HAL
open science

Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse

Alexandre Desforges

To cite this version:

Alexandre Desforges. Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2004. Français. NNT : . tel-00813982

HAL Id: tel-00813982

https://theses.hal.science/tel-00813982v1

Submitted on 16 Apr 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2874

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Ecole doctorale des sciences chimiques

par

Alexandre Desforges

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Physico-chimie de la matière condensée

Nucléation et croissance de nanoparticules métalliques dans une matrice organique poreuse : application à la catalyse

---

Soutenue le 8 novembre 2004

Après avis de :

- M. Laurent Fontaine
- M. Jean-Christophe Valmalette

Devant la commission d'examen formée de :

M. Philippe Barois	**Président**
M. Laurent Fontaine	**Rapporteur**
M. Jean-Christophe Valmalette	**Rapporteur**
M. David C. Sherrington	**Examinateur**
M. Olivier Mondain-Monval	**Directeur de thèse**
M. Rénal Backov	**Directeur de thèse**
M. Hervé Deleuze	**Invité**

= 2004 =

Remerciements

Je remercie tout d'abord monsieur P. Barois, ainsi que monsieur J.P. Desvergne pour m'avoir accueillis au sein de leur laboratoire. M. Barois m'a également fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Messieurs L. Fontaine et J.C. Valmalette ont toute ma reconnaissance pour avoir accepter la tâche de rapporteur. Ils ont manifesté un grand intérêt pour mon travail et ont apporté de nombreuses remarques pertinentes.

Ce fut également un grand honneur pour moi de compter dans mon jury Monsieur D.C. Sherrington, qui a accepté de faire le voyage depuis l'écosse.

Les trois années que j'ai passées sous la direction du professeur Olivier Mondain-Monval et du docteur Rénal Backov m'ont énormément apporté, au niveau de la formation à la recherche bien entendu, mais également au niveau humain. J'ai ainsi bénéficié d'une autonomie très profitable, mais j'ai toujours pu compté sur eux aux moments où il fallait. Je les remercie donc chaleureusement pour ces belles années, Olivier pour sa bonne humeur, sa capacité d'écoute et son inventivité, et Rénal pour son dynamisme et pour m'avoir 'boosté' lorsque j'en avais besoin.

Le docteur Hervé Deleuze a également fait office de directeur de thèse 'officieux' puisqu'il a collaboré tout au long de la thèse, et c'est lui qui m'a encadré pour la partie 'catalyse' de la thèse. Je ne saurais trouver les mots pour le remercier de tout ce qu'il m'a apporté, par sa gentillesse, sa rigueur au travail, ses compétences ainsi que pour toutes les discussions que l'on a pu avoir au cours de ces trois ans et qui m'ont, là encore, énormément enrichies.

Quelques mots également sur les personnes avec qui j'ai collaboré ponctuellement, où avec lesquelles j'ai pu avoir des discussions enrichissantes : A. Derré, M. Degueil, L. Thomas, M. Maugey, F. Léal-Calderon, V. Schmidt, W. Neri et la cellule chimie, le personnel du SERCOMI, Mne.

Labrugère du CECAMA, S. Pechev et E. Lebreaud, ainsi que d'autres que j'oublie certainement, je m'en excuse auprès d'eux.

Ces trois années se sont merveilleusement bien passées au niveau humain, et j'ai été très bien accueilli, que ce soit au centre de recherches Paul Pascal ou au laboratoire de chimie organique et organo-métallique. J'aimerais remercier beaucoup de monde (et je vais probablement en oublier, donc désolé d'avance) : Stéphane (B. celui qui me suit depuis le DEUG !!), Stéphane (aha), Stéphane (ahaha), Ahmed, Ahmed, Will, MBolo, Florent, Pascal, Nelly, Mélanie, Marie-Thérèse, Olivier, Inhar, Matthieu, Adeline, Florence, Laurent, Gaëlle, Sandrine, Eric, Béatrice, Etienne, Mervin, Lollita, Vincent, Sébastien, Pascale, Gilles, Christine, Xavier, Patrick, Jean-Christophe, Marie-Edith, Pauline, Marc, Samuel, Véronique, Serge, les inconditionnels du foot et du basket... Je vais arrêter la liste ici, elle n'est pas exhaustive, mais je pense que les gens que je souhaite remercier se reconnaîtront...

Un petit mot également pour remercier les ITA, sans qui le travail au labo serait beaucoup moins efficace. En particulier, comment ne pas citer Nadine (si vous ne vous en rappelez pas, c'est que vous ne l'avez pas rencontrée !), une personnalité extraordinaire, incontournable pour les non-permanents, et qui a 'sauvé' nombre de thésards en difficulté.

Enfin, je ne remercierais jamais assez famille et mes amis, qui m'apportent mon équilibre et me soutiennent quoi qu'il arrive.

MERCI A TOUS, Bonne chance et bonne continuation !!

SOMMAIRE

Introduction 10

CHAPITRE I : GENERALITES 14

I. Définition d'un matériau hybride 15

II. Matrice 16

A. Types de support 16

1. Les supports inorganiques 16
2. Les supports polymères organiques 17

B. Supports poreux 18

1. Nomenclature 18
2. Les polymères organiques macroporeux 19

2.1. Procédé de séparation de phase 19
2.2. Porosité obtenue par expansion d'un gaz 20
2.3. Porosité obtenue par 'template' 21

C. PolyHIPE 22

1. Emulsion 22
2. Emulsion concentrée (HIPE) 25
3. PolyHIPE 28
4. Fonctionnalisation 31

4.1. Pré-fonctionnalisation 32
4.2. Post-fonctionnalisation 33
4.3. Applications 35

III. Nanoparticules 37

A. Définition 37

B. Théorie : le mécanisme de nucléation/croissance, le contrôle de la taille et de la forme des particules 39

1. Réaction d'oxydo-réduction 40
2. Nucléation 42
3. Croissance 45

4. Agrégation, Vieillissement…… 47
5. Forme des particules …….…… 48
6. Préparation de nanoparticules sur un support ...……..... 48

C. Synthèse ……...49

1. Stabilisation des colloïdes de métaux de transition 49
2. Préparation de nanoparticules supportées ……..52
3. Les différentes méthodes de réduction …….. 53

IV. Catalyse ……....56

A. Catalyse homogène/hétérogène ……....56

B. Réactions catalysées par le palladium supporté ……...57

C. Exemple de réaction : le couplage de type Suzuki-Miyaura ……...……60

1. Mécanisme ……... 60
2. La synthèse de biaryls …….. 63
3. Le couplage de Suzuki par un catalyseur supporté …….. 64

CHAPITRE II : Génération de palladium dans un polyHIPE poly(styrène-co-divinylbenzène) ……...68

I. Synthèse …….……..68

A. Synthèse ……...……68..

B. Caractérisation 70
…….……...

II. Croissance du palladium …….……...71

A. principe : imprégnation-réduction …….…….……..71

B. Caractérisation des nanoparticules …….…..72

C. Etude des paramètres ……..……..75

1. Optimisation du choix du solvant et de la méthode de réduction .....…..75
2. Influence des caractéristiques du support 78
3. Influence de la nature du précurseur métallique 80
4. Influence de l'amorceur de polymérisation 81
5. Influence de la température 83
6. Influence du type de monomères 85

7. Influence de la concentration en précurseur métallique 86

D. Cinétique de croissance 86

E. Conclusion 88

III. Catalyse 89

CHAPITRE III : Synthèse de supports pour la catalyse de la réaction de couplage de type Suzuki

I. Préparation de supports optimisés : fonctionnalisation et conditions de synthèse 94

A. Stabilisation électrostatique des nanoparticules : fonctions sulfonates et ammoniums quaternaires 98

1. Fonctions sulfonates 98

1.1. *Méthode de fonctionnalisation* 98
1.2. *Choix du précurseur* 99
1.3. *Spectres IR* 99
1.4. *Spectre XPS* 100
1.5. *Caractéristiques des supports* 100

2. Fonctions ammoniums quaternaires 104

2.1. Méthode de fonctionnalisation 104
2.2. *Choix du précurseur* 104
2.3. *Spectres IR* 104
2.4. *Spectre XPS* 105
2.5. *Caractéristiques des supports* 106

B. Stabilisation covalente des particules 108

1. Fonctions amines primaires 108

1.1. *Méthode de fonctionnalisation* 108
1.2. *Spectres IR* 109
1.3. *Spectre XPS* 110
1.4. *Caractéristiques des supports* 111

2. Fonctions éthylènediamines 112

2.1. *Méthode de fonctionnalisation* 112
2.2. Spectres IR 113
2.3. Spectre XPS 114

2.4. Caractéristiques des supports 115

3. Fonctions aminoéthyl-pipérazines 118

3.1. Méthode de fonctionnalisation 118
3.2. Spectres IR 118
3.3. Caractéristiques des supports 119

C. Conclusion 121

II. Catalyse : réaction de couplage de type Suzuki 123

A. Supports fonctionnalisés par les fonctions sulfonates et ammoniums quaternaires 126
B. Supports fonctionnalisés par les fonctions amines 128

1. Pipérazine 128
2. Amine 129
3. Ethylènediamine 131

3.1. Supports obtenus sans addition d'une solution concentrée d'HCl 131

3.1.a. Influence du solvant de réduction sur la catalyse 132
3.1.b. Influence de la nature du précurseur métallique utilisé sur la catalyse 132

3.2. Supports obtenus en présence d'une solution concentrée d'HCl 134

C. Comparaison de l'influence des fonctions sur la catalyse 136

D. Influence de la présence d'additifs sur les caractéristiques des supports 137

1. Ajout d'additifs sans fonctionnalisation 138
2. Ajout d'additifs après fonctionnalisation 139
3. Influence de la stabilisation par les additifs sur l'activité catalytique 142

E. Aptitude au recyclage des supports catalytiques 146

F. Influence de la présence de substituants sur les substrats de la réaction de couplage de Suzuki 153

G. Conclusion 155

CHAPITRE IV : OPTIMISATION DES CARACTERISTIQUES DU POLYHIPE

I. Préparation de billes de polyHIPEs 156

A. Etat de l'art 156

B. Formulation 158

1. Système à base de styrène 158
1.1 Viscosité du système 158
1.2 Densité du système 159
1.3 Polymérisation 160

2. Système à base d'acrylates 160

3. Conclusion et perspectives 164

II. Carbonisation des supports poreux.....165

A. Etat de l'art.....165

B. Matériau de base.....167

1. polyHIPE poly(divinylbenzène) (DVB-PHP).....167
2. polyHIPE styrène/hexanedioldiméthacrylate 8:2 avec porogène (chlorobenzène).....168

C. Première méthode : le résorcinol-formaldéhyde.....169

1. Influence du solvant.....170
2. Influence de la concentration en RF.....171

D. Deuxième méthode : les sels.....174

1. Influence du solvant.....175
2. Influence de la concentration en sel.....176

E. Carbonisation du matériau hybride.....177

F. Conclusion.....179

Partie expérimentale 180

Conclusion générale 188

INTRODUCTION

La catalyse est un procédé chimique employé depuis très longtemps, même si sa découverte n'a été faite qu'au 19ème siècle par le danois Jöns Jakob Berzélius. Il s'agit d'une action par laquelle une substance accélère une réaction chimique, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. Malgré son ancienneté, la catalyse est toujours restée l'une des disciplines de la chimie les plus étudiées, et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle intervient dans toutes sortes de domaines : chimie organique, biologie, chimie du solide, etc… Ensuite, l'intérêt industriel est énorme, notamment en pétrochimie. De plus, les mécanismes mis en jeu peuvent être très complexes. L'un des thèmes les plus porteurs actuellement concerne la récupération et le recyclage des catalyseurs. De nombreuses voies ont été proposées. Parmi celles-ci, on peut citer la catalyse biphasique, la catalyse supportée ou l'utilisation de composés fluorés. Parmi ces possibilités, la catalyse sur support, bien qu'existant depuis plusieurs décennies, reste une voie très étudiée. C'est ce domaine que nous allons chercher à exploiter.

Depuis une décennie, un grand engouement a lieu au sujet des nanoparticules métalliques. La réduction de taille à des dimensions proches de l'atome met à jour de nouvelles propriétés, dues à un effet quantique de taille (application en optique ou en électronique par exemple), ou à l'augmentation de la surface (catalyse). Ces particules sont instables, et donc très réactives, à l'image du palladium, qui peut catalyser un grand nombre de réactions (hydrogénation, réaction de couplage carbone-carbone, …). La contrepartie est une synthèse complexe, qui fait intervenir de nombreux paramètres, et donne souvent des résultats peu reproductibles. Du fait de leur réactivité, les nanoparticules sont également très sensibles à l'oxydation et à l'agrégation, deux phénomènes qui peuvent diminuer les capacités catalytiques. Les nanoparticules, de par leur taille, sont également peu faciles à manipuler. L'une des solutions possibles consiste à synthétiser les nanoparticules sur un support. De nombreux supports ont été proposés dans la littérature, mais aucun n'a pu résoudre tous les inconvénients. Ceci peut provenir de la difficulté d'utilisation ou de récupération (polymères solubles), de l'activité très inférieure à celle des nanoparticules en solution (Pd/C, Pd supporté sur polymère), ou de la mauvaise recyclabilité du catalyseur.

Un support polymère insoluble original appelé le polyHIPE a été récemment développé au laboratoire. Sa structure est de type cellulaire interconnectée, avec une porosité de l'ordre du micron. Cette macroporosité devrait permettre une meilleure diffusion des réactifs jusqu'aux sites catalytiques, ce qui conduirait à une activité supérieure à celle des supports insolubles couramment utilisés, tout en conservant l'avantage d'une manipulation et d'une récupération aisées.

Les études sur la préparation de palladium supporté peuvent être séparées en deux parties. Une partie des travaux s'intéresse essentiellement à la synthèse du matériau. Le but est alors de contrôler le mieux possible la morphologie (taille, dispersion) des nanoparticules sur le support. En revanche, il n'y a généralement pas d'application. L'autre partie des travaux poursuit le but inverse, avec une partie synthèse du matériau très succincte, mais une étude détaillée des propriétés catalytiques du support et de l'influence des conditions de la réaction. L'approche envisagée combine ces deux parties. La synthèse d'une large gamme de catalyseurs préparés dans des conditions différentes a été réalisée. Leurs propriétés catalytiques ont ensuite été étudiées dans une réaction test, afin de définir le meilleur support et d'obtenir des informations sur le mécanisme réactionnel de façon indirecte par la comparaison des catalyseurs.

Dans le premier chapitre de ce travail, les bases nécessaires à la compréhension du sujet seront présentées. Les différents supports existants seront rapidement discutés afin de converger vers le support choisi, qui fera l'objet d'une étude bibliographique un peu plus poussée, tant pour la synthèse du matériau que pour les applications potentielles présentes dans la littérature. Nous présenterons également la synthèse et la stabilisation de nanoparticules inorganiques. Enfin, nous parlerons des capacités du palladium en catalyse, en s'attardant sur la réaction que nous avons choisi d'utiliser : le couplage carbone-carbone de type Suzuki-Miyaura. L'influence des paramètres de la réaction sur le taux de conversion et le mécanisme supposé de la réaction proposé dans la littérature seront notamment expliqués.

