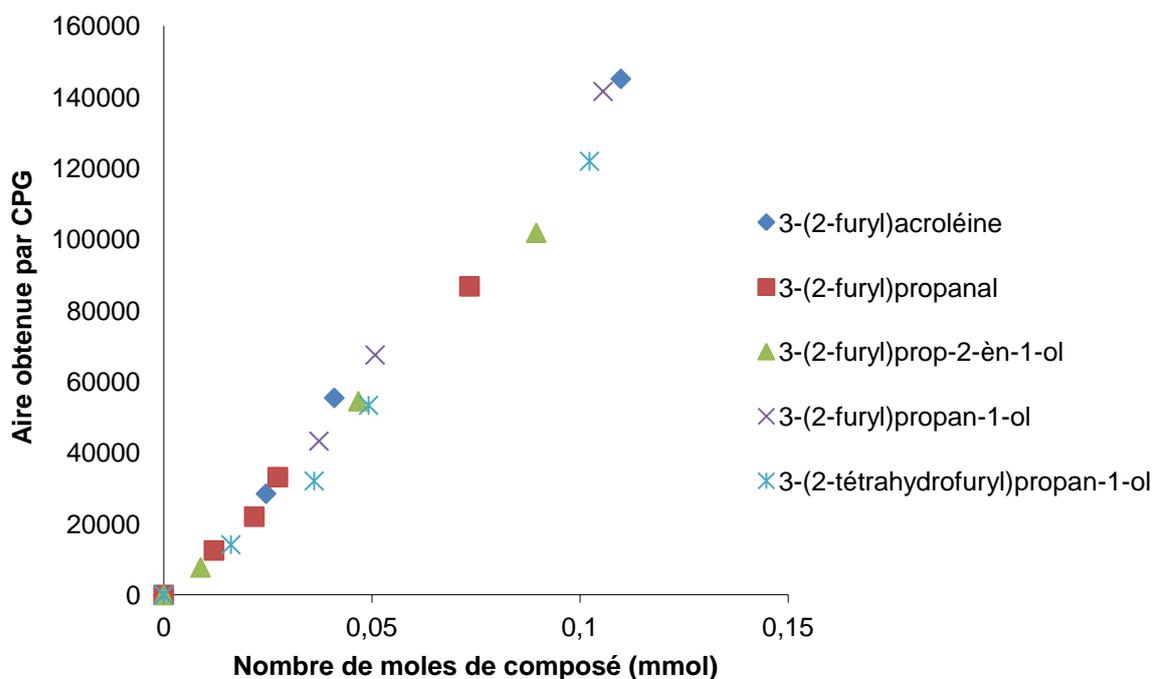


Figure 50. Droites d'étalonnage du 3-(2-furyl)acroléine et de ses composés d'hydrogénation

Ces droites d'étalonnage ont également été réalisées pour les alcènes et arènes utilisés durant cette thèse. Dans chacun de ces tests, le substrat de départ et son ou ses produits d'hydrogénation ont des droites d'étalonnage ayant une équation similaire indiquant clairement que les conversions obtenues par CPG correspondent aux conversions réellement obtenues dans le milieu réactionnel.

1.4. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les analyses par microscopie électronique en transmission ont été réalisées à l'Université de Lille 1 sur un microscope Tecnai à 200 kV. Une goutte de suspension colloïdale est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une couche de carbone. L'échantillon est ensuite transféré dans le microscope. La distribution en taille des nanoparticules métalliques a été déterminée par la mesure de 200 particules choisies arbitrairement sur les différentes images à l'aide du logiciel SCION Image.

1.5. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)(« Diffusion Light Scattering »)

Cette technique est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules qui est le mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule. Elle est adaptée à tous les milieux colloïdaux, c'est-à-dire constitués de particules en suspension dans un liquide ou dans un gaz et suffisamment petites pour que l'effet de l'agitation thermique y soit important voire prépondérant. Toutes particules soumises à des mouvements autres que cette agitation thermique ne peuvent être analysées afin d'en déterminer leurs tailles. La DLS ne permet donc pas de mesurer directement un diamètre moyen des particules mais un diamètre hydrodynamique (ou diamètre de Stokes). Il se réfère à la taille de la particule en mouvement et correspond au diamètre de la particule entourée de sa double couche de contre ions. L'étude DLS a été conduite à température contrôlée ($25 \pm 0,1^\circ\text{C}$) en utilisant un Zetasizer Nano ZS Malvern. Cet appareil est équipé d'un laser hélium-néon de longueur d'onde 632,8 nm. Il permet l'analyse de la diffusion de la lumière à un angle de 173° grâce à une technique de rétrodiffusion non invasive. Les cellules, seringues et filtres ont été lavés au moins dix fois à l'eau désionisée. Les échantillons sont préparés à la concentration souhaitée et laissés sous vive agitation avant analyse. Les échantillons ont ensuite été filtrés avec un filtre stérile de $0,22 \mu\text{m}$. Pour chaque échantillon, 20 scans ont été réalisés avec un temps d'accumulation de 50 secondes pour chacun de ces scans. Chaque échantillon a été analysé trois fois afin de vérifier la répétabilité et la stabilité des mesures à l'aide du logiciel DTS de Malvern Instruments. Pour chaque analyse, il a été vérifié que l'intersection (pour un temps égal à 0) déduite de la courbe d'autocorrélation se situe entre 0,8 et 1. Les valeurs en termes d'intensité peuvent

ainsi être considérées comme représentatives. Il est intéressant de noter que l'aire du pic correspondant à des particules de grandes tailles est plus large que pour des pics de petites particules.

1.6. Potentiel Zeta

Les mesures de potentiel zeta ont été réalisées en phase aqueuse à l'aide d'un Zetasizer Nano ZS Malvern. Le potentiel ξ correspond à la différence de potentiel entre la dispersion moyenne et la double couche de fluide attachée à la particule dispersée. Les mesures sont basées sur la mobilité électrophorétique des nanoparticules métalliques mesurées à l'aide d'un Laser Doppler via l'équation d'Helmholtz-Smoluchowski. $\xi = (\eta/\epsilon)\mu_e$ où μ_e est défini comme le ratio entre la vitesse des nanoparticules métalliques et la magnitude sous le champ électrique appliqué, η est la viscosité de la solution et ϵ est la conductivité diélectrique de l'eau. Les suspensions colloïdales sont analysées sans traitement préalable.

1.7. Microscopie électronique à balayage et microanalyse X (MEB-EDX)

Le microscope électronique utilisé au laboratoire est un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi 2460N à pression variable de 1 à 270 pascals muni d'un canon tungstène à émission thermo-ionique. Il est équipé d'un dispositif de micro-analyse X Gamma PGT sous IMIX et d'une diode silicium dopé au lithium. Un faisceau électronique, accéléré jusqu'à 25 kV, est focalisé et balayé sur un échantillon conducteur, ou rendu conducteur. Ce faisceau interagit avec l'échantillon qui émet des électrons secondaires sensibles à la surface et des électrons rétrodiffusés sensibles au numéro atomique de la cible. L'excitation des atomes est suivie par un processus de désexcitation par émission d'un photon X caractéristique de l'élément chimique du fait de la quantification énergétique des atomes permettant ainsi son identification.

1.8. Spectroscopie par torche à plasma-spectrométrie d'émission optique (ICP-OES)(« Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry »)

L'étude a été réalisée grâce à un ICP-OES Horiba Jobin Yvon (Activa). Cette technique permet de déterminer les concentrations des éléments (des métaux dans notre cas) dans les échantillons. Cette technique repose sur la mesure de l'énergie émise sous forme de rayon lumineux à une longueur d'onde spécifique, par un atome qui passe d'un état excité à un état non excité. L'excitation de l'élément est due à son atomisation. L'intensité

lumineuse mesurée est considérée comme étant proportionnelle à la concentration de l'élément à doser. La phase analysée est la phase organique extraite après décantation du catalyseur.

II) Produits et matériel

II.1. Les produits commerciaux

Les polymères commerciaux utilisés lors de la synthèse des nanoparticules (PVP, PVA (88% d'hydrolyse), P(MVE-MA)), les substrats utilisés (furfural, 5-(hydroxyméthyl)furfural, tétradécène, styrène, décène, hexadécène, xylène), leurs produits d'hydrogénation, le 3-(2-furyl)acroléine, l'éthanol, l'acide citrique, le bicarbonate de sodium, l'hydruure de lithium, le borohydrure de sodium, l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le N,N-diméthylformamide et le dioxane proviennent des sociétés Sigma-Aldrich et Acros Organics. Les précurseurs métalliques de ruthénium (RuCl_3 (37% massique de Ru) et $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ (1,5% massique de Ru)) et de rhodium (RhCl_3 (37% massique de Rh)) proviennent de chez Strem Chemicals Inc. La β -CD a été gracieusement fournie par Roquette Frères. Les autres cyclodextrines commerciales (l' α -CD, la γ -CD, la RaMe- β -CD, et l'HP- β -CD) proviennent de Wacker Chemie AG. L'eau utilisée pour toutes les manipulations est de l'eau purifiée (eau pour préparation injectable) provenant de Fresenius Kabi.

II.2. Les gaz

Tous les gaz (azote U, Air industriel et dihydrogène), utilisés lors de la réaction catalytique ou pour l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse proviennent de la société Air Liquide.