Dans le chapitre II, nous décrirons en détail la synthèse du support utilisé. Nous proposerons une méthode simple pour contrôler la nucléation hétérogène et croissance de nanoparticules de palladium sur ce support. Le test de ce matériau en catalyse permettra de voir les possibilités, mais aussi les limites de ce matériau, notamment lorsque l'on travaille à des températures élevées.

Dans le chapitre III, nous nous sommes attachés à fonctionnaliser le support afin de mieux stabiliser les nanoparticules de palladium sur le support. Toute une gamme de supports sera ainsi testée avec différents ligands stabilisateurs et différentes conditions de synthèses

dans le but de trouver un catalyseur actif pour la réaction de couplage carbone-carbone de type Suzuki-Miyaura entre le iodobenzène et l'acide phénylboronique. Un moyen très simple sera proposé afin de modifier l'activité du catalyseur grâce à l'utilisation d'additifs durant la synthèse qui vont modifier la chimie de surface des particules. Des tests de recyclage du catalyseur seront mis en place afin de vérifier la réutilisation de ce dernier, qui est l'un des avantages espérés d'un catalyseur supporté.

Le chapitre IV abordera un autre type de mise en forme du polyHIPE en vue de faciliter son utilisation et augmenter ses caractéristiques, notamment sa résistance mécanique. Nous présenterons ainsi la préparation de billes de polyHIPE.

Enfin, nous conclurons en rappelant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude et en proposant quelques perspectives sur la poursuite de ce travail et ses applications potentielles.

Généralités

La thématique abordée par le biais de ce travail de thèse étant pluridisciplinaire, il est nécessaire de présenter ici les connaissances de base permettant de mieux appréhender le sujet. Tout d'abord, on spécifiera ce qu'est un matériau hybride, puis quelques exemples seront donnés parmi les plus connus, avant de s'attarder sur les types de matériaux les plus proches de notre système.

Ayant choisi notre système, dans lequel une fonctionnalité inorganique est portée par un support organique, il nous reste à le détailler. Pour le support, nous étudierons les différents types de supports disponibles (essentiellement les supports poreux), qu'ils soient organiques ou inorganiques, afin de les comparer aux matrices avec lesquelles nous avons choisi de travailler, les matrices de PolyHIPEs. Nous consacrerons un peu de temps pour comprendre la synthèse de ce matériau (avec un détour indispensable sur la préparation et la stabilisation des émulsions), mais également pour appréhender ses applications actuelles ou potentielles.

Concernant la synthèse de nanoparticules, nous allons procéder à un état de l'art sur cette science particulièrement florissante. En effet, la réduction de la taille entraîne l'apparition de certaines propriétés (spécialement avec les particules inorganiques), dues à un effet quantique de taille, particulièrement étudiées à l'heure actuelle. Nous ferons donc un point sur la synthèse de ces nanoparticules, leur mécanisme de formation (qui est encore mal compris), et leurs propriétés, avec un soin tout particulier sur la préparation de nanoparticules supportées.

L'application la plus exploitée de ce type de matériau, celle que nous avons choisie, est la catalyse. Il est donc nécessaire de faire un point sur ce qui a été réalisé dans ce domaine, le type de réaction possible et la comparaison de certaines études qui ont été faites sur le type de réaction choisi, à savoir les réactions de couplage de type 'Suzuki'.

I. Définition d'un Matériau hybride

Dans le sens le plus large, il s'agit d'un matériau constitué de deux éléments de nature ou de structure différente. On pourrait donc y inclure par exemple un composite carbone-carbone. Dans notre cas, il s'agit de matériaux hybrides organiques-inorganiques, c'est-à-dire d'objets qui contiennent une partie organique et une partie inorganique. Pour une définition plus précise de la famille des hybrides organiques-inorganiques, il faut associer à cette notion de nature des entités de base un paramètre de « taille » des domaines organiques et inorganiques. Par exemple, les matériaux connus sous le nom de composites organiques-inorganiques ne sont pas des hybrides car les domaines de chacune des deux parts sont trop étendus ou pas assez interpénétrés. De même, les composés organiques ou inorganiques de la chimie de coordination ne sont pas des hybrides au sens propre du terme, car, la division organique-inorganique se fait au niveau moléculaire et on ne peut plus parler de « domaine » ou de réseau. La classe des hybrides organique-inorganique constitue donc l'association de tous les composés compris entre les deux catégories décrites précédemment. De ce fait, on peut trouver à l'intérieur de ce domaine une quantité impressionnante de matériaux différents. Ils peuvent se différencier, par exemple, par la proportion d'organique et d'inorganique, par leur niveau d'organisation ou de structuration et bien évidemment de ce qui en découle, c'est à dire l'application visée.

Pourquoi les scientifiques se sont intéressés à ce type de matériau? Tout simplement parce qu'ils offrent de fantastiques perspectives. On peut ainsi espérer, en couplant organique et inorganique, obtenir une exaltation de certaines propriétés, voire une émergence de nouvelles propriétés. Un exemple intéressant est celui des propriétés mécaniques : les matériaux inorganiques sont le plus généralement des matériaux durs et résistants, alors que les composantes organiques peuvent présenter plus d'élasticité mais ont un module d'Young bien inférieur. Un matériau hybride pourrait donc en principe combiner ces différentes caractéristiques. Par ailleurs, on se dirige vers des matériaux de plus en plus complexes, de plus en plus organisés, et on peut exploiter les capacités de mise en œuvre (polymères) ou d'auto-assemblage (tensioactifs) de l'organique pour mettre en forme la partie inorganique. On ne peut bien entendu pas détailler ici toutes les possibilités mais on peut cependant décrire quelques exemples remarquables.

Dans notre cas, nous voulons exploiter les propriétés catalytiques de nanoparticules métalliques pour les utiliser en catalyse supportée. La fonctionnalité sera ici apportée par la

partie inorganique, tandis que l'organique servira de support (même si nous verrons qu'il peut également jouer dans certains cas un rôle fonctionnel). Avant de choisir un support, nous nous sommes renseignés sur ceux existants, et nous présentons ici un comparatif, notamment en ce qui concerne les matrices organiques et inorganiques. Ceci nous permettra de converger vers un certain type de support. Dans le cas d'un support solide, les deux étapes sont tout d'abord la préparation du support, puis 'l'accrochage' des particules inorganiques sur la matrice.

II. Matrice

A. Types de support

Les supports organiques et inorganiques représentent les deux grands types de matériaux utilisés.

1. Les supports inorganiques

Le principal avantage des matrices inorganiques est leur grande stabilité thermique et mécanique, qui permet une utilisation efficace et prolongée à haute température, par exemple pour le traitement des gaz d'échappement. Une autre particularité est la présence naturelle de sites actifs, qui peuvent être acides, basiques, cationiques ou anioniques. Ces supports peuvent donc être utilisés tel quels pour la catalyse.[1,2] Cependant, cela peut devenir un inconvénient lorsque ces sites ne sont pas désirés, soit pour des raisons de compatibilité avec des solvants organiques, soit parce qu'ils génèrent des réactions parasites. D'autres limitations sont liées à la préparation :

- la synthèse de supports fonctionnels est délicate,
- la mise en forme est également délicate, avec une préparation généralement réalisée sous forme de poudre.

Parmi les supports potentiellement intéressants, on peut citer[3] :

- les solides amorphes, tels que la silice ou l'alumine, voire le charbon actif, qui sera détaillé plus tard,

[1] P.E. garrou, B.C. Gates dans: *Synthesis and separations using functional polymers*, chap. 3, D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1998)
[2] A. Guyot, M. Bartholin, *Prog. Polym. Sci.*, **8**, 277, 1982.
[3] K. Smith dans: *Solid supports and catalysts in organic synthesis*, Ellis Horwood (Ed.) (1992)

- Les zéolithes, qui possèdent un réseau de tunnels et de cages de tailles régulières (fig. 1). Ce sont des aluminosilicates microporeux de grande surface spécifique et de grande réactivité.

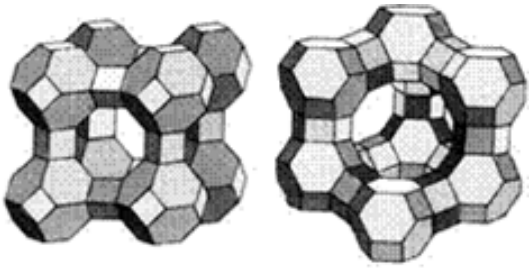


Figure 1: *Représentation schématique d'une structure zéolithe : a) Faujasite,b) VPI-5*

De façon générale, la taille des pores est faible (~ nm), ce qui nécessite généralement l'application de fortes pressions pour faire circuler le mélange réactionnel à travers ces structures ouvertes.

Des méthodes sont également développées pour contrôler la porosité, notamment sur des supports de silice. Si ces méthodes sont efficaces, elles restent encore relativement difficiles à maîtriser.

Malgré ces inconvénients, les supports inorganiques représentent la très large majorité des matériaux utilisés lors des synthèses industrielles à grande échelle, principalement à cause de leur tenue en température et de leur faible coût. Il y a toutefois des exemples de supports organiques dans des applications industrielles, et qui font actuellement l'objet de nombreuses recherches : les polymères organiques.

2. Les supports polymères organiques

Les polymères organiques sont obtenus par polymérisation d'un ou plusieurs monomère(s) organique(s). Comparativement aux supports inorganiques, leur application se limite à des applications dîtes « basse température » (~ 200 °C) et leur tenue mécanique est largement plus faible. En revanche, on peut facilement adapter le support à n'importe quel solvant organique, la chimie de surface est facilement maîtrisée et la fonctionnalisation est relativement aisée. De plus, la mise en forme est plus facile, même si l'obtention de micropores est beaucoup moins évidente.

Même s'ils sont moins répandus, on peut tout de même trouver quelques applications industrielles[4], avec par exemple :

- Les résines échangeuses d'ions,
- La catalyse hétérogène et les réactifs supportés,
- La chromatographie,
- La synthèse en phase solide.

Parmi ces types de supports, si on peut utiliser des polymères solubles, nous nous sommes plutôt intéressés aux supports dits insolubles. Comme leur nom l'indique, ce sont des polymères insolubles, quel que soit le solvant, et réticulés. Le système forme un réseau tridimensionnel. En pratique, ce type de système est réalisé grâce à la présence de monomères plurifonctionnels qui créent des branchements. L'exemple le plus connu est la réticulation du polystyrène par l'ajout de monomères divinylbenzène, qui présentent deux fonctions vinyl polymérisables.

Dans l'application visée, à savoir la catalyse et la chimie supportée, une grande surface de réaction est nécessaire, d'où la préparation de polymère poreux de façon à augmenter la surface spécifique.

B. Supports poreux

1. Nomenclature

Selon la nomenclature IUPAC, on classe les structures poreuses en trois catégories selon la taille des pores :

- Les 'microporeux' pour des tailles inférieures à 2 nm, l'exemple le plus connu étant celui des zéolithes,
- Les 'mésoporeux'[5] pour des tailles comprises entre 2 et 50 nm. Beaucoup de travaux se sont intéressés à la préparation de matériaux mésoporeux et de multiples techniques ont été mises au point pour obtenir cette gamme, avec notamment beaucoup de

[4] D.C. Sherrington, *Brit. Polym. J.*, **16**, 164, 1984.
[5] J. Kiefer, J.L. Hedrick, J.G. Hilborn, *Adv. Polym. Sci.*, 135, 1999.

techniques de moulage ('templating' par des tensioactifs, polymères, colloïdes), ou l'utilisation de porogène[6].

Parmi cette classe de matériaux, il existe un autre type de supports polymères : les gels. Ce sont des matériaux qui ne sont pas poreux à l'état sec et dont la porosité est provoquée par le gonflement du support par un 'bon solvant'. Ce sont des polymères en général très faiblement réticulés dans lesquels le solvant peut solvater les chaînes et remplir l'espace entre les chaînes pour faciliter l'accessibilité des réactifs en solution. La porosité créée se situe généralement dans la gamme du 'mésoporeux'. On peut également noter que l'on est limité dans le choix du solvant utilisé, celui-ci devant être un bon solvant du polymère constituant le support,

- Les 'macroporeux' lorsque la taille des pores dépasse 50 nm. Les matériaux de cette gamme sont généralement obtenus par un procédé dit de 'templating' (que l'on peut traduire par 'moulage') ou par séparation de phase.

Bien entendu, un matériau peut présenter plusieurs types de porosité, ce sont les matériaux à porosité hiérarchisée.

2. Les polymères organiques macroporeux

On peut distinguer trois méthodes d'obtention de structure poreuse permanente :

- Utilisation d'un porogène lors de la polymérisation et qui laisse place à des pores après son élimination : c'est la méthode dite de séparation de phase,
- Polymérisation induisant un dégagement gazeux. Le gaz formé crée en s'échappant une porosité : c'est la méthode dite d'expansion d'un gaz,
- La polymérisation d'un agent structurant ou « template ». Il s'agit de polymériser la réplique d'une structure, la porosité se formant lors de la destruction du moule.

[6] A. Guyot dans: *Synthesis and separations using functional polymers*, chap. 1, D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1988)

2.1. Procédé de séparation de phase

Le procédé de séparation de phase consiste à utiliser un porogène, c'est-à-dire une espèce chimique non polymérisable, miscible au mélange de monomères (fig. 2). Pour la fabrication d'un polystyrène poreux, par exemple, on peut utiliser le cyclohexane ou le toluène, car ils ne polymérisent pas et sont miscibles au styrène. Dans ce cas, la taille des pores peut varier entre 1 et 100 nm, suivant la compatibilité entre le monomère et le porogène, et donc suivant la vitesse de séparation. Ce procédé est schématisé sur la figure suivante :

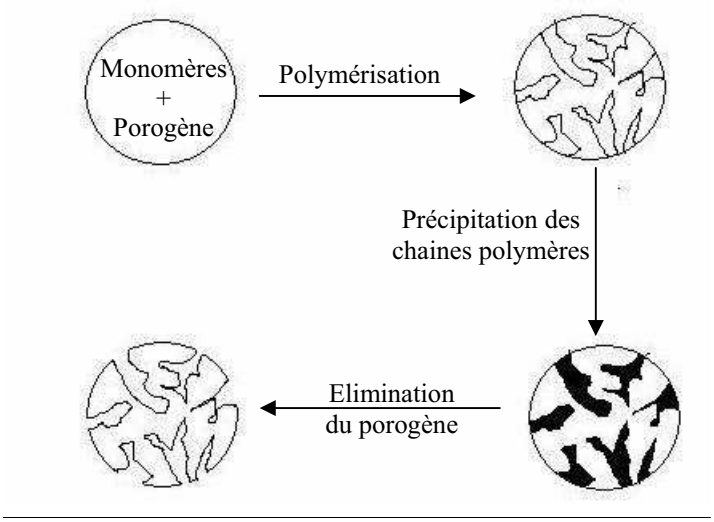


Figure 2: *Schéma montrant la formation de pores par l'action d'un porogène.*

2.2. Porosité obtenue par expansion d'un gaz

Un polymère macroporeux peut être produit par l'expansion d'un gaz dans un polymère visqueux qui est par la suite durci par refroidissement ou polymérisation *a posteriori*. Ce gaz peut être généré par la réaction de polymérisation elle-même ou par la décomposition ou la vaporisation d'un additif. On obtient un matériau cellulaire dans lequel les cellules peuvent être connectées les unes aux autres (éponge, mousse souple) ou fermées, les cellules étant alors entourées de polymères (mousses rigides). La taille des cellules est difficilement contrôlable et irrégulière.

Il existe deux types d'additifs générateurs de mousse : les agents chimiques et physiques. Les agents chimiques sont des composés qui délivrent du gaz à la suite d'une réaction chimique entre plusieurs composés ou par décomposition thermique. Les agents physiques sont des substances qui peuvent passer d'un état liquide à un état gazeux soit par réduction de pression, soit par augmentation de température. L'augmentation de température

peut être induite par une source externe ou bien par une réaction exothermique. Une famille importante d'agent physique est la famille des chorofluorocarbones. Aujourd'hui, ils sont reconnus comme nuisibles à la couche d'ozone de la stratosphère et leur utilisation a été limitée. L'industrie des mousses a donc dû avoir recours à d'autres agents de moussage respectant l'environnement et économiquement viables, comme c'est le cas pour le dioxyde de carbone, l'azote ou tout simplement l'air. Par exemple, les mousses de polyuréthane, utilisées dans l'industrie automobile pour la confection des sièges, sont produites par le CO_2 provenant de la réaction secondaire de l'isocyanate avec l'eau.

2.3. Polymérisation par 'template'

Cette méthode est sans conteste celle qui a suscitée le plus grand intérêt ces dernières années. Le principe est de faire une réplique d'une structure existante. L'énorme avantage de cette technique est de donner accès à une très grande diversité de structures et de permettre dans certains cas un contrôle beaucoup plus fin de la structure du matériau final. Dans ce but, de nombreux groupes se sont tournés vers l'utilisation de particules colloïdales, car cela permet de contrôler à la fois la taille caractéristique de la porosité (obtention de mésoporeux calibrés) et la chimie de surface. Notamment, la préparation de structure en opale inverse pour une application comme cristaux photoniques a donné naissance à des matériaux macroporeux, interconnectés et de taille de pore calibrée en se servant de particules inorganiques (généralement silice) ou organiques (latex) compactées comme « template », et donc en faisant le « négatif » de cette structure (fig. 3).

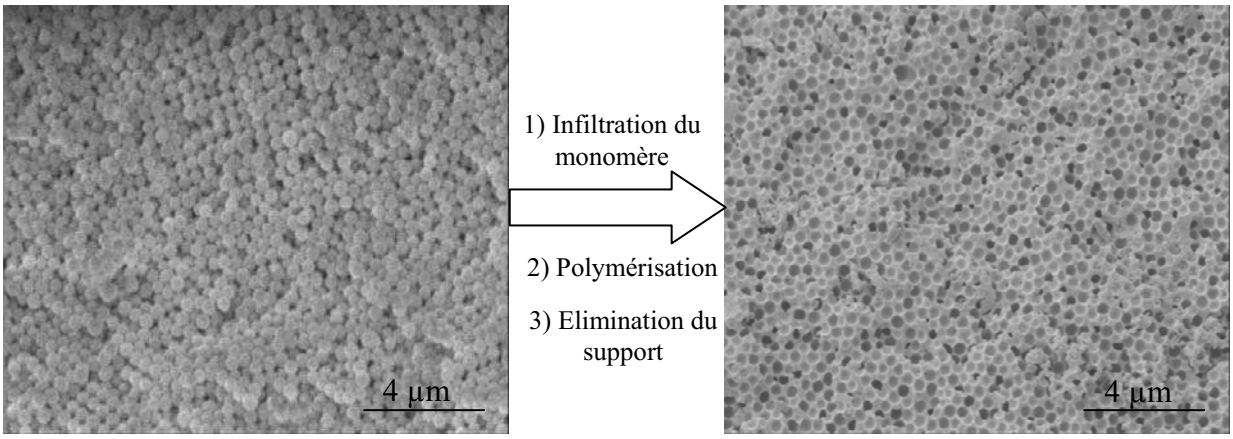


Figure 3 : *Préparation d'un matériau poreux (photo de droite) par moulage d'un assemblage de billes de silice (photo de gauche)*

On peut aussi utiliser une structure liquide comme 'template' (émulsions concentrées, mousses). L'avantage de cette méthode est la large gamme de tailles disponible (notamment pour les tailles supérieures à 1 μm) et le fait que la formulation des émulsions soit maintenant relativement bien maîtrisée. Ainsi, au début des années 80, la société Unilever a proposé la polymérisation de la phase continue d'une émulsion pour obtenir un matériau cellulaire, macroporeux, interconnecté. Il nous a semblé bien adapté pour une utilisation en chimie supportée, avec comme nous le verrons, des tailles de cellules et de connections entre les cellules élevées qui facilitent la diffusion des réactifs.

C. PolyHIPE[7]

Au début des années 80, les chercheurs de Unilever ont breveté l'obtention d'un matériau obtenu par polymérisation d'une émulsion concentrée. De nombreux travaux ont pris la suite du travail initial pour apporter une meilleure compréhension ou de nouvelles applications. Ce matériau a également profité des applications apportées par les émulsions concentrées. Pour contrôler le matériau, il est nécessaire de contrôler la formulation de l'émulsion initiale. Les bases de la stabilisation des émulsions sont rappelées ci après.

1. Emulsion

Une émulsion est une dispersion de gouttes liquides dans un autre liquide immiscible[8]. En général, l'un des liquides est une solution aqueuse et l'autre est un liquide organique insoluble dans l'eau, appelé huile. De cette façon, on peut définir une émulsion dite 'directe', si l'huile est la phase dispersée sous forme de gouttes, et une émulsion 'inverse' dans le cas contraire. La phase dispersante est appelée phase externe ou continue. L'un des paramètres cruciaux pour le système est la fraction volumique en phase interne de l'émulsion, que l'on note en principe Φ.

Il s'agit d'un système métastable, c'est-à-dire qu'il n'est pas stable d'un point de vue thermodynamique[9]. L'état stable serait la séparation complète des deux phases pour minimiser la surface de contact (et donc l'énergie de surface). De ce fait, il faut fournir de

[7] D. Barby, Z. Haq, *Eur. Pat.* 0,060,138 (Unilever, 1982)
[8] K. Shinoda, S. Friberg dans: *Emulsions and Solubilisation*, Wiley & Sons, New York (1986)
[9] R.J. Hunter dans: *Foundations of colloïd science*, Oxford: Clarendon press (1991)

l'énergie pour créer une surface de contact entre les deux liquides[10]. Il peut s'agir d'une agitation vigoureuse à la main, pour disperser (cisailler) le système et générer de petites gouttes ou bien de techniques plus sophistiquées utilisant un homogénéisateur, un moulin colloïdal, ou même des ultrasons. Les gouttes obtenues ont typiquement des tailles comprises entre quelques centaines de nanomètres et quelques centaines de microns. Dans le cas d'un système binaire simple (eau-huile), dès la fin de l'agitation, le système revient spontanément à son état d'équilibre afin de minimiser l'énergie de surface et les deux phases sont macroscopiquement séparées. Le moyen de conserver cette structure est justement de minimiser cette énergie de surface en rajoutant un agent tensioactif[11].

Un tensioactif est une molécule qu'on appelle amphiphile, c'est-à-dire possédant une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Grâce à cette structure, l'espèce s'adsorbe spontanément à l'interface entre les deux liquides, minimisant ainsi la tension de surface (fig. 4). Si le tensioactif est bien choisi, on obtiendra un système métastable ('cinétiquement stable') qui pourra, dans certains cas, être conservé en l'état pendant plusieurs années.

La partie hydrophile de la plupart des agents tensioactifs est ionique, étant donnée la grande affinité des groupements ioniques avec l'eau. Les tensioactifs ioniques sont classés en trois catégories : anioniques, cationiques et zwitterioniques, selon la charge de la tête polaire. De plus, il existe des tensioactifs à tête polaire non ionique présentant un fort caractère hydrophile. Dans la plupart des cas, la partie hydrophobe est une longue chaîne carbonée, mais peut également être une chaîne fluorocarbonée ou siloxanée.

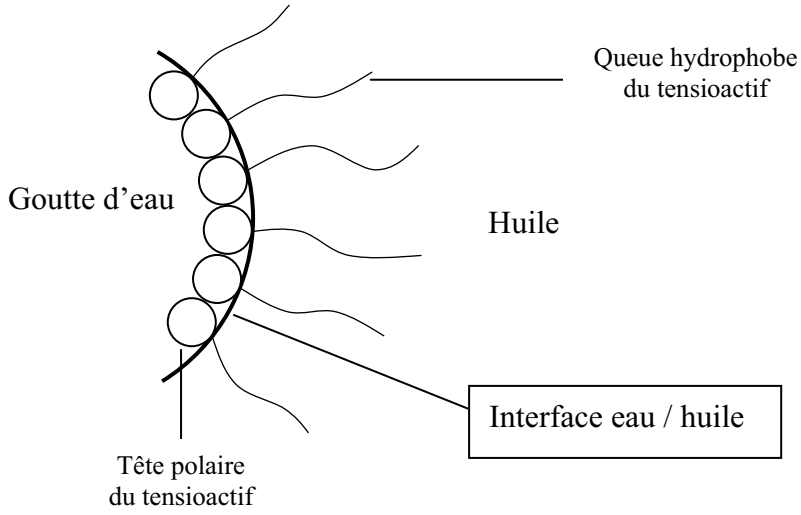


Figure 4 : *schéma de la stabilisation d'une interface par un tensioactif.*

[10] E.S.R. Gopal dans: *Principles of emulsion formation, emulsion science*, P. Sherman (Ed.), Academic Press, London (1968)
[11] D.J. Shaw dans: *Introduction to colloïd and surface chemistry*, 4th ed., Butterworth-Heinemann Ltd., Oxford, chap. 10 (1992)

Certains polymères particuliers présentent des propriétés tensioactives et peuvent donc être utilisés pour stabiliser une émulsion. Des copolymères à blocs, constitués de blocs hydrophiles et hydrophobes, sont commercialement disponibles en tant que tensioactifs[12]. Les blocs hydrophiles sont solubles dans l'eau alors que ceux hydrophobes sont solubles dans la phase organique, d'où une activité interfaciale. C'est le cas des copolymères triblocs PEO-PPO-PEO où PEO est le poly(oxyde d'éthylène) et PPO, le poly(oxyde de propylène).

Une donnée importante pour un tensio-actif est son nombre HLB qui représente la Balance Hydrophile-Lipophile. Il permet (grossièrement) de prévoir son comportement en comparant les fractions massiques des groupes hydrophiles et hydrophobes (tableau 1). Ainsi, les molécules les plus hydrophobes (de bas HLB) vont plutôt former des émulsions inverses (eau dans l'huile) alors que les molécules solubles dans l'eau (de haut HLB) vont stabiliser des émulsions directes (huile dans eau). Le HLB peut se calculer grâce à des tables où l'on trouve la contribution apportée par tel ou tel groupement. Ce système a été proposé par Griffin en 1949[13] et il est toujours utilisé depuis, même si sa grande faiblesse est de ne pas tenir compte de la température. Notamment, un phénomène que l'on trouve avec des tensioactif non-ioniques est une grande variation de la solubilité dans l'eau ou dans une huile avec la température. Au-delà d'une température que l'on nomme température PIT ou température d'inversion de phase[14], le système passera d'une émulsion directe à inverse.

Numéro HLB	Dispersion dans l'eau	Application
1-3	Nulle	-
3-6	Faible	Emulsion inverse w/o
6-8	Consistance laiteuse	Agent de mouillage
8-10	Dispersion stable, laiteuse	Emulsion directe o/w
10-13	Solution translucide à claire	Emulsion directe o/w
> 13	Solution claire	Agent de solubilisation

Tableau 1: *Corrélation entre la valeur HLB et les propriétés d'un tensioactif*

Bien entendu, la durée de vie d'une émulsion n'est pas infinie et elle tend à se séparer en deux phases par des mécanismes désormais bien identifiés. La coalescence est un

[12] S. Marti, J. Nervo, J. Periard, G. Riess, *Coll. Polym. Sci.*, **253**, 220, 1975.
[13] W.C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **1**, 311, 1949.
[14] B. Bergenstand, P.M. Claesson dans: *Food emulsions*, 2th ed., K.Larsson, S.E. Friberg (Eds.), Marcel Dekker, New York (1990)

processus pendant lequel deux gouttes fusionnent.[15,16] Il y a rupture du film liquide entre les gouttes et donc, petit à petit, diminution de la surface totale de l'interface. L'autre mécanisme de retour à l'équilibre est le mûrissement d'Ostwald, au cours duquel les petites gouttes vont se vider au profit des plus grosses.[17,18]

L'étude des émulsions constitue aujourd'hui un domaine extrêmement dynamique, dont les applications sont innombrables, que ce soit dans l'agro-alimentaire, les cosmétiques, ou autres.

2. Emulsion concentrée (HIPE)[19]

Lissant[20] a défini les émulsions à phase interne hautement concentrée, ou HIPEs, comme étant des émulsions contenant un volume de phase interne supérieur à 70% du volume total. Une définition plus précise situe cette limite à 74% pour une émulsion de taille de gouttes uniforme. Ce chiffre correspond au volume maximal occupé par des gouttes sphériques uniformes et rangées de telle sorte qu'elles ne subissent pas de déformation. Au-delà de 74%, les gouttes sont comprimées les unes contre les autres. Dans le cas d'une émulsion polydisperse (dans laquelle la distribution de taille des gouttes est large), la limite est inférieure à 74%.

La formation de HIPEs inverses nécessite bien sûr la présence de deux liquides non miscibles dont l'eau ou une solution aqueuse représente la phase dispersée. L'incorporation de cette phase dans la phase organique contenant l'agent tensioactif doit se faire au goutte-à-goutte sous agitation mécanique. La nature de la phase organique, l'huile, peut être très variée bien que les HIPEs les plus stables soient produits avec les huiles les plus hydrophobes. Mais c'est surtout l'agent tensioactif qui joue un grand rôle dans la formation et la stabilité de l'émulsion. Au-dessus d'une certaine quantité de volume de phase interne, une émulsion tend à s'inverser, c'est-à-dire qu'une émulsion directe devient inverse, et vice-versa. Ce phénomène peut être évité par un choix judicieux du tensioactif. En effet, si ce dernier est presque complètement insoluble dans la phase dispersée, l'émulsion ne pourra pas s'inverser.

---

[15] J.A. Kitchener, P.R. Musselwhite dans: *The theory of stability of emulsions, emulsion science*, P. Sherman (Ed.), Academic Press, London (1968)
[16] A. Vrij, *Pure & Applied Chem.*, **48**, 471, 1976.
[17] I.M. Lifshitz, *Sov. Phys.*, **2**, 73, 1956.
[18] C. Wagner, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **65**, 581, 1961.
[19] H. Kunieda, Y. Fukui, H. Uchiyama, C. Solans, *Langmuir*, **12**, 2136, 1996.
[20] K.J. Lissant, K.G. Maylan, *J. Coll. Interf. Sci.*, **42**, 201, 1973.

Considérons une huile judicieusement choisie. Si l'on introduit de l'eau et un agent tensioactif adéquat sous agitation, une émulsion inverse diluée est produite avec de petites gouttes d'eau dispersées au sein de la phase organique. Cette émulsion possède, à ce niveau d'incorporation, la consistance du lait. Si on introduit une plus grande quantité d'eau l'émulsion devient concentrée, s'épaissit et le mélange devient plus visqueux. A haute fraction volumique, les gouttes sont comprimées les unes contre les autres et la structure de l'émulsion s'apparente alors à celle d'une mousse, avec de fines épaisseurs de phase externe entourant et séparant les gouttes. La consistance du mélange est comparable à celle d'une pâte.