II.3. L'autoclave

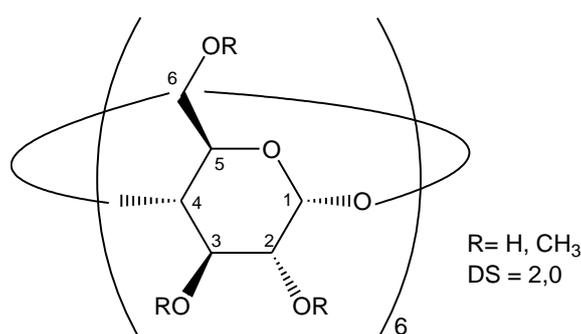
Les tests catalytiques sous pression de H_2 ont été réalisés dans un réacteur en verre placé dans un autoclave en acier inoxydable de contenance 100 mL (Parker Autoclave Engineers). L'autoclave est placé sur une plaque agitante permettant une agitation magnétique de la solution à l'aide d'un Barreau aimanté. La température est régulée grâce à un bain thermostaté (Julabo).

II.4. Synthèse des composés de départ

II.4.1. La RaMe- α -CD

Partie expérimentale

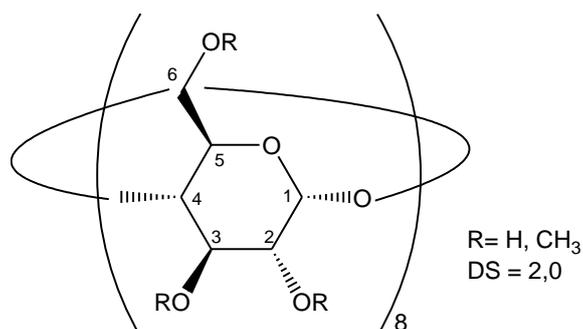
L' α -CD (20 g ; 20,6 mmol) est dissoute dans 65 mL d'eau. Le ballon est ensuite refroidi grâce à un bain eau/glace puis sont ajoutés 65 mL de solution aqueuse sodée à 40% (44 g de soude). Le sulfate de diméthyle (95 mL dans 16 mL de THF) est additionné goutte à goutte à 0°C. La solution est ensuite laissée sous agitation à température ambiante durant 17 heures. La solution est ensuite à nouveau refroidie à l'aide d'un bain eau/glace. 5,3 mL d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 40% est ensuite ajoutée à la solution afin d'éliminer le sulfate de diméthyle n'ayant pas réagi. Après une heure d'agitation, le THF est évaporé sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. L'extraction de la RaMe- α -CD est ensuite réalisée à l'aide de 3x300 mL de chloroforme. La phase organique est ensuite lavée à l'eau jusqu'à obtention d'un pH voisin de 7. La solution est ensuite séchée à l'aide de $MgSO_4$ anhydre puis filtrée. Après évaporation du solvant, le produit est purifié par un lavage à l'éthanol chaud (100 mL) suivi d'un lavage à l'eau chaude (200 mL). Le produit est finalement séché sous vide. La RaMe- α -CD, qui possède un degré de substitution (nombre de groupements OH modifiés sur chaque unité glucopyranose) déterminé par spectrométrie de masse égal à 2,0 est obtenue avec un rendement de 75%.



RMN ¹H (D₂O) (300,13 MHz): 3,28 (s, Me₆) ; 3,42 (s, Me₂ et Me₃) ; 3,45-3,99 (m, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆) ; 4,88 et 5,10 (m, H₁)

II.4.2. La RaMe- γ -CD

La RaMe- γ -CD a été synthétisée en utilisant la même méthode que pour la synthèse de la RaMe- α -CD. 20,2 g de RaMe- γ -CD sont obtenus à partir de 20,0 g (15,4 mmol) de γ -CD soit un rendement d'environ 86%. Le degré de substitution est également de 2,0.



RMN ¹H (D₂O) (300,13 MHz): 3,30 (s, Me₆) ; 3,45 (s, Me₂ et Me₃) ; 3,40-3,99 (m, H₂, H₃, H₄, H₅, H₆) ; 5,05 et 5,28 (m, H₁)

II.4.3. Poly(acide citrique)-cyclodextrine et Poly(acide citrique)-maltodextrine (PolyCTR-X)

Ces polymères ont été synthétisés par le groupe du Professeur Martel à l'UMET (Unité Matériaux Et Transformations, Université de Lille 1).

Une solution aqueuse est préparée par solubilisation de l'hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂), de cyclodextrine (ou maltodextrine) et d'acide citrique avec un ratio massique 3/10/10 en condition standard. La solution est ensuite concentrée par évaporation de l'eau sous vide. Le mélange en présence d'un minimum d'eau est agité à 140°C sous pression réduite. Le polymère est récupéré après addition d'eau dans le ballon pour solubiliser et mettre en suspension les produits formés. La fraction insoluble est ensuite récupérée par filtration, séchée une nuit à 60°C et lavée à l'eau et au méthanol. La fraction soluble est dialysée dans l'eau à travers une membrane en cellulose (12-14 kDa) puis lyophilisée. Dans tous les cas, une poudre blanche est obtenue. Une petite quantité d'acide aconitique peut être observée sur le polymère en raison de la déshydratation possible de l'acide citrique à 140°C.

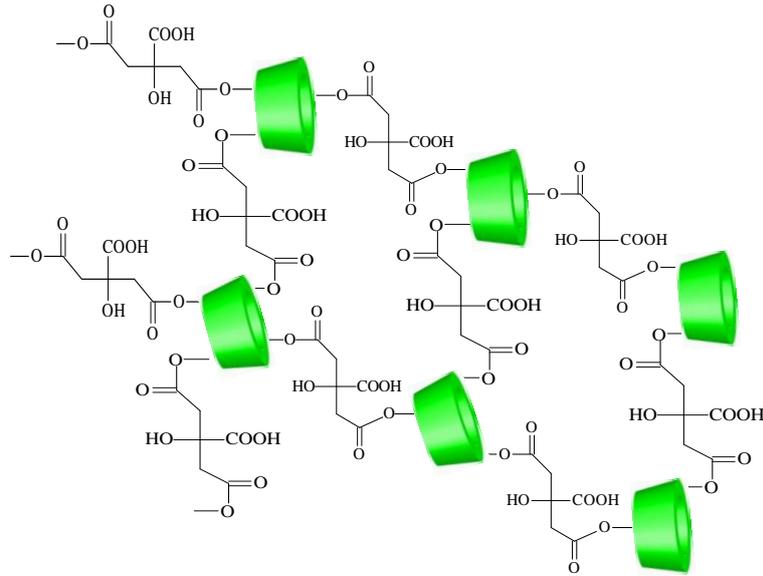


Schéma 63. Polymère PolyCTR-CD

Les quantités massiques de cyclodextrines présentes dans les différents polymères solubles ont pu être déterminées par RMN.

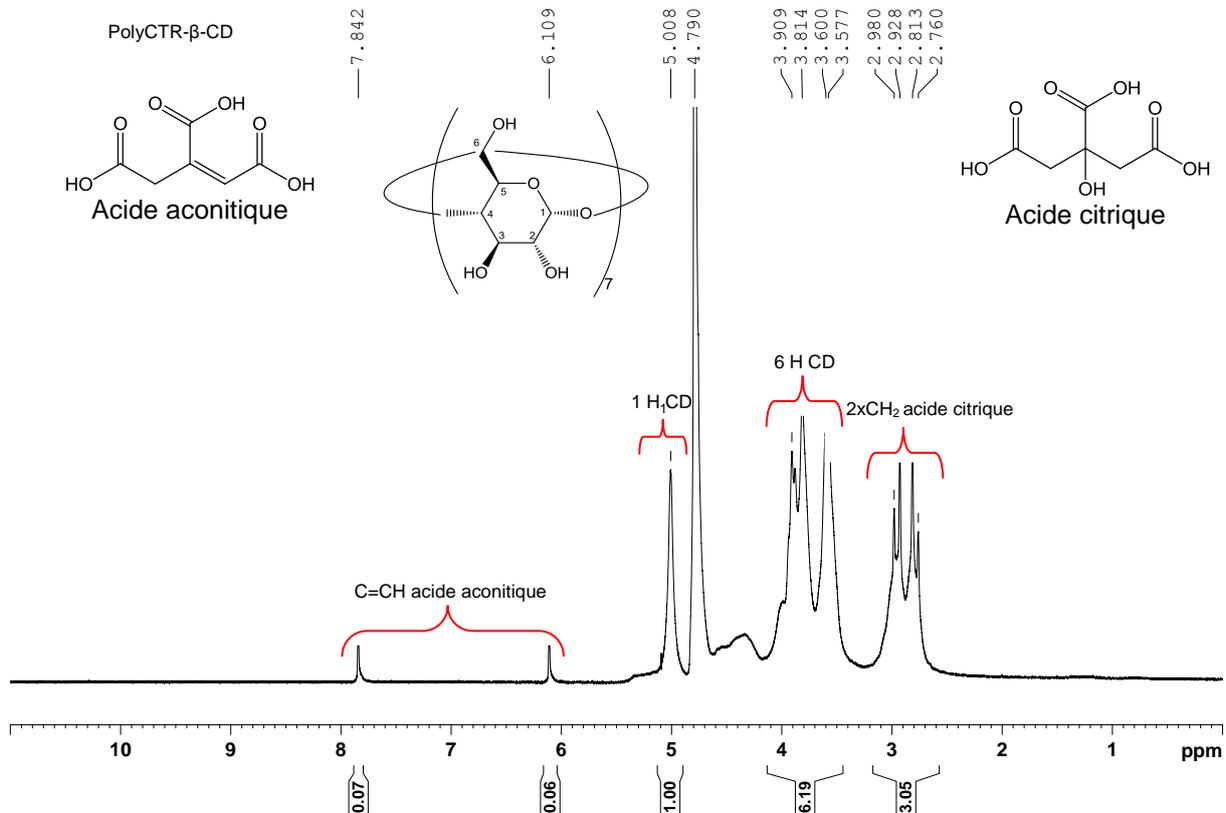


Figure 51. Spectre RMN ¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du PolyCTR-β-CD

Partie expérimentale

Méthode de détermination des pourcentages massiques respectifs de β -cyclodextrine, d'acide citrique et d'acide aconitique dans le polymère PolyCTR- β -CD :

Seuls les protons des CH_2 de l'acide citrique et celui de la liaison $\text{C}=\text{CH}$ de l'acide aconitique sont pris en compte pour déterminer les pourcentages massiques de chacun des composés dans le polymère.