- Nature de l'agent tensioactif

Le choix du tensioactif est bien évidemment crucial pour la stabilité de l'émulsion. Il déterminera la stabilité de l'émulsion, puis la quantité de phase interne incorporable, la durée de vie de l'émulsion, etc… On choisira donc le tensioactif en partie en se basant sur son numéro HLB. Cependant, la nature chimique du groupement polaire influence également la faisabilité de l'émulsion, et une part de formulation est nécessaire à ce stade. On peut également noter qu'un mélange de tensioactifs peut parfois apporter une plus grande stabilité.[21]

- Proportion et nature de la phase externe

L'émulsion se fera plus facilement lorsque les deux phases constituant l'émulsion sont le moins miscibles possible[22]. Par ailleurs, une trop grande viscosité empêchera un mélange efficace du système. De ces deux paramètres, si le tensioactif a été judicieusement choisi, va dépendre la quantité de phase interne incorporable. Dans certain cas, on peut ainsi arriver à une fraction volumique en phase interne de plus de 99%.

- Température

L'expérience montre qu'une augmentation de la température peut diminuer la stabilité de l'émulsion. Cette déstabilisation a pour origine plusieurs phénomènes tels que :

- une variation de la solubilité des tensioactifs ou des molécules contenus dans les deux phases en présence,
- une éventuelle augmentation de la cinétique du processus de coalescence.

[21] T. Engels, T. Förster, W. von Rybinski, *Coll. and Surf. A: Physic. And Eng. Aspects*, **99**, 141, 1995.
[22] H.H. Chen, E. Ruchenstein, *J. Coll. Interf. Sci.*, **138**, 473, 1990.

- Sels

Les émulsions inverses hautement concentrées sont en général stabilisées par l'addition de sels.[23,24] Il a en effet été montré que les molécules d'agent tensioactif s'ordonnent plus facilement à l'interface eau/huile lorsque la concentration en sel augmente. Le sel empêche la solvatation des têtes polaires du tensioactif, permettant ainsi un meilleur ancrage à l'interface et une plus grande résistance à la coalescence.[25,26]

- Méthodes : PIT, pickering

La voie la plus classique d'obtention d'une émulsion concentrée est d'ajouter graduellement la phase dispersée dans la phase continue en présence de tensioactifs. On peut toutefois noter d'autres approches :

- La méthode de la température d'inversion de phase ou méthode PIT[27] : elle exploite le fait que certains tensioactifs non ioniques peuvent passer d'un caractère hydrophobe à hydrophile à partir d'une certaine température[28]. Par exemple, une émulsion directe diluée est préparée à température ambiante, puis on la chauffe brutalement en agitant et l'on obtient une émulsion inverse concentrée.[29]

- l'émulsion peut être également stabilisée par des particules solides. Ces émulsions dites 'de Pickering' ont été découvertes au début du siècle[30], mais sont toujours étudiées par plusieurs groupes.[31] Suivant la chimie de surface, les particules (le plus souvent des billes de silice ou des latex) vont venir se placer à l'interface et former une émulsion directe (avec des particules plutôt hydrophiles) ou inverse (avec des particules plutôt hydrophobes). Cette méthode n'a pas encore été exploitée, à notre connaissance, pour la préparation de polyHIPE.

---

[23] C. Solans, R. Pons, S. Zhu, H.T. Davis, D.F. Evans, K. Nakamura, H. Kunieda, *Langmuir*, **9**, 1479, 1993.
[24] J. Kizling, B. Kronberg, *Coll. Surf.*, **50**, 131, 1990.
[25] M.P. Aronso, M.F. Petko, *J. Coll. Interf. Sci.*, **159**, 134, 1993.
[26] S. Ganguly, V. Krishna Mohan, V.C. Jyothi Bhasu, E. Mathews, K.S. Adiseshaiah, A.S. Kumar, *Coll. Surf.*, **65**, 243, 1992.
[27] K. Shinoda, S. Friberg dans: *Emulsions and Solubilizations*, Wiley, New-York, 1986.
[28] K. Shinoda, H. Saito, *J. Colloïd Interf. Sci.*, **30**, 259, 1969.
[29] J. Esquena, GSR. Ravi Sankar, C. Solans, *Langmuir*, **19**, 2983, 2003.
[30] S.U. Pickering, *J. Chem. Soc.*, **91**, 2001, 1907.
[31] B.R. Midmore, *J. Colloïd Interf. Sci.*, **213**, 352, 1999, B.P. Binks, *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **7**, 21, 2002; S. Arditty, C.P. Whitby, B.P. Binks, V. Schmidt, F. Leal-Calderon, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter*, **11**, 273, 2003.

3. PolyHIPE[32]

Le polyHIPE est le matériau obtenu par la polymérisation de l'émulsion concentrée. Il s'agit donc d'un « template » de l'émulsion, c'est-à-dire d'une réplique de la structure de l'émulsion. On fige la phase continue de l'émulsion et la phase interne est évacuée, ce qui produit des pores de la forme des gouttes d'émulsion. On obtient ainsi un matériau poreux monolithique. Dans ce cas, la réplique n'est pas parfaite et, à cause de la contraction du polymère pendant la polymérisation, il se crée des connexions entre les cellules qui rendent le matériau perméable (fig. 5).

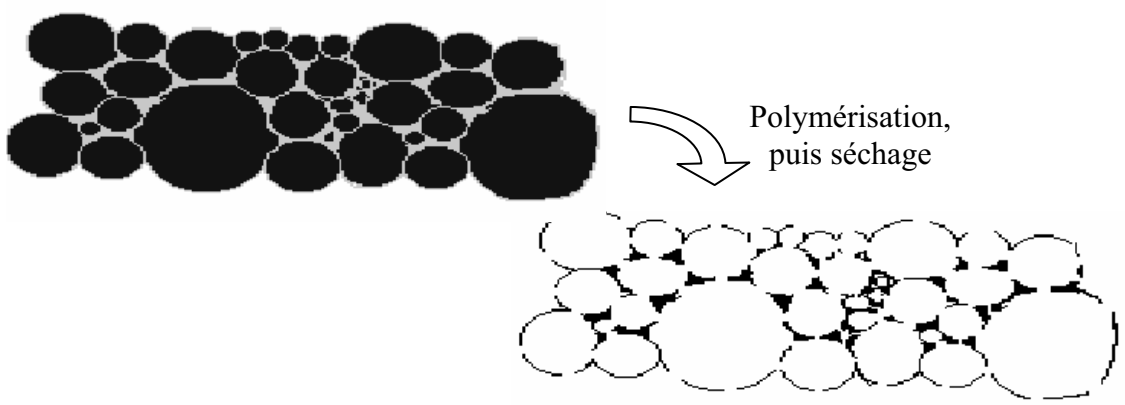


Figure 5 : *Préparation d'un polyHIPE*

Le pré requis pour former le support est bien entendu d'obtenir auparavant une émulsion stable, et c'est également ce qui limite le type de monomères utilisables. Bien entendu, les caractéristiques du matériau final sont déterminées par la structure de l'émulsion et les conditions de la polymérisation. Plusieurs études ont été effectuées dans le but de maîtriser la morphologie des polyHIPEs. Ces études ont principalement porté sur le système styrène/divinylbenzène, qui était l'objet du brevet initial d'Unilever.

- Méthode d'amorçage de polymérisation

La méthode la plus commune est la polymérisation par voie thermique. Un amorceur de polymérisation est ajouté dans de faibles proportions (1‰ -1%) dans la phase aqueuse (persulfate de potassium par exemple) ou dans la phase organique (azo-bis-isobutyronitrile – AIBN- ou peroxyde de benzoyle -BPO-) et on chauffe pour le dissocier, généralement autour

[32] N.R. Cameron dans : *Monolithic Materials*, chapitre 12, F. Svec, T.B. Temnikova, Z. Deyl (Eds.), Journal of chromatography library, vol. 67, Elsevier, 2003; H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Recent Res. Devel. Macromol.*, **6**, 307, 2002, A. Mercier, thèse université Bordeaux I, 2001.

de 60°C ou plus. Comme nous avons vu par ailleurs que la température joue un rôle important dans la stabilité de l'émulsion, on peut, dans certains cas, observer une démixion du système avant la fin de la polymérisation, celle-ci devant donc être suffisamment rapide pour piéger le système dans la configuration dispersée avant la séparation de phase macroscopique. Dans tous les cas, on obtient des tailles de cellule plus grandes et de dispersion plus large que celle des gouttes de l'émulsion de départ. En augmentant la température, on accentue ces tendances, mais l'effet est contrebalancé puisqu'il se produit dans le même temps une augmentation de la vitesse de polymérisation.

Dans cette optique de polymériser très vite pour empêcher l'émulsion d'évoluer, plusieurs groupes ont cherché, soit à augmenter fortement la température pour passer de plusieurs heures (temps 'classique') à quelques minutes, soit à utiliser une autre méthode que la voie thermique. On peut citer l'utilisation de couples d'amorceurs rédox,[33] ou encore celle de photo-amorceurs qui se dissocient sous irradiation UV. Cette dernière technique est cependant limitée par l'épaisseur du monolithe à cause de l'opacité de l'émulsion.

- Fraction volumique en phase dispersée

Expérimentalement, une structure interconnectée est obtenue dés que l'on dépasse 55-60% en volume de phase dispersée, mais, de façon surprenante, ce n'est pas le critère premier pour obtenir une structure connectée (voir paragraphe suivant). En revanche, la valeur de la fraction volumique va fixer la porosité, et donc la densité du monolithe.

- Tensioactif[34]

La quantité de tensioactif joue un rôle prépondérant pour obtenir une structure connectée. En dessous d'une certaine concentration, on obtiendra une structure fermée, cette concentration limite variant suivant la nature du tensioactif utilisé. En effet, plus la concentration en tensioactif est importante, plus le film entre les gouttes devient fin, et il y a donc apparition des interconnections qui résultent du retrait du film pendant la polymérisation.

De façon logique, le tensioactif influe également sur la taille des cellules et des connections. Le tensioactif détermine la stabilité de l'émulsion, son choix va donc contrôler le mécanisme de coalescence et donc la taille finale des cellules. Il a également été montré que la nature des monomères utilisés joue un rôle, suivant la place qu'ils occupent dans

[33] C. Zhang, Z. Du, H. Li, E. Ruckenstein, *Polymer*, **43**, 5391, 2002.
[34] J.M. Williams, D.A. Wrobleski, *Langmuir*, **4**, 656, 1988.

l'émulsion. Par exemple, le chlorométhylstyrène va venir se placer près de l'interface et jouer un rôle de co-tensioactif, il va donc augmenter la stabilité de l'émulsion et le matériau final aura des cellules plus petites.[35]

- Porogène[36]

Il s'agit de la même technique que celle décrite auparavant. La présence de porogène sert à créer une porosité secondaire à l'intérieur des parois (fig. 6). Le fluide est donc ajouté dans la phase continue, et plus sa compatibilité est grande avec le monomère, plus la porosité résultante est petite (et inversement). Il en résulte une augmentation de la surface spécifique qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines de m^2/g, mais plus on met de porogène, plus le matériau est fragilisé.

:

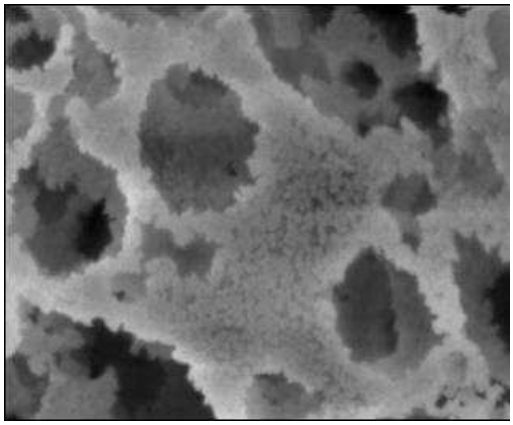


Figure 6 : *Photo de microscopie électronique à balayage montrant la porosité à l'intérieur d'une paroi de polyHIPE provoqué par un porogène.*

- Type de monomères

Il n'y a pas de véritable limitation dans le type de monomères utilisables, puisque la limite est apportée par la faisabilité de l'émulsion (fig. 7). On peut ainsi, pour les monomères hydrophiles, effectuer une émulsion directe, ou, pour les monomères craignant l'eau une émulsion non-aqueuse.

Jusqu'à présent, la grande majorité des monomères utilisés sont des monomères insaturés, en particulier les vinyliques (styrène et dérivés) ou les acrylates, avec l'exemple d'un mélange styrène/divinylbenzène sur la photo de la figure 8.

[35] A. Barbetta, N.R. Cameron, S.J. Cooper, *Chem. Commun*, 221, 2000.
[36] N.R. Cameron, A. Barbetta, *J. Mater. Chem.*, **10**, 2466, 2000; A. Barbetta, N.R. Cameron, *macromolecules*, **37**, 3188, 2004.

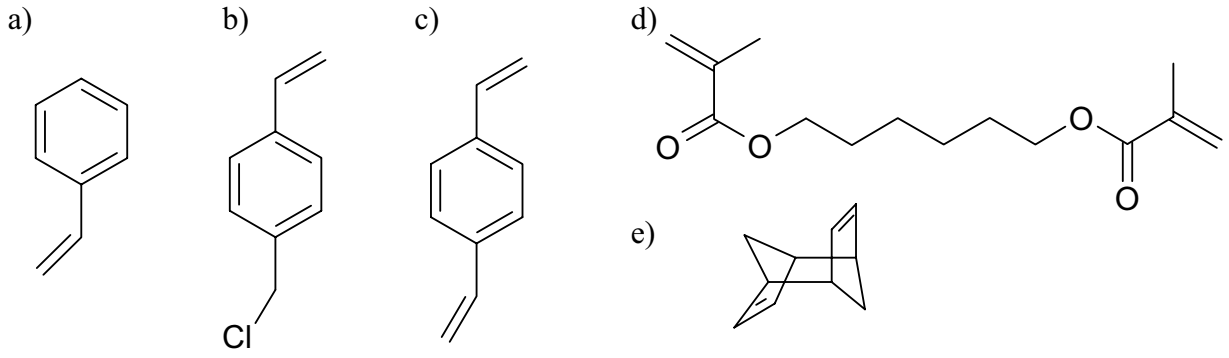


Figure 7 : *Exemples de monomères utilisables pour la fabrication de polyHIPEs.a) styrène ;b) chlorométhylstyrène ;c) divinylbenzène ;d) hexanediol-diméthacrylate ;e)*

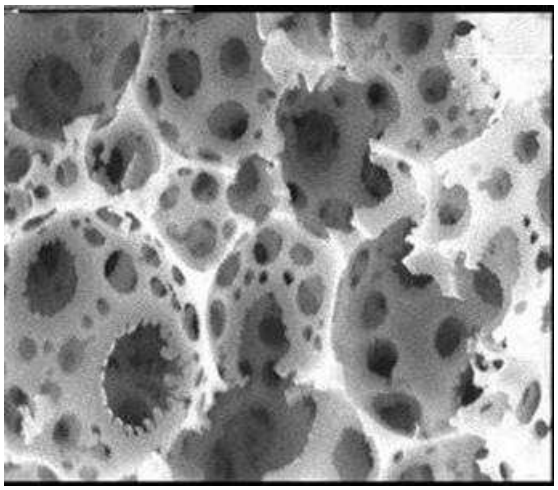


Figure 8 : *Image de MEB d'une structure polyHIPE classique formée par la polymérisation d'un mélange Styrène-Divinylbenzène*

4. Fonctionnalisation

L'avantage d'utiliser une matrice organique est de pouvoir aisément fonctionnaliser le support. Ainsi, on peut *a priori* adapter n'importe quelle réaction de chimie organique classique à la chimie supportée. Ici, nous nous intéressons à ce qui a été fait dans le domaine de la fonctionnalisation des polyHIPEs.