Il est possible de déterminer le nombre de molécules d'acide citrique et d'acide aconitique liées par liaison ester à une cyclodextrine :

Nb acide citrique/CD :

$$\frac{\text{Intégration acide citrique} \times \text{nb de } H_1 \text{ CD}}{\text{Nb H (CH}_2\text{) acide citrique} \times \text{intégration } H_1 \text{ CD}}$$

$$\text{Application numérique : } 3,05 \times (7/1,00) / 4 = 5,34$$

Nb acide aconitique/CD :

$$\frac{\text{Intégration acide citrique} \times \text{nb de } H_1 \text{ CD}}{\text{Nb H (=CH) acide aconitique} \times \text{intégration } H_1 \text{ CD}}$$

$$\text{Application numérique : } 0,13 \times (7/1,00) / 1 = 0,91$$

Pourcentage massique d'acide citrique :

$$\frac{\text{Nb acide citrique/CD} \times M \text{ acide citrique}}{\sum (N_i \times M_i)}$$

$$\text{Application numérique : } 5,34 \times 192 / (5,34 \times 192 + 0,91 \times 174 + 1135) = 44\%$$

Pourcentage massique d'acide aconitique :

$$\frac{\text{Nb acide aconitique/CD} \times M \text{ acide aconitique}}{\sum (N_i \times M_i)}$$

$$\text{Application numérique : } 0,91 \times 174 / (5,34 \times 192 + 0,91 \times 174 + 1135) = 7\%$$

Pourcentage massique de β -CD :

$$\text{Application numérique : } 1135 / (5,34 \times 192 + 0,91 \times 174 + 1135) = 49\%$$

Partie expérimentale

En utilisant la même méthode de calcul, il est ainsi possible de déterminer les quantités de cyclodextrines, d'acide citrique et d'acide aconitique.

Tableau 57. Pourcentages massiques des différents composés présents dans les polymères PolyCTR-X

Polymère	% massique acide citrique	% massique acide aconitique	% massique X
PolyCTR-maltodextrine	40	0	60
PolyCTR- β -CD	44	7	49
PolyCTR- γ -CD	48	1	51
PolyCTR-HP- β -CD	45	2	53

Détermination de la quantité de fonction acide carboxylique sur le polymère :

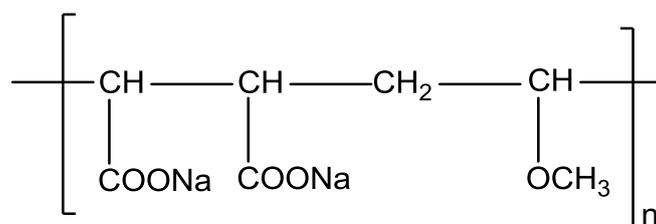
50 mg de polymère sont solubilisés dans 100 mL d'une solution aqueuse de NaCl (0,1 M). Cette solution est ensuite dosée par une solution sodée de concentration 0,05 M. Le volume équivalent est déterminé par suivi pH-métrique. Un seul saut de pH est observé. Il est ensuite possible de déterminer le nombre de moles d'acide carboxylique par gramme de polymère.

Tableau 58. Quantité molaire d'acide carboxylique présente dans les polymères PolyCTR-X

Polymère	Quantité de fonction carboxylique (mmol.g ⁻¹)
PolyCTR-maltodextrine	3,05
PolyCTR- β -CD	4,05
PolyCTR- γ -CD	3,60
PolyCTR-HP- β -CD	3,05

II.4.4. Poly(maléate de sodium-*alt*-méthylvinyléther)

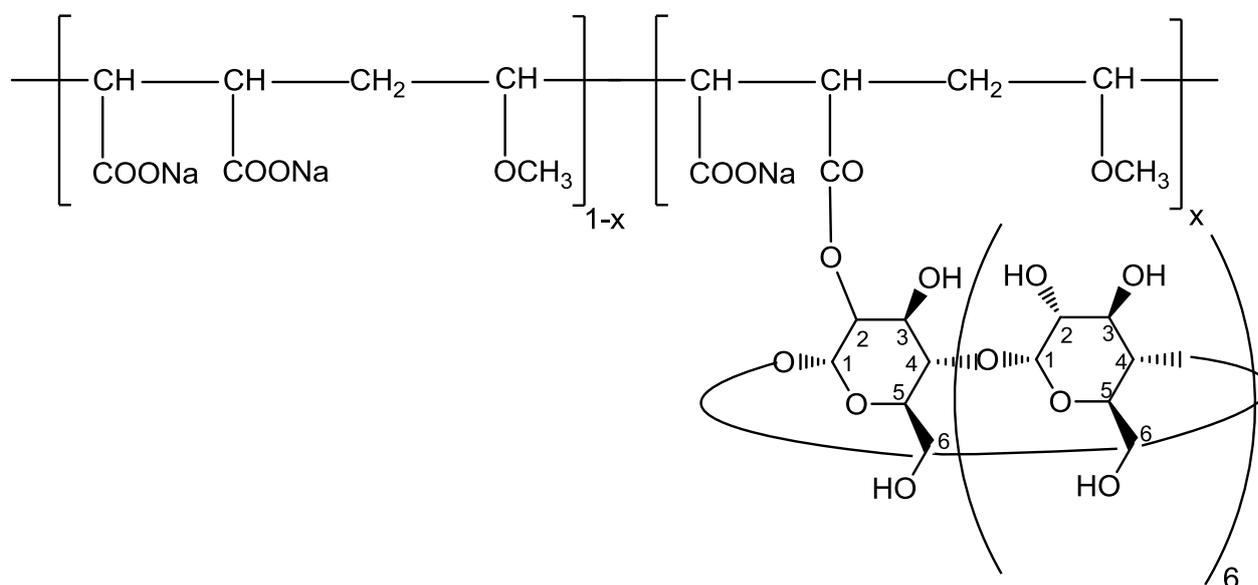
La synthèse de ce composé a été réalisée par l'équipe du Professeur Wenz (Université des Saarlandes, Sarrebruck, Allemagne). 3,00 g de poly(méthylvinyléther-*alt*-anhydride maléique) ($M_w = 20$ kDa) (19,2 mmol) sont solubilisés dans 80 mL d'une solution aqueuse sodée (0,5 M) après 24 heures d'agitation, la solution est neutralisée par une solution d'acide chlorhydrique à 1 M. La solution est ensuite dialysée à travers une membrane en cellulose de 10 kDa dans 4 L d'eau. Après lyophilisation, une poudre incolore de masse 3,17 g est obtenue. Soit un rendement de 95% par rapport au polymère de départ.



RMN ^1H (D_2O) (300,13 MHz): 1,75-1,80 (m, 2H, CH_2) ; 2,64-2,80 (m, 2H, $2x\text{CHCOONa}$) ; 3,25-3,54 (m, 4H, CH-OCH_3)

II.4.5. Poly(mono-(β -cyclodextrin-2-yl)-maléate-co-maléate-alt-méthylvinyléther) (P(MVE-MA)-g- β -CD)

La synthèse a également été réalisée par l'équipe du Professeur Wenz. 14,18 g de β -cyclodextrine (12,5 mmol) sont dissous dans 150 mL de diméthylformamide (DMF) anhydre sous argon et mélangés avec 0,10 g d'hydrure de lithium (1 équivalent molaire/ β -CD durant 24 heures à température ambiante. Une solution de 3,99 g (2 équivalents molaires/ β -CD) de poly(méthylvinyléther-alt-anhydride maléique) ($M_w = 20$ kDa) solubilisés dans 100 mL de DMF anhydre durant 15 minutes est ensuite ajoutée à la première solution. Le mélange est laissé sous agitation durant 3 jours à température ambiante. Le solvant est ensuite complètement éliminé par distillation sous vide permettant l'obtention d'un solide. Ce solide est dissous dans 300 mL d'eau, neutralisé avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique (1 M) et est dialysé à l'aide d'une membrane en cellulose de 10 kDa. Trois dialyses successives sont réalisées. Après lyophilisation, une poudre blanche (4,45 g) est obtenue avec un rendement de 64%. Le degré de substitution DS (x) = 0,040. La masse moléculaire de ce polymère est : $M_w = 34$ kDa.



Partie expérimentale

RMN ^1H (D_2O) (300,13 MHz): 1,75 (m, 2H (CH_2)) ; 2,69 (m, 2H ($2\times\text{CHCOO}$)) ; 3,25-3,41 (m, 3H (CH_3)) ; 3,54-3,62 (m, 3 H (CH-OMe , H_2 et H_4)) 3,83-3,96 (m, 3H (H_3 , H_5 et H_6)), 5,02 (s, 1 H (H_1))

Ce polymère a également été synthétisé au laboratoire afin d'obtenir des DS (x) variables. Dans ce cas, la quantité souhaitée de β -CD, préalablement séchée sous vide à 110°C , est solubilisée dans 190 mL de DMF anhydre sous atmosphère d'azote. L'hydrure de lithium (1,0 éq/ β -CD) est ajouté à la solution et l'ensemble est laissé sous agitation toute une nuit sous atmosphère d'azote. 2 grammes de poly(méthylvinyléther-*alt*-anhydride maléique) ($M_w = 216$ kDa) (2,0 éq/ β -CD) sont solubilisés dans 90 mL de DMF anhydre. La solution de polymère est transférée par canule dans la suspension de β -OLi. L'ensemble est laissé sous azote pendant une nuit à température ambiante. La solution, initialement orange, devient rouge violet. Le DMF est éliminé par évaporation sous vide permettant l'obtention d'un solide. Celui-ci est ensuite mis en suspension une nuit dans 150 mL d'eau distillée. Les 150 mL sont ensuite dialysés en présence d'eau distillée, d'une solution saturée de NaCl puis six fois en présence d'eau distillée. En fonction du taux de β -CD initialement introduit, la masse de polymère obtenue varie. Le rendement calculé par rapport au polymère de départ est lui toujours compris entre 35 et 45%.

III) Synthèse des catalyseurs

L'ensemble des suspensions colloïdales a été préparé sous air à température ambiante.

III.1. Suspension colloïdale de ruthénium stabilisée par des RaMe- β -CD

La quantité souhaitée de cyclodextrine est solubilisée durant 24 heures dans 5 mL d'eau ppi. Le sel métallique de ruthénium (RuCl_3 ; $3,8 \times 10^{-5}$ mol) est solubilisé dans 5 mL d'eau ppi durant 30 minutes. Les deux solutions sont ensuite agitées ensemble durant 30 minutes. Ensuite, 5 équivalents molaires de NaBH_4 solubilisés dans 2 mL d'eau ppi sont rapidement ajoutés au mélange sous vive agitation. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.2. Suspension colloïdale de ruthénium stabilisée par des polymères commerciaux

La quantité souhaitée de polymère (PVP, PVA) est solubilisée durant 24 heures dans 5 mL d'eau ppi. Le trichlorure de ruthénium ($3,8 \times 10^{-5}$ mol) est solubilisé dans 5 mL d'eau ppi durant 30 minutes. Les deux solutions sont ensuite agitées ensemble durant 30 minutes. 15 équivalents molaires de NaBH_4 sont solubilisés dans 2 mL d'eau ppi et sont ensuite rapidement ajoutés au mélange sous vive agitation. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.3. Suspension colloïdale de ruthénium stabilisée par des mélanges Polymère/CD

Le polymère (PVP, PVA) et la cyclodextrine sont solubilisés ensemble durant 24 heures dans 5 mL d'eau ppi. Le sel métallique de ruthénium (RuCl_3 ; $3,8 \times 10^{-5}$ mol), est solubilisé dans 5 mL d'eau ppi durant 30 minutes. Les deux solutions sont ensuite agitées ensemble durant 30 minutes. 15 équivalents molaires de NaBH_4 solubilisés dans 2 mL d'eau ppi sont rapidement ajoutés au mélange sous vive agitation. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.4. Synthèse des nanoparticules de ruthénium stabilisées par le polyCTR-X avec X = cyclodextrine ou maltodextrine

La quantité souhaitée de polymère est solubilisée dans 5 mL d'eau ppi en présence de la quantité souhaitée de NaHCO_3 (1 équivalent molaire par rapport à la quantité de

COOH du polymère). Le polymère sous forme carboxylate est ainsi obtenu. Le mélange est maintenu sous vive agitation durant 3 heures. Le sel métallique de ruthénium (4×10^{-5} mol) est solubilisé dans 3 mL d'eau ppi durant 30 minutes. Les deux solutions sont ensuite mélangées et laissées sous vive agitation durant 30 minutes. La quantité souhaitée de NaBH_4 est solubilisée dans 4 mL et rapidement ajoutée à la solution. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.5. Suspension colloïdale de rhodium stabilisée par le poly(maléate de sodium-*alt*-méthylvinyléther)

Le poly(maléate de sodium-*alt*-méthylvinyléther) ($M_w = 20$ kDa) (145 mg) est solubilisé dans 8,3 mL d'eau ppi. La solution est conservée sous vive agitation durant 1 heure. Le sel métallique de rhodium (RhCl_3 ; $6,7 \times 10^{-6}$ mol) solubilisé dans 1,7 mL d'eau ppi durant 30 minutes est ajouté à la solution de polymère. 30 équivalents molaires de NaBH_4 sont solubilisés dans 0,7 mL d'eau ppi puis rapidement ajoutés au mélange. La réduction a lieu instantanément et est caractérisée par un changement de couleur du rouge au marron/noir. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.6. Suspension colloïdale de rhodium stabilisée par le P₂₀(MVE-MA)-*g*- β -CD.

Le P₂₀(MVE-MA)-*g*- β -CD (160 mg) est solubilisé dans 8,3 mL d'eau ppi. La solution est conservée sous vive agitation durant 1 heure. Le sel métallique de rhodium (RhCl_3 ; $6,7 \times 10^{-6}$ mol) solubilisé dans 1,7 mL d'eau ppi durant 30 minutes est ajouté à la solution de polymère. 30 équivalents molaires de NaBH_4 sont solubilisés dans 0,7 mL d'eau ppi puis rapidement ajoutés au mélange. La réduction a lieu instantanément et est caractérisée par un changement de couleur du rouge au marron/noir. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.7. Suspension colloïdale de ruthénium stabilisée par le poly(méthylvinyléther-*alt*-acide maléique)

35 mg de poly(méthylvinyléther-*alt*-acide maléique) ($M_w = 216$ kDa) (correspondant à un ratio COO/Ru = 10,1) sont solubilisés dans 5 mL d'eau ppi en présence de NaHCO_3 (pH = 6,1). Le polymère sous forme carboxylate est ainsi obtenu. Le mélange est maintenu sous vive agitation durant 1 heure. Le sel métallique de ruthénium ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$; 4×10^{-5} mol ; 269 mg) est solubilisé dans 3 mL durant 30 minutes. Les deux solutions sont ensuite mélangées et laissées sous vive agitation durant 30 minutes. 10 équivalents de NaBH_4 sont

solubilisés dans 4 mL et rapidement ajoutés à la solution. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

III.8. Suspension colloïdale de ruthénium stabilisée par le P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD

La quantité souhaitée de P₂₁₆(MVE-MA)-g-β-CD (correspondant à un ratio COONa/Ru = 10,1) est solubilisée dans 5 mL d'eau ppi en présence de NaHCO₃ (pH = 6). Le polymère sous forme carboxylate est ainsi obtenu. Le mélange est maintenu sous vive agitation durant 1 heure. Le sel métallique de ruthénium (Ru(NO)(NO₃)₃; 4x10⁻⁵ mol ; 269 mg) est solubilisé dans 3 mL durant 30 minutes. Les deux solutions sont ensuite mélangées et laissées sous vive agitation durant 30 minutes. La quantité souhaitée de NaBH₄ (10 éq.) est solubilisée dans 4 mL et rapidement ajoutée à la solution. Les nanoparticules ainsi formées sont laissées sous agitation durant 24 heures avant utilisation en catalyse.

IV) Procédure générale pour l'hydrogénation catalytique

IV.1. Hydrogénation sous pression atmosphérique

Les réactions sous pression atmosphérique sont réalisées à 30°C. Dans un ballon de 50 mL sont placés les 12 mL de la suspension colloïdale. La quantité désirée de substrat à hydrogéner est ajoutée au mélange réactionnel. Le ballon est ensuite connecté à une rampe à hydrogène. Le système est initialement purgé sous vide puis placé sous atmosphère d'hydrogène. L'ensemble est placé sous vive agitation (1400 rpm). La réaction est contrôlée par le volume de gaz consommé et par un suivi cinétique par chromatographie en phase gaz (après extraction à l'éther).

IV.2. Hydrogénation sous autoclave

Les réactions sous pression sont effectuées entre 30°C et 50°C. La suspension colloïdale et la quantité souhaitée de substrat sont placées dans un réacteur en verre qui est ensuite inséré dans l'autoclave en acier inoxydable (Parker Autoclave Engineers). L'autoclave est ensuite fermé, purgé 3 fois puis mis à la pression de dihydrogène souhaitée (entre 10 et 50 Bar). La réaction est déclenchée par la mise en marche de l'agitation magnétique (750 ou 1400 rpm). Dans le cas du HMF, les suivis cinétiques ont été réalisés via des analyses RMN après évaporation de l'eau à l'évaporateur rotatif. Dans tous les autres cas, les analyses après réaction ont été réalisées par chromatographie en phase gaz.

V) Procédure de recyclage des catalyseurs

La recyclabilité des systèmes colloïdaux n'est pas dépendante des nanoparticules testées mais uniquement du substrat utilisé.

V.1. Le furfural

Lors des tests de recyclabilité des différents catalyseurs en présence de furfural, dix lavages à l'éther diéthylique ont été réalisés afin d'extraire les produits formés. L'élimination du furfural et de ces produits d'hydrogénation de la phase aqueuse a été confirmée par chromatographie en phase gaz. Aucune lixiviation ni agrégation des nanoparticules n'est observée lors des lavages à l'éther diéthylique. Après extraction, l'éther diéthylique est éliminé sous vide. Le catalyseur peut ainsi être réutilisé.