Deux voies sont envisageables pour obtenir un support fonctionnel, à savoir la pré-fonctionnalisation et la post-fonctionnalisation. Dans le premier cas, on greffe la fonction voulue sur le monomère (ou l'on utilise un monomère fonctionnel commercial), puis on polymérise ou copolymérise dans l'émulsion. Les avantages sont un meilleur contrôle de la quantité de groupements greffés, ainsi qu'une répartition homogène des fonctions dans le bloc

et une méthodologie plus simple. En revanche, les monomères fonctionnels sont généralement chers et le choix de fonctionnalité étant limité, tous les groupements greffés ne sont pas nécessairement accessibles (ils peuvent ainsi se trouver dans les parois) et ils doivent pouvoir être incorporés dans l'émulsion sans la déstabiliser (à moins de reformuler l'émulsion, ce qui peut prendre un certain temps). C'est pourquoi la méthode la plus répandue est la modification chimique après polymérisation qui s'effectue sur les groupements pendants du polyHIPE. Avec cette voie, le plus gros inconvénient est d'obtenir en principe une inhomogénéité dans la répartition des fonctions.

4-1. Pré-fonctionnalisation

- Polymérisation radicalaire

C'est cette méthode qui a été la plus utilisée pour réaliser des polyHIPEs avec, en particulier, le mélange de styrène et de divinylbenzène.[37] On peut également utiliser des monomères styrèniques fonctionnels comme le chlorométhylstyrène, l'acétoxystyrène ou le bromostyrène entre autres. Certains groupes ont également proposé des copolymérisations de ces monomères avec d'autres monomères de types acrylates (2-éthylhexylacrylate, butylacrylate, hexylacrylate, hexanediol-diacrylate), méthacrylates (Ethylèneglycol-diméthacrylate), maléimides (N-éthylmaléimide).[38]

Toujours dans le cas d'une polymérisation radicalaire, des PolyHIPEs entièrement à base d'acrylates et de méthacrylates ont été préparés, de même qu'avec de l'acrylonitrile ou du méthacrylonitrile. A noter que dans ces cas là, la formulation de l'émulsion a été modifiée. Par exemple, pour les acrylates, le monooléate de Sorbitan a montré une moins bonne stabilisation que d'autres tensio-actifs comme les polyglycérols d'éther aliphatiques par exemple.[39]

Récemment, d'autres travaux ont été effectués sur la préparation de polyHIPEs à partir d'une émulsion non aqueuse (poly aryléthersulfone)[40] ou directe (acrylamide).

---

[37] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, *Adv. Polym. Sci.*, **126**, 165, 1996.
[38] J.C. Dyer, B. Hird, P.K. Wong, S.M. Beshouri, *PCT Int. Appl. WO* 9621474, 1996;M.A. Hoisington, J.R. Duke, P.G. Apen, *Polymer*, **38**, 3347, 1997.
[39] S.A. Goldman, J.J. Scheibel, *U.S. Patent* 5,500,451, 1996
[40] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, *Macromolecules*, **30**, 5860, 1997.

- Polymérisation par Métathèse

Deleuze et coll.[41] ont réussi la polymérisation de monomères du type norbornène dans une HIPE. Ces matériaux présentent une plus grande résistance thermique que, par exemple, les matériaux à base de polystyrène.

- Polymérisation par étapes[42]

Plusieurs groupes ont annoncé la synthèse de polyHIPEs par polymérisation par étapes. Cela concerne notamment les polyamides, les polyuréthanes ou les supports à base de résorcinol-formaldéhyde, d'urée-formaldéhyde, ou de mélamine-formaldéhyde. Ces derniers monomères peuvent servir de précurseurs pour la carbonisation, c'est-à-dire pour obtenir au final des polyHIPEs en carbone.

- PolyHIPE hybrides

La structure de l'émulsion concentrée peut également servir de template pour autre chose que de l'organique. On peut ainsi utiliser uniquement de l'inorganique (Silice, V_2O_5),[43] ou un hybride organique-inorganique. Pour cette dernière voie, il peut s'agir de deux réseaux organiques et inorganiques interpénétrés (polysilsesquioxanes).[44]

4-2. Post-fonctionnalisation

Dans le cadre de cette méthode, on fait réagir les fonctions présentes sur le support pour obtenir une grande diversité de groupements. Bien entendu, on utilise de préférence des monomères de départ les moins coûteux possibles.

- Modification du poly(styrène-co-divinylbenzène)

L'avantage d'utiliser ce polymère est qu'il a été très étudié et qu'il est donc possible de bien maîtriser la morphologie du matériau final. L'équipe de Sherrington a réalisé quelques modifications par cette voie ; comme la sulfonation afin d'obtenir une résine échangeuse d'ions, une bromation ou encore une nitration.[45]

---

[41] H. Deleuze, R. Faivre, V. Herroguez, *Chem. Commun.*, 2822, 2002.
[42] US patent, A.R. Elmes, K. Hammond, D.C. Sherrington, 4,985,468, 1991.
[43] A. Imhof, D.J. Pine, *Nature*, **389**, 948, 1997; F. Carn, A. Colin, M.F. Achard, H. Deleuze, E. Sellier, M. Birot, R. Backov, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2004.
[44] H. Tai, A. Sergienko, M.S. Silverstein, *Polymer*, **42**, 4473, 2001.
[45] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, I. Ando, H. Kurosu, *J. Mater. Chem.*, **6**, 719, 1996; P.W. Small, D.C. Sherrington, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **21**, 1589, 1989.

Plus récemment, Deleuze et coll.[46] ont montré qu'on pouvait utiliser les doubles liaisons pendantes résultantes de la polymérisation incomplète du divinylbenzène pour effectuer toute une gamme de modifications chimiques, notamment par addition radicalaire de thiols (fig. 9).

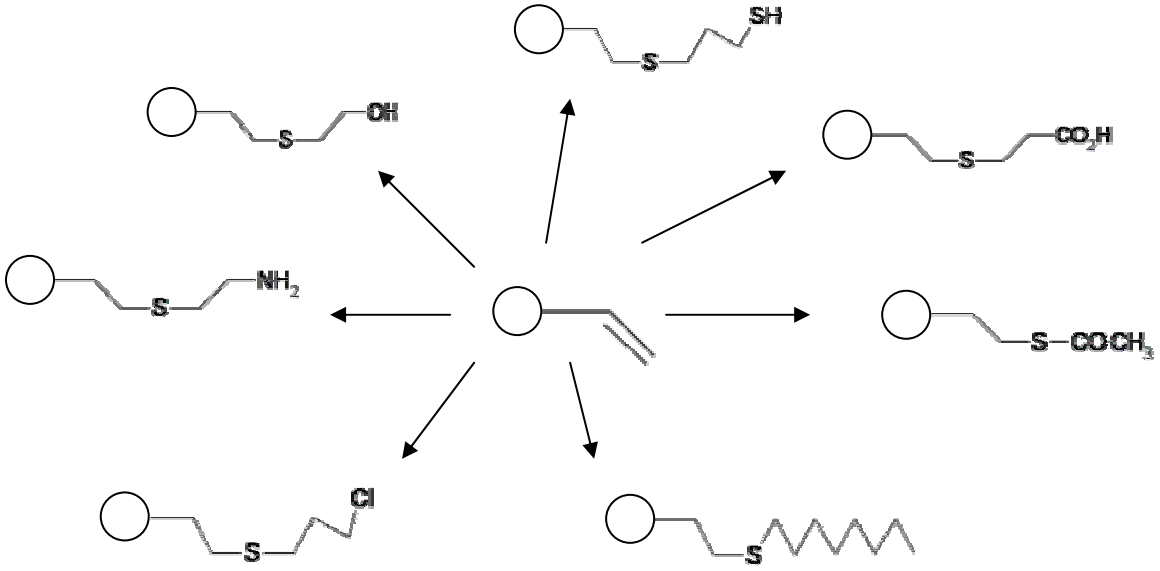


Figure 9 : *exemples de modification des fonctions vinyls pendantes du polyHIPE.*

- Modification du poly(4-Chlorométhylstyrène)[47]

On peut réaliser un polyHIPE contenant de 0 à 100% de chlorure de vinyl benzyl. Or, le groupement chlore peut facilement être substitué par un nucléophile. Ceci a donné lieu à toute une liste de modifications, comme l'obtention de fonctions amines ou carboxylates (fig. 10). On peut ensuite faire d'autres étapes pour arriver à d'autres fonctions (ammoniums quaternaires, sulfates, sulfonates). Cameron et coll.[45] ont synthétisé plusieurs matériaux porteurs de groupements sulfonates, nitreux et amines notamment. Leur travail sur les sulfonates a montré qu'un choix judicieux des conditions de l'expérience pouvait permettre de diminuer les inhomogénéités de répartition des fonctions au sein du monolithe.

Il faut citer ici le travail de Alexandratos[48] qui a fonctionnalisé le polyHIPE à partir du chlore pour obtenir diverses fonctions dans le but de piéger les métaux lourds.

Il est également possible de greffer des chaînes polymères sur la surface, par exemple pour la rendre plus hydrophile et permettre également d'augmenter le taux de chargement du support. Une voie qui a été explorée est la substitution du chlore par un groupement nitroxide,

[46] A. Mercier, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 2672, 2001.
[47] P. Krajnc, J.F. Brown, N.R. Cameron, *org. lett.*, **4**, 2497, 2002.
[48] S.D. Alexandratos, R. Beauvais, J.R. Duke, B.S. Jorgensen, *J. Appl. Sci.*, **68**, 1911, 1998.

ce qui permet par la suite de greffer une gamme de polymères par polymérisation radicalaire contrôlée.[49]

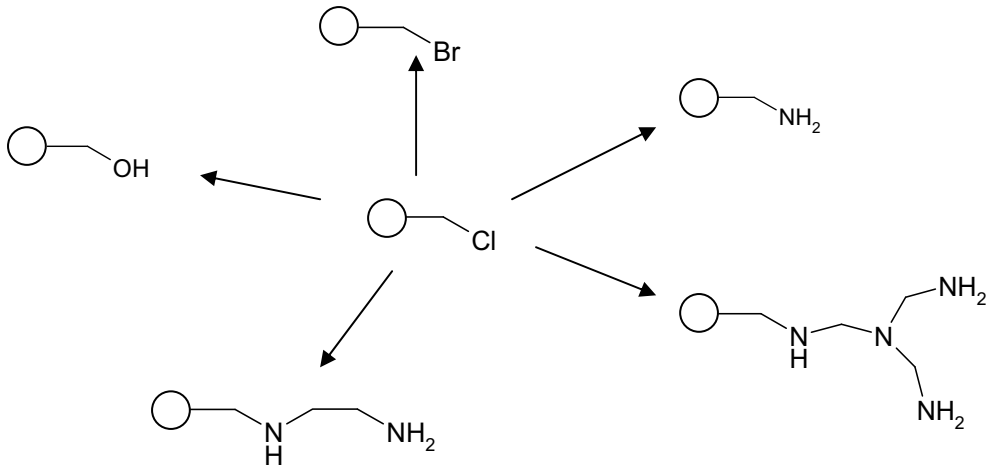


Figure 10 : *Exemples de modifications des groupements chlores pendants par substitution nucléophile*

- Dépôt sur la surface du monolithe

On peut également fonctionnaliser le matériau par déposition ou par précipitation. Il peut s'agir d'un polymère, toujours pour rendre la surface plus hydrophile (acide polyacrylique) ou d'un constituant inorganique. Dans ce dernier cas, la partie polymère du polyHIPE joue souvent le rôle de template sacrifiable pour obtenir au final une mousse totalement inorganique. On peut trouver un bon exemple avec le travail récent du groupe de Chmelka (silice, zircone),[50] ainsi que celui du groupe de Cooper (or).[51]

4-3. Applications

De nombreuses applications potentielles ont vu le jour pour les matériaux polyHIPEs, la plupart ayant trait à la chimie supportée. Des exemples ont été proposés récemment[52] avec l'évaluation de diverses réactions comme l'extraction sélective de fonctions isocyanates par des amines supportées, des réactions de réduction radicalaire d'halogénures d'alkyles ou de cyclisations radicalaires d'halogénures d'alkyles insaturés. Une autre application envisagée est le piégeage des métaux lourds. Pour ce thème particulièrement porteur actuellement, il faut

[49] A. Desforges, M. Arpontet, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *React. & Funct. Polym.*, **53**, 183, 2002.
[50] H. Maekawa, J. Esquena, S. Bishop, C. Solans, B.F. Chmelka, *Adv. Mater.*, **15**(7-8), 591, 2003.
[51] H. Zhang, I. Hussain, M. Brust, A.I. Cooper, *Adv. Mater.*, **16**, 27, 2004.
[52] A. Mercier, Thèse de l'université Bordeaux I, 2001.

fonctionnaliser le support avec des fonctions capables d'adsorber ou de fixer les métaux cibles, étant entendu que dans l'idéal, on doit pouvoir retenir sélectivement ces métaux. Le groupe d'Alexandratos[53] a essayé toute une gamme de fonctions et testé leur performance et leur sélectivité envers différents métaux. Dans le même esprit, Zouboulis[54] a testé la capacité d'un polyHIPE pour le piégeage de mercure en modifiant la surface par adsorption d'oxyde de fer. La catalyse est également une application 'naturelle' de ce type de système et le groupe de Sherrington notamment a testé les capacités d'une utilisation des polyHIPE pour la catalyse avec la réaction d'hydration du cyclohexène, en obtenant des résultats équivalents à ceux des résines échangeuses d'ions commerciales.[55] On utilise également le polyHIPE comme support pour la synthèse peptidique.[56]

La capacité du matériau à gonfler en situation de bon solvant lui permet d'être utilisé comme absorbant pour des solvants organiques ou même aqueux si l'on traite la surface du support (adsorption d'un polymère hydrophile). Ce taux de gonflement peut-être modifié par la quantité d'agent réticulant. En effet, plus la quantité de réticulant est élevée, plus le support est rigide et plus sa capacité d'absorption est réduite.[57]

La structure du matériau, avec une taille de pores relativement élevée, peut permettre une utilisation comme filtre pour la poussière,[58] ou, de façon plus exotique, pour la poussière cosmique.[59] Cette dernière idée a été proposée par le groupe de Williams au Los Alamos Laboratory. Toujours selon le même groupe, ce matériau aurait également les caractéristiques requises pour servir de matériau de confinement pour la fusion nucléaire.[60] Dans ce but, un monolithe poreux peut être imprégné avec une deuxième mousse afin d'obtenir un matériau composite. Le polyHIPE de PS/DVB a ainsi été imprégné par des aérogels de silice et des mousses de résorcinol-Formaldéhyde ou de polystyrène.