V.2. Le 1-tétradécène

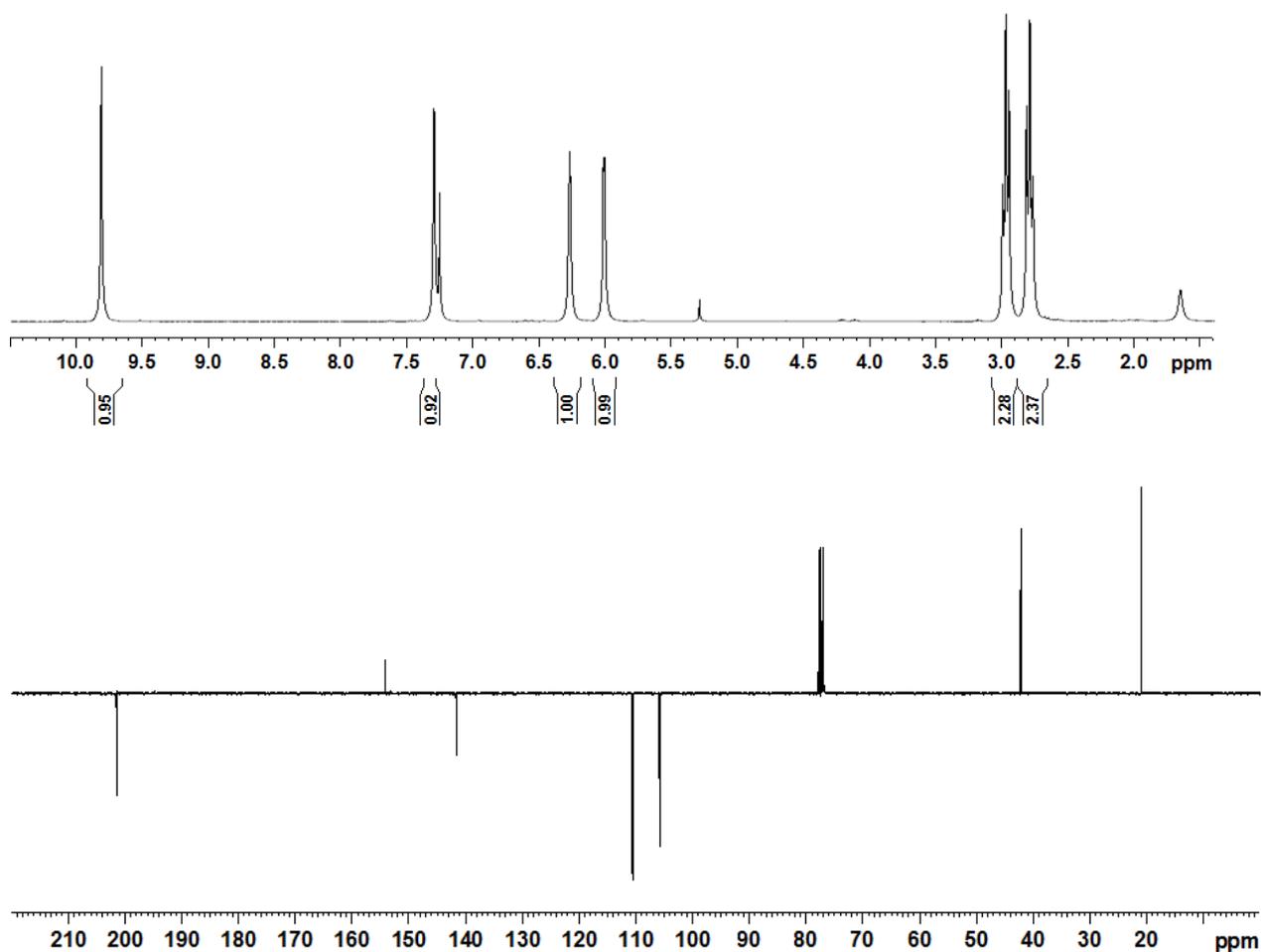
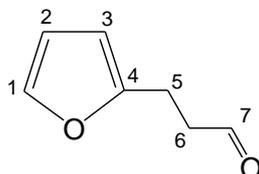
Lors des tests de recyclabilité en présence du 1-tétradécène, le substrat et les produits sont extraits par extraction liquide-liquide (heptane) et décantation à l'heptane. Après élimination complète du substrat et des produits (vérifié par CPG), l'heptane restant est éliminé sous vide. La phase aqueuse contenant le catalyseur peut ainsi être réutilisée.

Annexes

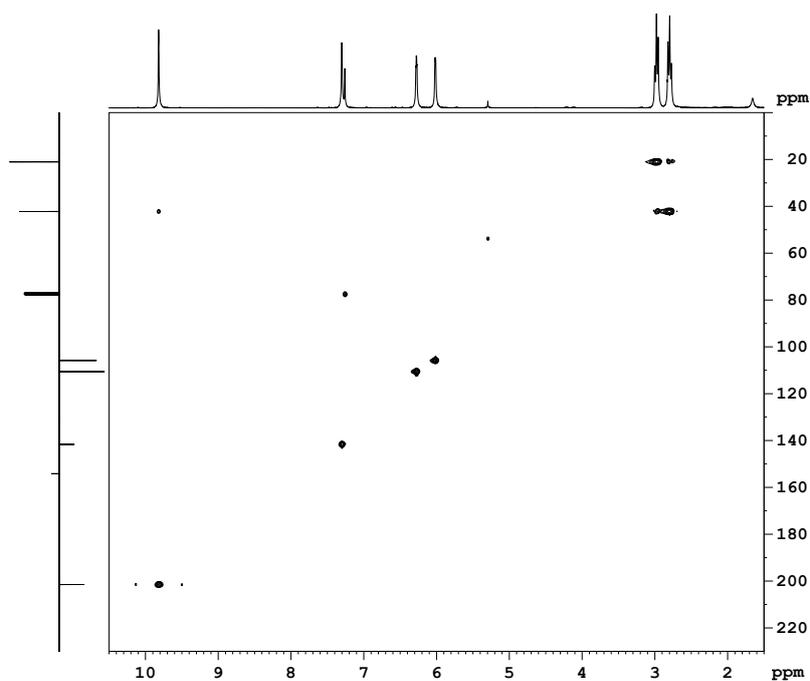
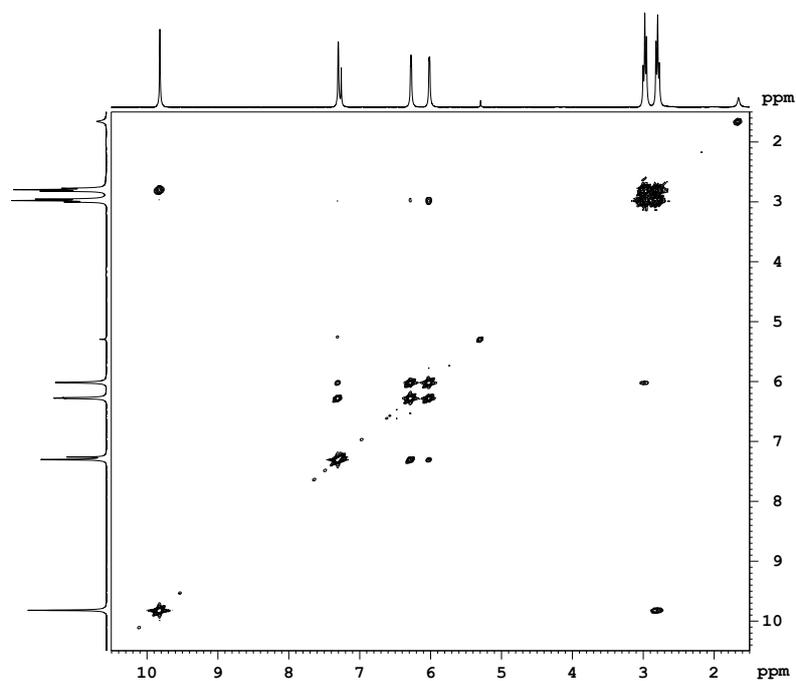
I) Produit d'hydrogénation du 3-2-furyl(acroléine)

Les spectres RMN (^1H , JMOD, COSY et HSQC) ayant permis l'indexation des pics pour chacun des produits d'hydrogénation du 3-(2-furyl)acroléine sont présentés ci-dessous.

I.1. Le 3-(2-furyl)propanal



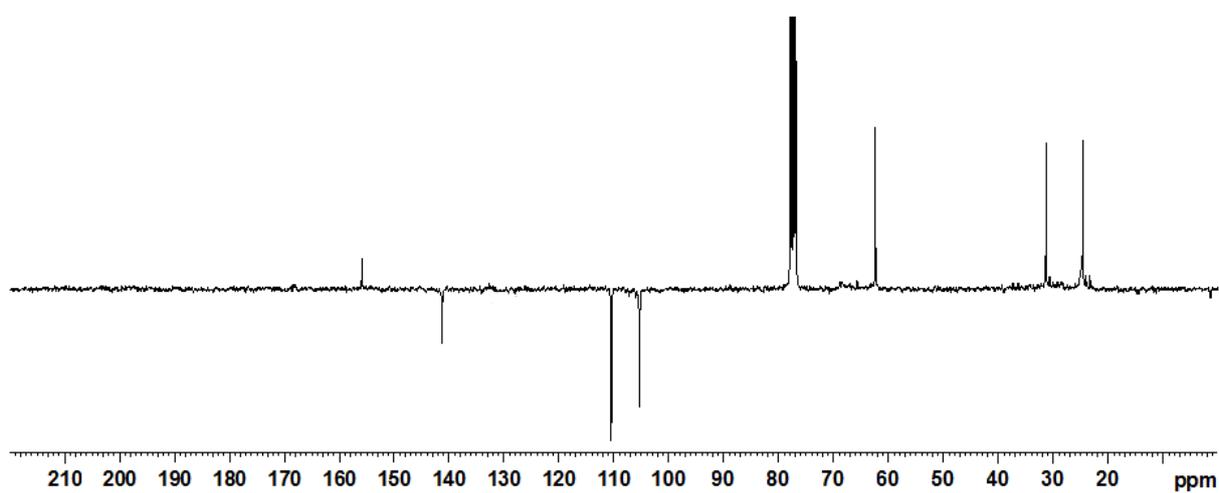
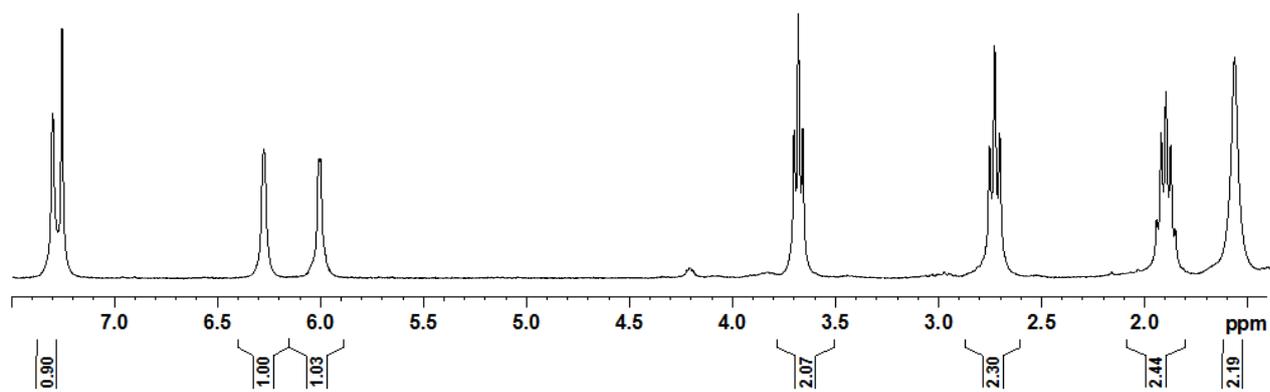
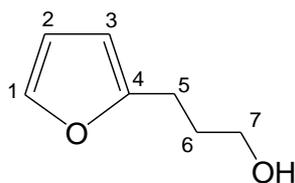
Annexes

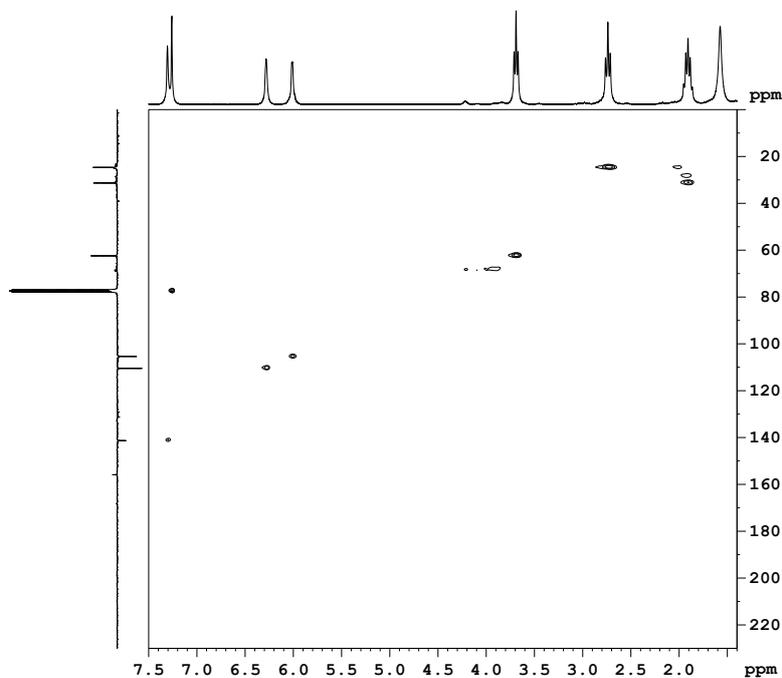
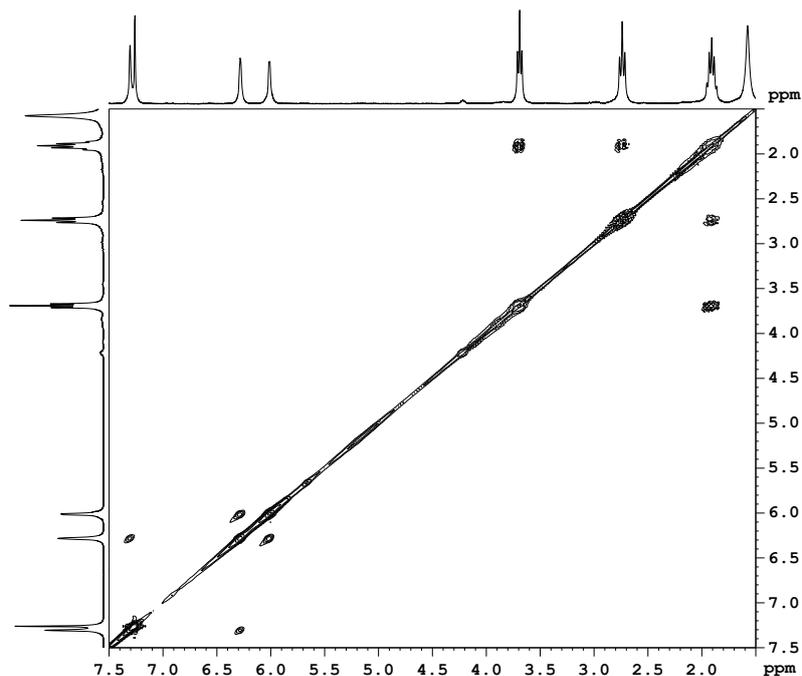


RMN ^1H (CDCl_3) (300,13 MHz): 2,79 (t, H_6 , 2H, $^3\text{J}_{(5-6)} = 7,2$ Hz) ; 2,98 (t, H_5 , 2H, $^3\text{J}_{(5-6)} = 7,2$ Hz) ; 6,01 (d, H_3 , 1H, $^3\text{J}_{(2-3)} = 1,5$ Hz) ; 6,27 (dd, H_2 , 1H, $^3\text{J}_{(2-3)} = 1,5$ Hz ; $^3\text{J}_{(1-2)} = 0,6$ Hz) ; 7,30 (d, H_1 , 1H, $^3\text{J}_{(1-2)} = 0,6$ Hz) ; 9,82 (s, H_7 , 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) (300,13 MHz): 21,0 (C_5) ; 42,2 (C_6) ; 105,8 (C_3) ; 110,6 (C_2) ; 141,6 (C_1) ; 154,1 (C_4) ; 201,5 (C_7).

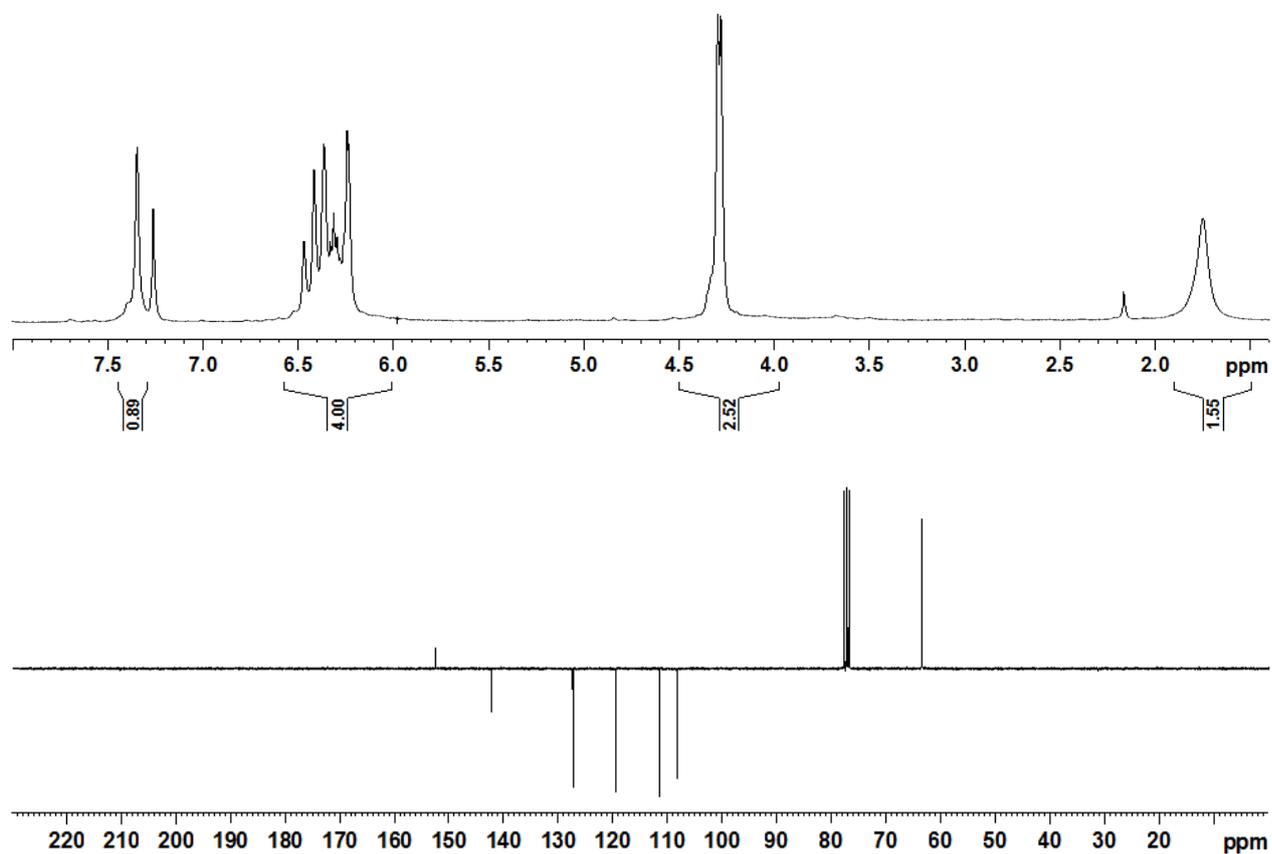
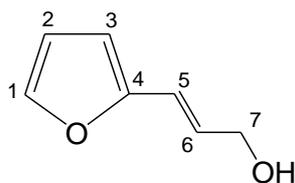
I.2. Le 3-(2-furyl)propan-1-ol