Une utilisation dans le domaine biomédical est également envisageable. La préparation de prothèses osseuses nécessite de grands pores afin de favoriser la recolonisation du milieu par les cellules.[61] Plusieurs groupes se sont intéressés à ce sujet, donnant même lieu à un brevet qui propose par exemple de recouvrir la surface du polyHIPE d'hydroxyapatite afin de

---

[53] S.D. Alexandratos, R. Beauvais, J.R. Duke, B.S. Jorgensen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1911, 1998.
[54] I.A. Katsoyiannis, A.I. Zouboulis, *Water Research*, **36**, 5141, 2002.
[55] M. Ottens, G. Leene, A.A.C. Beenackers, N. Cameron, D.C. Sherrington, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 259, 2000.
[56] J.S. McMurray, C.A. Levis, N.U. Obeyesekere, *Pept. Research.*, **7**, 195, 1994.
[57] D. Barby, Z. Haq, *U.S. Patent*, 4,797, 310, 1989.
[58] P.G. Cummins, D.P. Gregory, Z. Haq, E.J. Staples, *Eur. Pat.* Appl. EP 240342, 1987; Z. Bhumgara, *Filtr. Sep.* **32**, 245, 1995.
[59] J.M. Williams, D.A. Wrobleski, *J. Mater. Sci.*, **24**, 4062, 1989.
[60] J.M. Williams, A.M. Nyitray, M.H. Wilkerson, *US Patent* 4966919, 1990.
[61] G. Akay, M.A. Birch, M.A. Bokhari, *Biomaterials*, **25**, 3991, 2004.

rendre le support biocompatible.[62] Le groupe de Cameron a quant à lui présenté la synthèse d'un polyHIPE à base de poly(ε-caprolactone)[63] ou d'acide poly-Lactique[64] et a effectué des tests de croissance de cellules avec des résultats encourageants.

Depuis quelques années, les applications potentielles pour ce matériau ont sensiblement augmenté avec un grand nombre de brevets. Cela, en plus de la grande variété de ces applications, démontre la grande diversité des utilisations potentielles des polyHIPEs, ce qui intéresse plusieurs communautés de scientifiques.

III. Nanoparticules

A. Définition

Une nanoparticule est une particule dont la taille est inférieure à 100 nm. Comment expliquer l'intérêt des scientifiques pour les nanoparticules ? Tout simplement parce que, en dehors du défi d'arriver à contrôler la croissance d'objets de plus en plus petits, cette réduction en taille s'accompagne de nouvelles propriétés. Dans tous les cas, on constate une importante augmentation de la surface spécifique, soit une réactivité ou une accessibilité aux fonctions plus importante. Dans le cas des particules inorganiques, on peut également avoir des propriétés nouvelles, qui ne sont pas observées pour le matériau macroscopique. Ces propriétés peuvent être catalytiques, magnétiques, optiques ou autres. Bien entendu, la maîtrise de la synthèse du matériau en lui-même ou de ses propriétés est loin d'être simple et de nombreux groupes s'y sont intéressés. En ce qui concerne les nanoparticules de métaux nobles, qui nous intéressent ici, l'expérience montre qu'elles ont une tendance à s'agréger, et doivent donc être stabilisées. Le défi est donc d'arriver à produire des particules de distribution de tailles la plus étroite possible, mais également d'arriver à une synthèse reproductible. Pour cela, les chimistes et physico-chimistes disposent de nombreuses possibilités.

Il y a deux façons générales de préparer des colloïdes. Une première méthode consiste à casser un bloc de matière jusqu'à obtenir la taille voulue. C'est la méthode 'physique' (fig.

[62] G. Akay, S. Downes, V.J. Price, Brevet mondial N° WO 00/34454, 2000.
[63] W. Busby, N.R. Cameron, C.A.B. Jahoda, *Biomacromolecules*, **2**, 154, 2001.
[64] W. Busby, N.R. Cameron, *Polym. Int.*, **51**, 871, 2002.

11), dite de ‘top down’. Elle nécessite un appareillage assez sophistiqué, mais l’un des avantages est la possibilité de produire de grandes quantités de particules. Malheureusement, les expériences montrent qu’il est très délicat d’obtenir des particules de taille calibrée. C’est pourquoi nous allons nous tourner vers la méthode dite ‘chimique’ (fig. 12) ou ‘bottom up’, dans laquelle on part d’un précurseur moléculaire pour le faire ensuite nucléer, se condenser et éventuellement s’agréger, l’idée étant d’inhiber sa croissance une fois ses caractéristiques jugées satisfaisantes. Cette dernière méthode permet un bien meilleur contrôle de la taille de l’objet final. Le processus de formation peut se décomposer en deux étapes qui sont la nucléation, c'est-à-dire la formation d’un nucléi à partir d’un précurseur du métal, puis la croissance du germe. C’est à ce stade que va intervenir ce que l’on appelle l’agent stabilisant, qui va servir à limiter cette croissance.

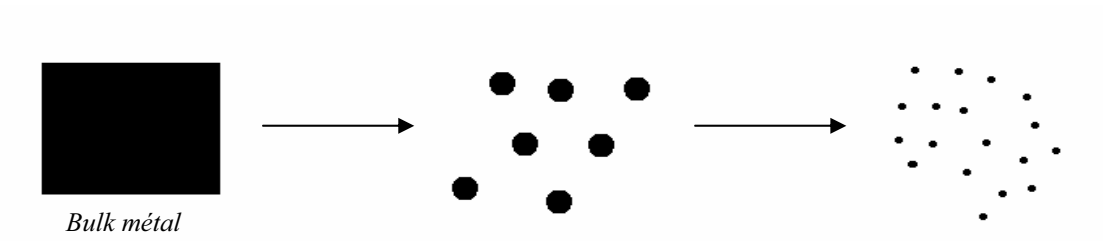


Figure 11: *Méthode de synthèse par voie physique par broyage*

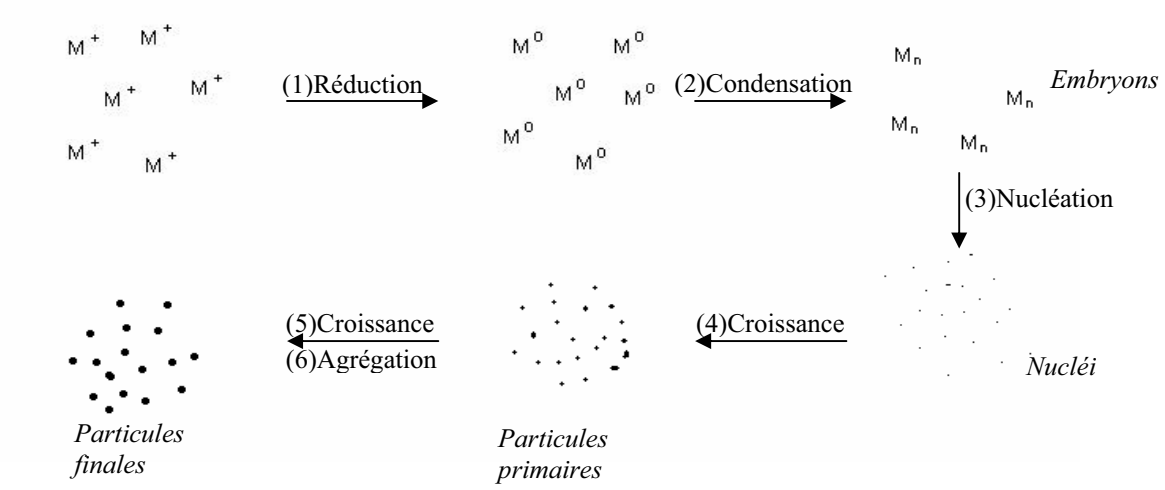


Figure 12: *Méthode de synthèse par voie chimique de nanoparticules métalliques*

B. Théorie : le mécanisme de Nucléation/Croissance, le contrôle de la taille et de la forme des particules

Il s'agit d'un processus très complexe de par les nombreux paramètres susceptibles d'intervenir, et, actuellement, il est difficile, voire impossible de prédire la taille, la distribution et la forme des particules synthétisées dans des conditions données. L'expérimentateur est donc obligé de passer par une phase fastidieuse de balayage des différents paramètres. On peut toutefois présenter les bases de la nucléation/croissance.

On peut décomposer le processus de synthèse des nanoparticules en plusieurs étapes[65] (les équations qui suivent se rapportent à la figure 12). Tout d'abord, le précurseur métallique est réduit en métal :

$$m\ M^{n+} + n\ \mathrm{Red} \longrightarrow m\ M^{0} + n\ \mathrm{Ox} \qquad (1)$$

Les atomes métalliques, généralement insolubles, vont s'agréger en petit clusters, des embryons :

$$x\ M^{0} \rightleftharpoons \left(M_x^0\right)_{emb} \qquad (2)$$

Seuls les embryons correspondant à un certain nombre d'atomes sont stables (les « clusters magiques »), les autres vont soit s'agréger pour donner un cluster stable, soit se dissocier. Il s'agit ici d'entités dynamiques qui se dissocient puis se recondensent et il n'y a donc pas de véritable séparation liquide/solide.

De plus en plus d'atomes métalliques sont présents dans le milieu, et dés qu'un embryon grossit suffisamment et atteint une certaine taille qu'on appelle 'taille critique', il précipite sous la forme d'une particule solide :

$$\left(M_x^0\right)_{emb} + y\ M^{0} \longrightarrow \left(M_{x+y}^0\right)_{nucl} \qquad (3)$$

C'est l'étape de nucléation, qui est suivie par la croissance de ce nucléi. On obtient la particule primaire (pp), dont la taille est de l'ordre du nanomètre :

$$\left(M_n^0\right)_{nucl} + m\ M^{0} \longrightarrow \left(M_{n+m}^0\right)_{pp} \qquad (4)$$

Cet état n'est pas stable

et les particules vont continuer à grossir grâces à deux mécanismes :

[65] D.V. Goia, E. Matijevic, *New J. Chem.*, 1203, 1998.

$$\left(M^0\right)_{pp} + n\ M^0 \longrightarrow \left(M^0\right)_p \qquad (5)$$

Dans le premier, la croissance peut continuer avec l'addition du métal qui vient de se réduire sur la particule primaire. A priori, ce mécanisme est régi par la diffusion. Il est donc lent et mène en principe à des tailles de particules inférieures au micron.

$$m\left(M^0\right)_{pp} \longrightarrow \left(M^0\right)_p \qquad (6)$$

Dans le deuxième mécanisme, les particules primaires peuvent s'agréger pour former des clusters plus gros. Intuitivement, on se rend compte que ce mécanisme permet une augmentation de taille plus rapide et les particules résultantes peuvent atteindre des tailles supérieures au micron. Bien entendu, rien n'empêche une coexistence des deux mécanismes.

1. Réaction d'oxydo-réduction

La base de la réaction est le transfert d'électrons du réducteur vers l'espèce métallique oxydée (cf. mécanisme (1)). Comme pour toute réaction redox, elle ne peut avoir lieu que s'il y a une différence significative de potentiel oxydo-réducteur (redox) entre les deux demi-réactions (et si bien entendu cette différence est positive). Plus la différence est importante, plus la constante d'équilibre K_e est grande et donc plus la réduction est efficace et rapide :

$$\text{Ln } K_e = nF\ \Delta E\ /RT$$

Où F est la constante de Faraday (96500 Coulomb), n le nombre d'électrons dans l'équation bilan, R la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvins.

Espèce métallique	E^0 (V)	Agent réducteur	Conditions	Vitesse
Au^{3+}, $Pt^{4+,2+}$, Pd^{2+},		Acides organiques, alcools, polyols	≥ 70 °C	Lent
Ag^+, Rh^{3+}, Hg^{2+}, Ir^{3+}	≥ 0,7	Aldéhydes, sucres	< 50 °C	Moyenne
		Hydrazine, H_2SO_3, H_3PO_2	Ambiante	Rapide
		$NaBH_4$, boranes, e^- hydratés	Ambiante	Très rapide
		Polyols	> 120 °C	Lent
Cu^{2+}, Re^{3+}, Ru^{3+}	< +0,7 et ≥ 0	Aldéhydes, sucres	70-100 °C	Lent
		Hydrazine, hydrogène	< 70 °C	Moyenne
		$NaBH_4$	Ambiante	Rapide
		Polyols	> 180 °C	Lent
Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+},	< 0 et ≥ - 0,5	Hydrazine, hydroxylamine	70-100 °C	Lent
In^{3+}, Sn^{2+}, Mo^{3+}, W^{6+}		$NaBH_4$, boranes	Ambiante	Rapide
		e^- hydratés, radicaux	Ambiante	Très rapide
Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ta^{5+}, V^{2+}	< - 0,6	$NaBH_4$, boranes	T,P, > ambiante	Lent
		e^- hydratés, radicaux	Ambiante	Rapide

Tableau 2 : *conditions de réduction de quelques cations métalliques (recopié de 64)*

Le tableau 2 montre une liste des réactifs et des conditions de réductions de différents métaux. Ainsi, les métaux les plus électropositifs sont facilement réduits, même par des réducteurs faibles (alcools, acides organiques) et dans des conditions douces. A l'inverse, certains métaux sont difficilement réductibles et nécessitent des réducteurs forts ($NaBH_4$, radicaux libres) et/ou des conditions extrêmes.

Ces valeurs, valables pour des ions décomplexés, peuvent considérablement changer s'ils sont complexés. En effet, les ligands stabilisent le cation métallique et peuvent former des composés très stables comme on peut le voir sur le tableau 3. Ils nécessiteront donc un moyen de réduction plus fort (à titre d'exemple, le potentiel d'oxydoréduction du borohydrure de sodium est d'environ -1,3V).

Couple redox	E_0 (V)
$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	+ 0.799
$[Ag(NH_3)_2]^+ + e^- \rightleftharpoons Ag^0$	+ 0.38
$[Ag(SO_3)_2]^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + 2\ SO_3^{2-}$	+ 0.29
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + 2\ S_2O_3^{2-}$	+ 0.01
$[AgI_4]^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + 4\ I^-$	- 0.09
$[Ag(CN)_3]^{2-} + e^- \rightleftharpoons Ag^0 + 3\ CN^-$	- 0.51

Tableau 3 : *Variation du potentiel redox avec la force de complexation (recopié de 64)*

D'autres paramètres importants sont le solvant, qui va notamment intervenir sur la solubilité du précurseur métallique, et le pH de la solution. En effet, de nombreuses espèces peuvent cohabiter dans le milieu, que ce soit un ligand, des contre-ions, des ions H^+ ou OH^- ou encore les molécules de solvant, toutes ces espèces étant susceptibles de s'associer au cation métallique. Si, *a priori*, certaines espèces forment des complexes plus stables que d'autres, on peut également avoir des domaines de prédominance suivant le pH, ainsi que des variations des constantes d'équilibres suivant le solvant.