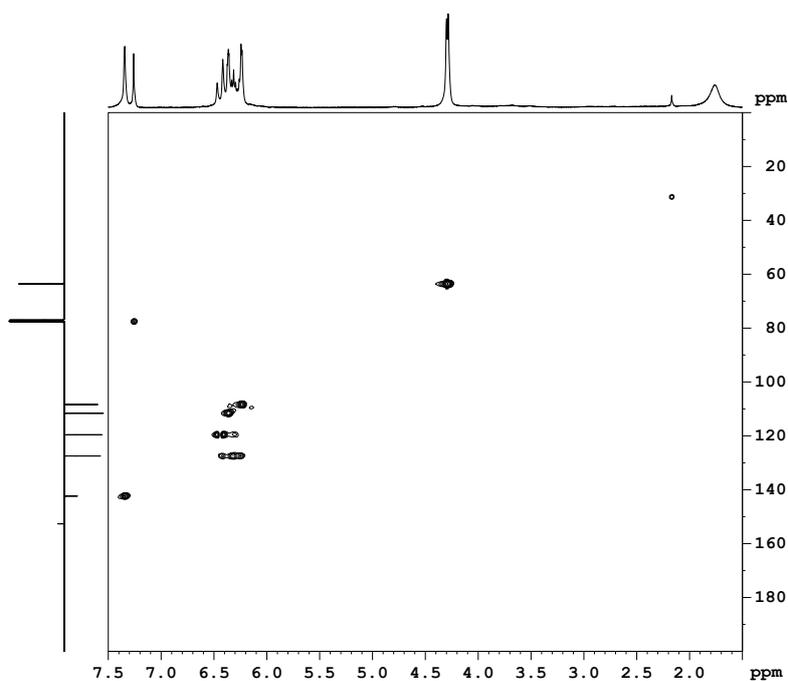
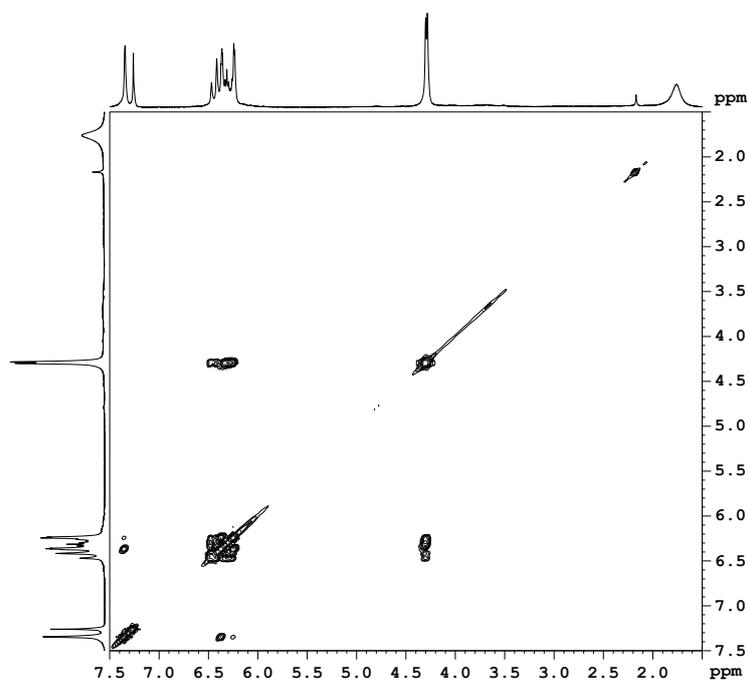


RMN ^1H (CDCl_3) (300,13 MHz): 1,58 (s, OH, 1H) ; 1,90 (tt, H_6 , 2H, $^3\text{J}_{(5-6)} = 7,5 \text{ Hz}$, $^3\text{J}_{(6-7)} = 6,3 \text{ Hz}$) ; 2,74 (t, H_5 , 2H, $^3\text{J}_{(5-6)} = 7,5 \text{ Hz}$) ; 3,69 (t, H_7 , 2H, $^3\text{J}_{(6-7)} = 6,3 \text{ Hz}$) ; 6,00 (d, H_3 , 1H, $^3\text{J}_{(2-3)} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 6,28 (d, H_2 , 1H, $^3\text{J}_{(2-3)} = 1,5 \text{ Hz}$) ; 7,31 (s, H_1 , 1H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) (300,13 MHz): 24,6 (C_5) ; 31,3 (C_6) ; 62,4 (C_7) ; 105,4 (C_3) ; 110,5 (C_2) ; 141,3 (C_1) ; 155,9 (C_4).

I.3. Le 3-(2-furyl)prop-2-èn-1-ol

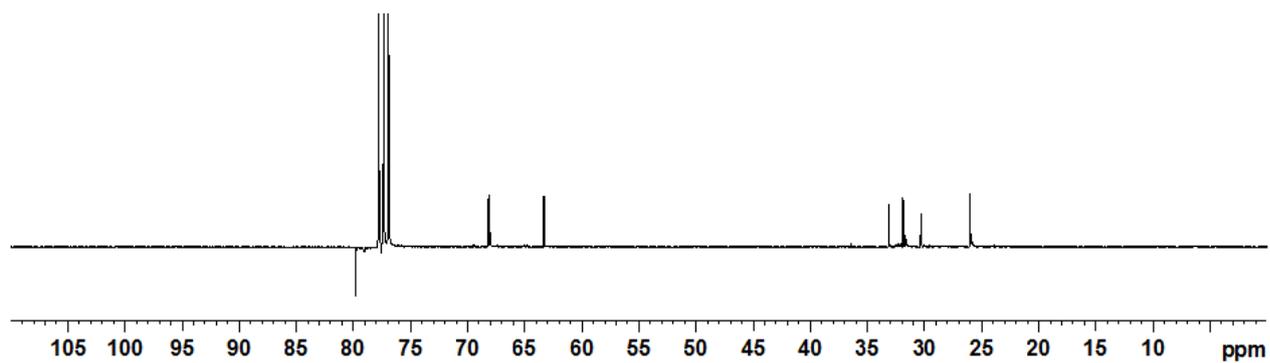
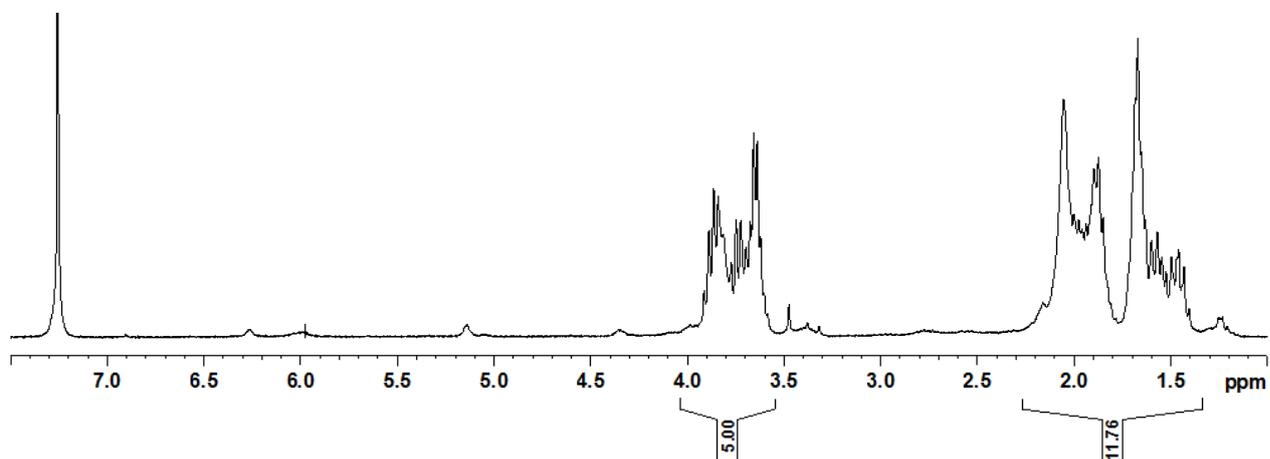
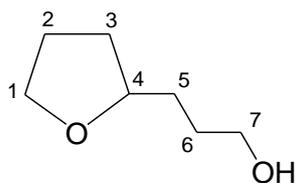
Annexes