2. Nucléation[66]

La nucléation englobe les mécanismes (2) et (3) (voir figure 12) de formation des embryons puis de précipitation de ces embryons lorsqu'une taille critique est atteinte. La théorie de la nucléation a été introduite dès les années 30 avec les travaux de Becker, Döring et Volmer. Nous allons donc présenter très brièvement les concepts mis en jeu. Tout d'abord, l'hypothèse de base est que la vitesse de condensation des embryons est considérée comme dépendante de la concentration en embryons. On introduit alors deux seuils de concentration en réactifs : C_s et C_{min}. Au-dessus de C_s (la concentration de saturation du réactif dans le milieu considéré), la réaction est possible mais peut être très lente. Il faut atteindre C_{min} ($C_{min}>C_s$) pour que cette vitesse devienne importante (fig. 13). La nucléation est un phénomène extrêmement brutal. Si la concentration en précurseur retombe en dessous de C_{min}, la nucléation s'arrête.

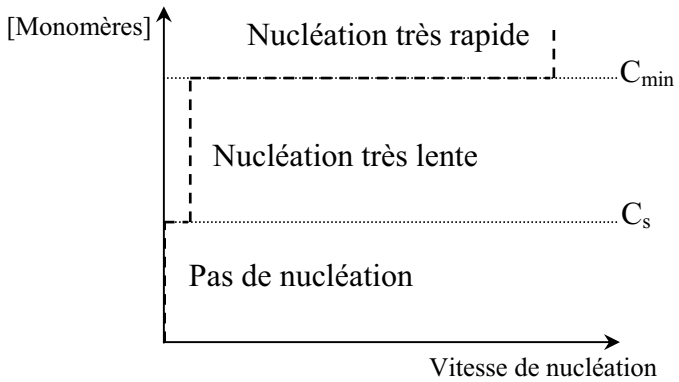


Figure 13: *Schéma montrant la dépendance de la vitesse de nucléation avec la concentrations en précurseurs.C_s est la concentration limite de saturation de la solution et C_{min} est la concentration critique. Il s'agit ici de concentrations locales.*

[66] M. Henry, J.P. Jolivet, J. Livage, De la solution à l'oxyde, EDP sciences, 1994.

La sursaturation peut s'écrire :

$\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$

Où μ_l et μ_s sont respectivement les potentiels chimiques du monomère en solution et dans la phase condensée qui peut nucléer.

Le potentiel chimique s'écrit de façon générale $\mu = \mu_0 + kT \text{ Ln } (a/a_0)$ où μ_0 et a_0 sont respectivement un potentiel chimique et une activité de référence et 'a' l'activité de l'espèce. Pour des concentrations faibles (régime dilué), on peut assimiler les activités aux concentrations, d'où :

$\Delta\mu = kT \text{ Ln } (C_l/C_s) = kT \text{ Ln } S$ où C_l et C_s sont respectivement les concentrations en précurseurs solides dans la phase liquide (C_l) et de saturation (C_s) et S est le rapport de sursaturation de la solution

$\Delta\mu$ est donc la force motrice de la nucléation. Sur la figure 14, on distingue 4 phases qui correspondent à :

I : la création des embryons (après la réduction, mécanisme 1)

II : La nucléation

III : La croissance

IV : l'agrégation

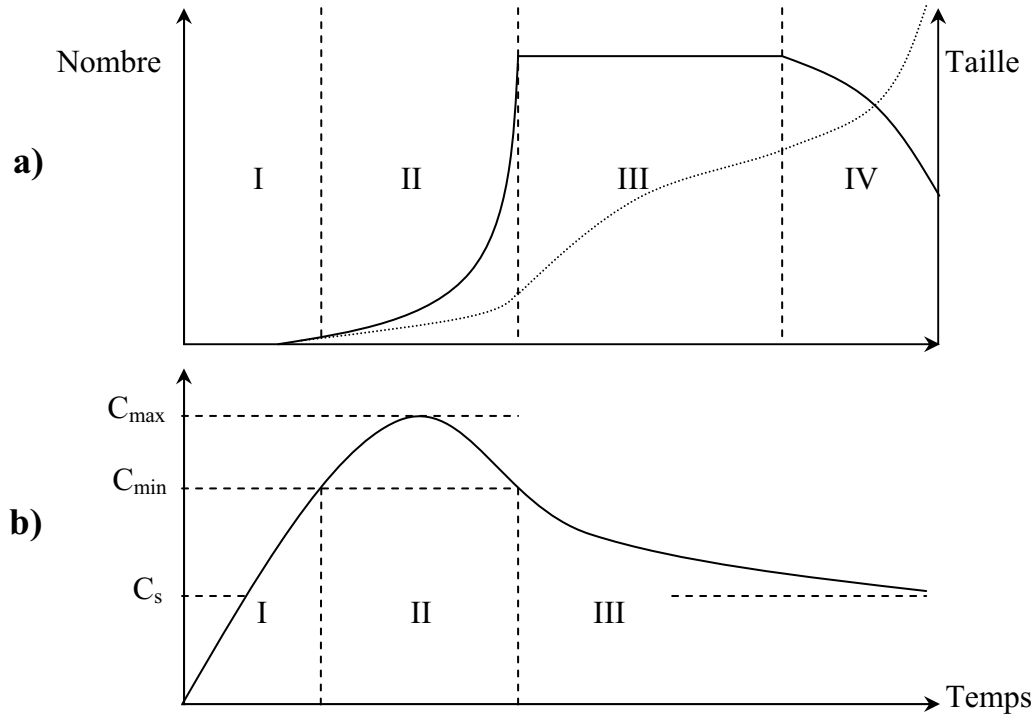


Figure 14: *Evolution schématique du nombre et de la taille de particules formées en solution (a), et de la concentration C en précurseur soluble de la phase solide (b) au cours de la précipitation. La vitesse de condensation, nulle à $C<C_{min}$, devient infinie à $C>C_{max}$. C_s est la solubilité de la phase solide. Le graphe b est également appelé diagramme de Lamer.*

Lors du processus de nucléation et de croissance des particules, l'enthalpie libre du système peut être décomposée en deux termes. Un terme négatif (donc favorable) de volume qui va favoriser l'obtention de particules les plus grosses possibles. Ce terme est négatif car la phase la plus stable, dans les conditions où $C>C_s$, est la phase solide. Il y a également un terme de surface qui est relié à l'énergie de surface entre les particules solides et la phase liquide.

$\Delta G(r) = - 4/3\ \pi r^3\ |\Delta G_{formation,bulk} - \Delta G_{formation,atome\ libre}| + 4\pi r^2\gamma$

En supposant ici une particule sphérique (qui est la forme la plus probable, puisque celle qui va minimiser au mieux la surface créée) où r est le rayon de cette particule, γ la tension de surface, et $\Delta G_{formation,bulk}$ et $\Delta G_{formation,\ atome\ libre}$ les enthalpies libres de formation pour respectivement le matériau en masse et l'atome libre. Une autre formulation est de remplacer $|\Delta G_{formation,bulk} - \Delta G_{formation,atome\ libre}|$ par $|\mu_l - \mu_s|/\nu$, avec μ_l et μ_s les potentiels chimiques du soluté dans la phase liquide et solide et ν le volume occupé par une molécule dans le cristal :

$\Delta G(r) = - 4/3\ \pi r^3\ |\ \mu_l - \mu_s\ |/\ \nu + 4\pi r^2\gamma$

On voit donc que $\Delta G(r)$ change de signe lorsque r augmente. Il y a donc une barrière d'énergie à la nucléation de la nouvelle phase, et le nucléi n'est stable qu'à partir d'une certaine taille critique. Ce rayon critique r* peut se calculer par la minimisation de $\Delta G(r)$:

$r^* = 2\ \gamma\ \nu/(kT\ Ln\ S)$

qui est l'équation de Gibbs-Thomson.

On peut ensuite remonter à la barrière d'énergie, ou énergie d'activation :

$\Delta G^* = 16\pi\ \nu^2\ \gamma^3/3\ (kT\ Ln\ S)^2$

D'un point de vue cinétique, on peut également calculer le taux de nucléation à l'aide de la mécanique statistique:

$J = J_0\ exp(\ -\ \Delta G^*/kT)$

La nucléation reste malgré tout un phénomène très difficile à étudier puisque, comme souligné plus haut, les variations de vitesse sont très brusques. Si le texte ci-dessus se rapporte à la nucléation dite homogène, il peut également se produire une nucléation hétérogène. Dans ce cas, la formation de germes est induite par la présence d'un solide qui peut être un cristal ou une impureté, qui va faciliter la réaction en abaissant la valeur de l'énergie d'activation. Cela s'explique par une tension interfaciale entre les deux solides inférieure à la tension interfaciale entre le solide et la solution (par exemple en présence de sites d'adsorptions sur le solide). S'il peut être souhaitable dans certains cas (revêtement de particules d'oxyde sur un autre oxyde), ce phénomène peut être évité par un contrôle de la tension de surface entre le

solide et la solution, et donc une bonne connaissance de l'interface (espèces en présence, pH, ions, etc.…).

Ce modèle de la sursaturation est incapable d'expliquer certains résultats expérimentaux comme la forte dépendance en température, d'où l'intérêt de plusieurs théoriciens pour ce problème. Même s'il n'a toujours pas été résolu, plusieurs modifications ont été proposées pour se rapprocher de l'expérience. Une revue effectuée par Oxtoby[67] décrit ces différentes approches (ajout d'un terme dépendant de la température, théorie de la densité fonctionnelle, …).

3. Croissance

Les nucléi, une fois formés, vont avoir tendance à croître pour se stabiliser. La croissance est l'étape au cours de laquelle les précurseurs vont venir se condenser sur les germes déjà formés. La croissance peut se poursuivre jusqu'à ce que la concentration en précurseur soit au niveau de la solubilité de la phase solide (C_s), alors que la nucléation n'a plus lieu en dessous de C_{min} (fig. 15).

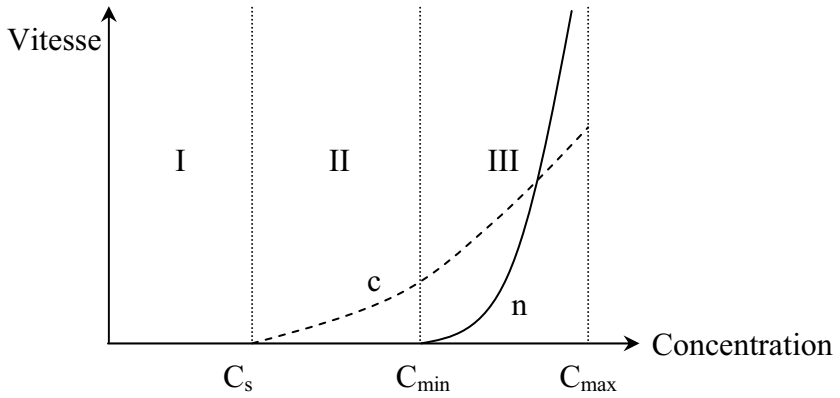


Figure 15: *Vitesses de nucléation (n) et de croissance (c) en fonction de la concentration du précurseur en solution.*

[67] D.W. Oxtoby, *J. Phys.: Cond. Matter*, **4**, 7627, 1992

On distingue deux types de croissances :

- La croissance limitée par la diffusion

Dans ce cas, la nucléation est rapide et homogène, et l'étape limitante est le temps de diffusion du précurseur vers la surface du germe.

La variation de la taille des particules est donné par :

$$dr/dt = D(C-C_s)v/r$$

r : rayon de la particule

D : coefficient de diffusion du soluté de volume molaire v et de concentration C.

La largeur de la distribution de taille est donné par :

$$\Delta r/r = (r_0/r)^2 \, \Delta r_0/r_0$$

r_0 et Δr_0 sont respectivement la taille et la largeur de la distribution de taille des germes.

Dés les années 50, Lamer et Dinegar ont proposé une méthode pour obtenir des colloïdes de taille calibrée[68]. Essentiellement, l'idée est de provoquer une période très courte de nucléation, puis d'avoir une croissance limitée par la diffusion, donc lente. De cette façon, tous les nucléi sont formés durant une très courte période et ainsi la concentration baisse fortement, faisant retomber le système dans des conditions pour lesquelles la vitesse de nucléation est très lente (voir fig. 14). De cette façon, en contrôlant le taux de sursaturation, on découple la nucléation de la croissance. Tous les germes sont créés en début de réaction, le nombre final de particules est déjà connu, et la croissance limitée par la diffusion permet une diminution de la distribution en taille au cours de la croissance. En pratique, cette méthode est seulement valable pour les particules amorphes.

- La croissance limitée par la réaction

L'étape limitante est l'incorporation du précurseur à la surface des germes. Certains auteurs parlent également de nucléation indépendante de la croissance. On a ici un taux de sursaturation qui ne varie pas avec la croissance. Il existe plusieurs mécanismes de croissance qui vont former des germes bidimensionnels ou en spirale. La croissance en spirale a lieu en présence d'un défaut, par exemple une dislocation, la croissance se faisant en s'enroulant autour de ce défaut. Pour la formation de germes bidimensionnels, il faut que le précurseur soit incorporé à la surface d'un germe, puis qu'il y ait nucléation de surface. Suivant la vitesse relative de l'incorporation et de la nucléation, on suivra un mécanisme mononucléaire ou

[68] V.K. Lamer, R. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4847, 1950.

polynucléaire. Tous ces mécanismes (limitée par la diffusion ou la réaction) peuvent participer à divers moments de la croissance et l'évolution du système doit donc être décrit par une loi de vitesse composée.

On peut noter que c'est lors de cette étape qu'agit l'agent stabilisant, en limitant la croissance et en empêchant (ou en contrôlant suivant le cas) l'agrégation.

4. Agrégation, vieillissement

Une fois les particules primaires obtenues, celles-ci ne sont toujours pas stables du point de vue thermodynamique, et elles vont donc continuer à évoluer. Elles peuvent continuer de croître, mais d'autres phénomènes peuvent intervenir à la place ou en plus de la croissance : l'agrégation, le mûrissement ou la coalescence. Ces deux derniers sont analogues aux phénomènes du même nom pour les émulsions.

Mûrissement : Les petites particules vont se redissoudre et se recondenser sur les particules plus grosses, d'où un décalage de la distribution de taille des particules.

Agrégation : Les particules peuvent s'attirer (pour des raisons électrostatiques ou autre), ce qui provoque une diminution rapide de la quantité d'interface et donc une stabilisation du système du point de vue thermodynamique. Ce phénomène, qui est également appelé floculation (particulièrement dans le domaine des colloïdes), peut également avoir lieu pendant la nucléation et/ou la croissance. L'agrégation provoque souvent des structures fractales ou des dendrites. Pour des particules sub-nanométriques, elle conduit à un élargissement de la distribution de taille. De nombreuses études sur le sujet sont parues, depuis les travaux de Turkevich et coll.[69] dans les années 60 jusqu'à l'étude plus récente de Finke[70] en passant par des simulations[71]. Pour des particules de taille supérieure au micron, les travaux de Matijevic[72] notamment ont montré une possibilité d'obtenir des particules de taille calibrée grâce à un contrôle soigneux de l'état d'agrégation du système.

Coalescence : Des particules agrégées peuvent parfois fusionner. Ce phénomène se produit plus fréquemment à des températures élevées.

---

[69] B.V. Enüstün, J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 21, 3317, 1963.
[70] B.J. Hornstein, R.G. Finke, *Chem. Mater.*, **16**, 139, 2004.
[71] J.R. Melrose, *J. Chem. Phys.*, **92**, 4595, 1990
[72] D.V. Goia, E. Matijevic, *Colloids surf. A: Phys. Eng. Aspects*, **146**, 139, 1999.