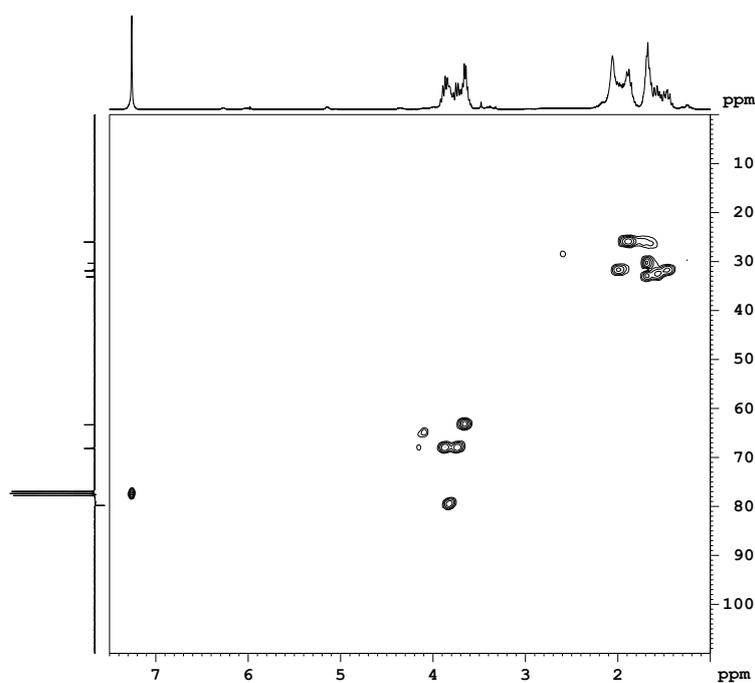
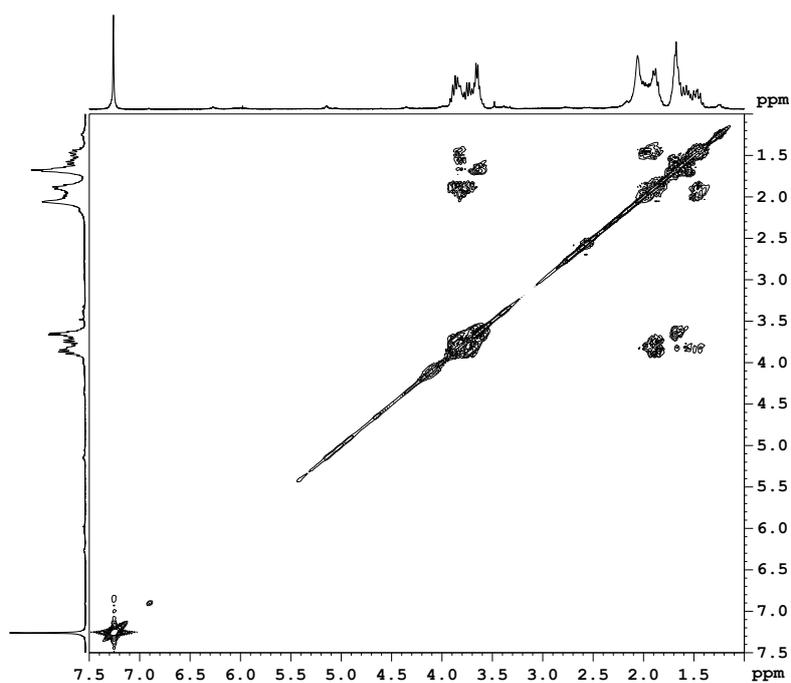


RMN ¹H (CDCl₃) (300,13 MHz): 1,74 (s, OH, 1H) ; 4,29 (d, H₇, 2H, ³J₍₆₋₇₎ = 4,2 Hz) ;
6,26-6,46 (m, H₂, H₃, H₅, H₆, 4H) ; 7,34 (s, H₁, 1H)

RMN ¹³C (CDCl₃) (300,13 MHz): 63,4 (C₇) ; 108,2 et 111,6 (C₃ et C₂) ; 119,5 et 121,5
(C₅ et C₆) ; 142,6 (C₁) ; 152,7 (C₄).

I.4. Le 3-(2-tétrahydrofuryl)propan-1-ol





RMN ^1H (CDCl_3) (300,13 MHz): 1,40-2,10 (m, OH, H_2 , H_3 , H_5 , H_6 , 9H) ; 3,59-3,89 (m, H_1 , H_4 , H_7 , 5H)

RMN ^{13}C (CDCl_3) (300,13 MHz): 26,0 et 31,9 (C_2 et C_3) ; 30,3 (C_6) ; 33,1 (C_5) ; 63,3 (C_7) ; 68,1 (C_1) ; 79,8 (C_4).

II) Spectres *P(MVE-MA)-g-β-CD*

II.1. *Le P(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,03)*

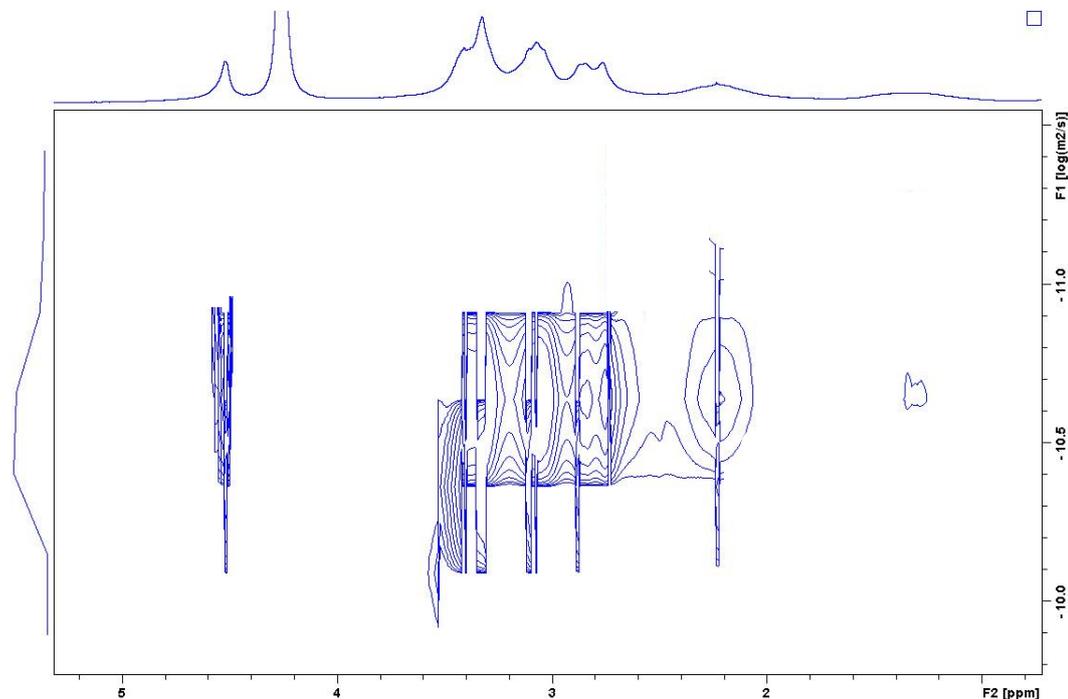


Figure 52. Spectre DOSY-¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du P(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,03)

II.1. *Le P(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,24)*

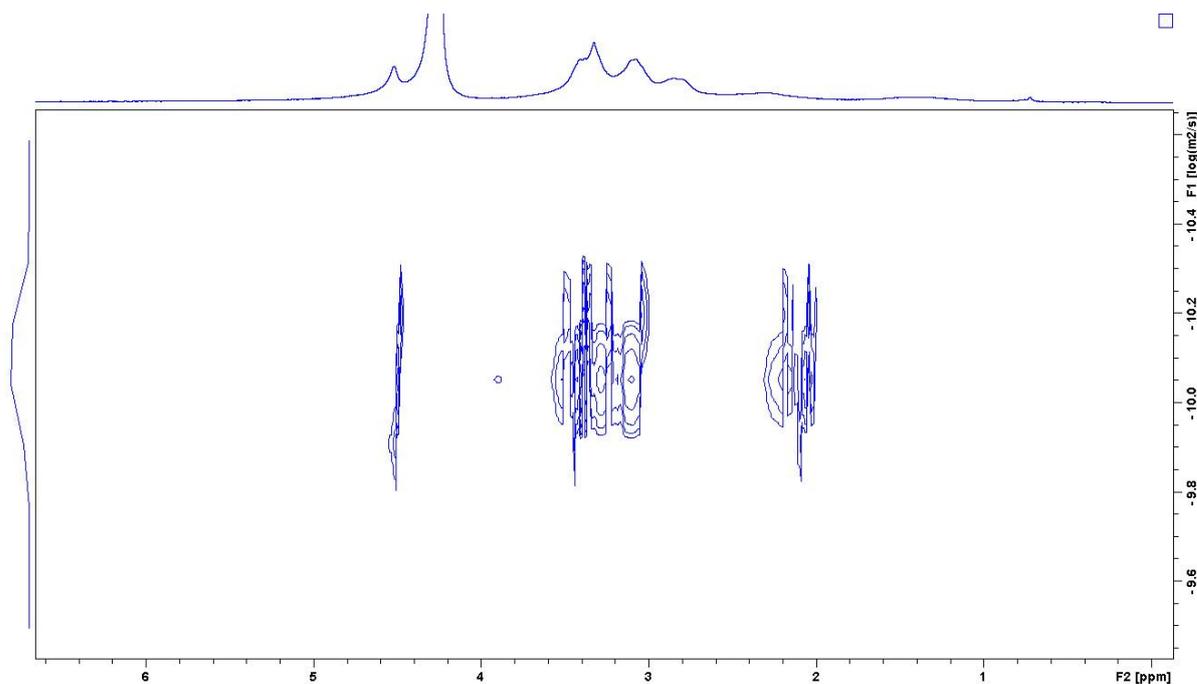


Figure 53. Spectre DOSY-¹H (20°C ; 300,13 MHz ; D₂O) du P(MVE-MA)-g-β-CD (x = 0,24)

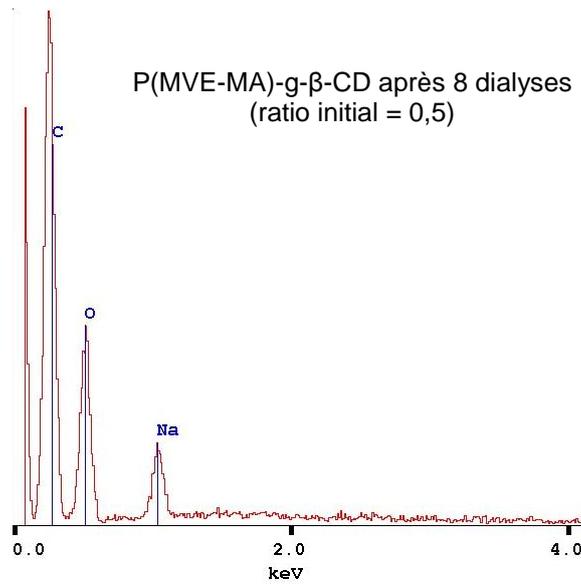


Figure 54. Spectres EDX du polymère à cyclodextrines greffées (ratio initial 0,5) après 8 dialyses