5. Forme des particules[73]

Les nanoparticules, si elles se présentent généralement sous une forme sphérique (donc isotrope), peuvent également adopter d'autres formes géométriques plus anisotropes comme des cubes, des bâtonnets, des octaèdres ou octaèdres tronqués, des triangles, etc…[74] Ces formes n'auront pas la même réactivité que la forme sphérique, avec l'exemple du bâtonnet qui présente une forte anisotropie et qui pourrait donc voir ses propriétés devenir également anisotropes (en magnétisme notamment). Dans le domaine de la catalyse, certains groupes ont par exemple étudié la différence de réactivité qui peut exister entre une face et un coin de la nanoparticule. La forme dépend fortement de la cristallinité du métal. Si l'on forme des colloïdes amorphes, les particules sont généralement sphériques. Des particules mono ou poly-cristallines adoptent plutôt des formes facettées. Pour obtenir des formes particulières, il faut en général utiliser une méthode de réduction lente et préparer des cristaux de taille raisonnable (les particules de plus petites tailles n'ont pas encore de forme définie).

Pour contrôler la forme des particules, on utilise une molécule qui va s'adsorber spécifiquement sur une face, et donc modifier sa vitesse de croissance dans une direction particulière. Par exemple, une molécule qui va s'adsorber spécifiquement sur la face [100] d'une particule va conduire à la formation de bâtonnets ou de plaquettes. Ces structures sont obtenues par une inhibition de la croissance de certaines faces.

6. Préparation de nanoparticules sur un support poreux

Lorsque l'on veut synthétiser des nanoparticules sur un support, il peut intervenir plusieurs facteurs susceptibles de modifier le comportement du mécanisme de nucléation/croissance. Une étape cruciale est l'imprégnation du support par la solution contenant le précurseur métallique. Si le solvant ne convient pas au précurseur et au support, le matériau final risque d'être inhomogène, avec des particules agrégées ou encore avec des taux de greffage très faible. Il doit donc y avoir un bon mouillage de la solution sur le support. La diffusion joue donc un rôle prépondérant et peut même devenir le phénomène limitant.

---

[73] S.-M. Lee, S.-N. Cho, J. Cheon, *Adv. Mater.*, **15**, 441, 2003; J.H. Adair, E. Suvaci, *Curr. Op. Colloid Interf. Sci.*, **5**, 160, 2000, I. Weissbuch, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Cryst. Growth design*, **3**, 125, 2003.
[74] A. Rodriguez, C. Amiens, B. Chaudret, M.-J. Casanove, P. Lecante, J.S. Bradley, *Chem. Mater.*, **8**, 1978, 1996 ; J.M. Petrovski, T.C. Green, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 5542, 2001.

Il faut également pouvoir contrôler la chimie de surface du support. En effet, les nanoparticules peuvent réagir ou être influencées par beaucoup de groupements chimiques, ces derniers pouvant les stabiliser ou les déstabiliser.

Egalement, certains phénomènes peuvent faciliter la nucléation. C'est le cas pour le confinement provoqué par les pores ou pour la courbure de la paroi (qui jouent ici le rôle de défauts minimisant l'enthalpie de nucléation).

Au final, la synthèse de nanoparticules fait intervenir une grande quantité de paramètres, certains étant liés ou intervenant dans plusieurs étapes, ceci à ajouter au fait que la synthèse est très sensible aux conditions expérimentales, avec certaines grandeurs difficiles à contrôler, et des données expérimentales pas toujours faciles à mesurer. Cela peut expliquer le fait que, malgré de nombreux travaux sur le sujet, aucune théorie indiscutable n'ait encore vu le jour. Ainsi, certains modèles ont été conçus *a posteriori* du travail expérimental afin d'expliquer les résultats. Or, si quelques groupes ont réussi à bien corréler le modèle aux résultats, ce même modèle n'était pas applicable à un autre système. Malgré tout, la somme des nouvelles publications expérimentales (qui peuvent servir de base de données), des propositions de théories et l'amélioration des possibilités de simulation permettront peut-être d'arriver à prédire le système final à partir des conditions de départ.

C. Synthèse[75]

Au niveau expérimental, il s'agit surtout de déterminer le bon agent stabilisant et la bonne méthode de réduction dans les bonnes conditions pour arriver au résultat souhaité.

1. Stabilisation des colloïdes de métaux de transition[76]

La nature du stabilisant est très importante car elle va influencer les propriétés des objets. En effet, les nanoparticules de métaux de transition possèdent une charge de surface positive et ils auront donc tendance à s'agréger jusqu'à obtenir un matériau massique, cette croissance s'accompagnant de la perte des propriétés recherchées. Le stabilisant est

[75] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **102**, 3757, 2002.
[76] R.G. Finke dans: *Metal nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, D.L. Feldheim, C/A/ Foss Jr. (Eds.), Marcel Dekker, New York, 2002, chpa. 2, pp 17-54.

indispensable, mais modifie l'environnement des particules, et donc leur activité (par exemple en catalyse). Afin de limiter ce phénomène, tout en contrôlant la taille et l'environnement des nanoparticules, on peut faire varier le stabilisant, que l'on a ainsi séparé en plusieurs catégories.

- Stabilisation électrostatique[77]

Les nanoparticules ayant une charge de surface non nulle, des espèces ioniques vont pouvoir s'adsorber sur la surface, créant avec leurs contre-ions une double couche électrique autour de la particule (fig. 16). La répulsion générée peut alors être suffisamment importante pour empêcher les phénomènes d'agrégation. Bien entendu, cette stabilisation sera très sensible à la force ionique de la solution.

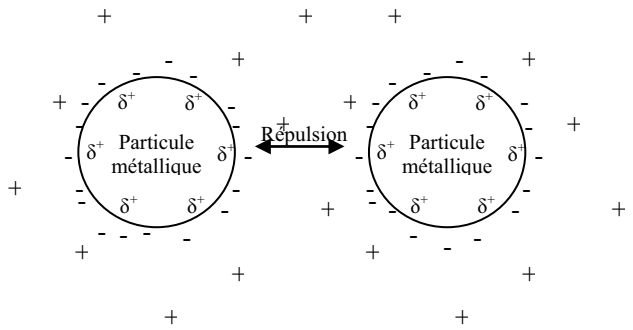


Figure 16 : *Schéma de la stabilisation électrostatique d'une nanoparticule*

- Stabilisation stérique[78]

Un autre moyen de stabiliser les objets est d'adsorber un polymère sur la surface. Ici, ce sont les effets stériques qui vont empêcher l'agrégation (fig. 17). En effet, lorsque les chaînes sont en bon solvant, elles génèrent des forces répulsives entre les surfaces des particules couvertes de polymères. La taille et la nature des chaînes vont ainsi modifier la stabilité des particules.

[77] R.J. Hunter dans: *Foundations of Colloid Science*, Oxford University Press, New York, 1987.
[78] D.H. Napper dans: *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, 1983.

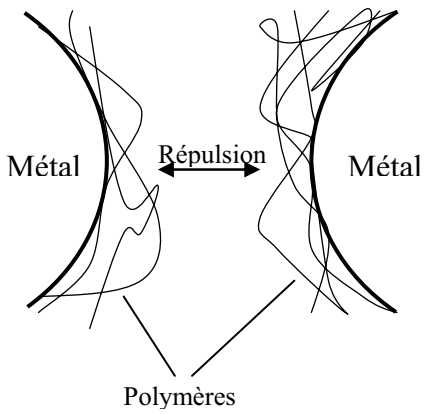


Figure 17 : *Schéma de la stabilisation stérique s'une particule métallique.*

- Stabilisation électrostérique[79]

Certains agents stabilisants provoquent une stabilisation à la fois stérique et électrostatique. C'est par exemple le cas des polyélectrolytes, qui présentent ces deux effets conjugués.

- Stabilisation par un ligand

Certaines fonctions peuvent former des liaisons de coordination avec le métal. Il s'agit notamment des fonctions thiol,[80] amine,[81] ou phosphine.[82] Les interactions fortes induites permettent en général d'obtenir des particules de petites tailles (< 3 nm), mais la grande stabilité obtenue nécessite une méthode de réduction forte.

- Utilisation d'un « template »[83,84]

Pour contrôler la taille et la morphologie des nanoparticules, la porosité de certains matériaux peut être utilisée en faisant nucléer les objets à l'intérieur des pores, ceux-ci prenant la taille et la forme de la cavité. On peut parler ici de stabilisation stérique. L'avantage est de pouvoir déterminer la forme de la particule en utilisant des matériaux poreux organisés comme la famille des matériaux types MCM 41, ou des membranes d'alumines anodique.

---

[79] Y. Lin, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 8335, 1994.
[80] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R.J. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 801, 1994.
[81] G. Schmid, B. Morun, J.O. Malm, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **28**, 778, 1989.
[82] C. Amiens, D. De Caro, B. Chaudret, J.S. Bradley, R. Mazel, C. Roucau, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11638, 1993.
[83] Y.-J. Han, J.M. Kim, G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, **12**, 2068, 2000.
[84] Y. Luo, S.K. Lee, H. Hofmeister, M. Steinhart, U. Gösele, *Nano letters*, **4**, 143, 2004.

2. Préparation de nanoparticules supportées[85]

Pour stabiliser des nanoparticules sur un support, on peut toujours utiliser le phénomène d'adsorption, ou bien le greffage chimique. Dans les deux cas, nous avons le choix d'une synthèse *in situ*, au cours de laquelle les nanoparticules sont préparées et fixées dans le même temps, ou, au contraire, la synthèse des particules et leur adsorption (ou greffage) peuvent être dissociées, c'est-à-dire que l'on peut utiliser des nanoparticules préformées.

- Adsorption

Dans la majorité des cas, on adsorbe des particules préformées, car l'avantage est de connaître à l'avance la taille des objets et ce quel que soit le support. On peut alors en présence d'interactions favorables facilement adsorber ces dernières sur un support. Les supports inorganiques, particulièrement le charbon actif, la silice ou l'alumine, sont facilement utilisables dans ce cas de figure grâce aux groupements hydroxyles de surface.[86] Bien entendu, le comportement de cette adsorption va varier suivant le stabilisant. Les plus couramment utilisés sont les tensioactifs ioniques et les polymères tels que le PVP (polyvinylpyrrolidone) ou le PVA (alcool polyvinylique).[87] Il faut donc choisir judicieusement le support de façon à obtenir une adsorption forte (comme la formation de liaisons hydrogènes). Moins utilisés, les silicates sont également susceptibles d'adsorber les nanoparticules ou les polymères chargés dans les espaces intra-lamellaires[88] (Mont-morillonite, saponite, kaolinite, etc…). Dans le cas des supports polymères, la méthode la plus répandue est l'utilisation de résines échangeuses d'ions,[89] qui peuvent stabiliser les nanoparticules avec stabilisant (par exemple tensio-actifs chargés) ou sans stabilisant (synthèse directe de nanoparticules en présence de la matrice, *in-situ*). L'autre possibilité est la présence de polymère ou de fonctions susceptibles d'adsorber les particules, dont l'un des exemples le plus connu est le greffage sur des latex de polystyrène de chaînes de poly(N-isopropylacrylamide).[90] Il existe une grande quantité d'autres polymères ou fonctions ayant des capacités d'adsorption. Concernant les polymères, citons les polyacrylates, polyimines,

---

[85] A.B.R. Mayer, *Mater. Sci. Eng. C*, **6**, 155, 1998.
[86] H. Bönnemann, B. korall, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 1490, 1992; M.T. Reetz, S.A. Quaiser, R. Breinbauer, B. Tesche, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2728, 1995; Q. Wang, H. Liu, H. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, **190**, 380, 1997.
[87] Y. Wang, H. Liu, Y. Huang, *Polym. Adv. Technol.*, **7**, 634, 1996.
[88] A. Szûcs, F. Berger, I. Dékany, *Colloids Surf. A*, **174**, 387, 2000.
[89] Y. Nakao, K. Kaeriyama, *J. Colloid interface Sci.*, **131**, 186, 1989.
[90] C.-W. Chen, M.-Q. Chen, T. Serizawa, M. Akashi, *Chem. Commun.*, 831, 1998.

polyamides, PVP, PVA, et entre autres pour les fonctions, les sulfonates, ammoniums quaternaires, les hétérocycles (pipérazine par exemple), ou les éthers couronne. Le groupe de Kralik et Biffis a notamment proposé toute une série de supports qui sont de bons candidats à l'adsorption de nanoparticules.[91]

- Greffage

L'autre possibilité est l'immobilisation des nanoparticules grâce à la formation de liaisons covalentes entre le support et les particules (ou avec le stabilisant). Ici, les particules sont plus fortement liées et seront donc a priori moins sujettes au phénomène de relargage en solution. Les métaux peuvent former des complexes très stables avec plusieurs fonctions par des liaisons de coordination. La fonction la plus connue pour la stabilisation de métaux nobles est sans conteste la fonction thiol, qui provoque une stabilisation très forte. Pour un usage en catalyse, une trop forte stabilisation peut rendre les nanoparticules moins réactives et certains composés soufrés peuvent empoisonner le site catalytique, ce qui n'en fait pas toujours le meilleur choix. On trouve également la fonction phosphine qui est un bon candidat pour le greffage, ainsi que la fonction amine.

3. Les différentes méthodes de réduction

Même si nous nous sommes limités dans ce travail aux synthèses dans un milieu liquide, il reste toutefois une très grande variété de méthodes permettant de réduire le précurseur métallique, et nous n'en donnerons pas une liste exhaustive. Cette diversité permet un contrôle plus fin des particules formées puisqu'il est possible de jouer non seulement sur l'environnement (réduction en milieu aqueux ou organique par exemple), mais également sur la vitesse de réduction. Ainsi, grossièrement, les particules seront d'autant plus petites que la réduction sera rapide. En revanche, avec une réduction plus lente, les particules seront plus grosses, mais elles auront le temps de cristalliser, et on pourra ainsi obtenir des formes bien déterminées (cubes, bâtonnets, …).

La méthode la plus courante est la réduction chimique de sels métalliques. Ceci est du au fait qu'il s'agit d'une méthode très facile à mettre en œuvre, se réalisant la plupart du temps à température proche de l'ambiante et sous pression atmosphérique. Il existe un très grand nombre de réducteurs et nous allons détailler ici les plus couramment utilisés.

[91] M. Kralik, A. Biffis, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **177**, 113, 2001.

Une première méthode est la réduction par un alcool à reflux suivant la réaction décrite ci-dessous (fig. 18). L'alcool doit posséder un hydrogène en α comme le méthanol ou l'éthanol pour être utilisé comme réducteur, tandis que l'isopropanol par exemple n'est pas actif. C'est une méthode relativement douce (quelques heures). Le contrôle de la synthèse des nanoparticules est bien entendu donné par le type de stabilisant, mais il est également possible de varier les paramètres de synthèse comme le point d'ébullition de l'alcool ou l'ajout d'eau dans le milieu.[92]

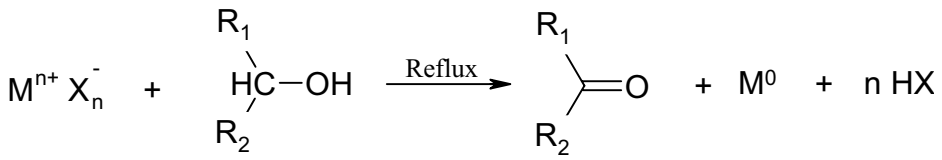


Figure 18: *Equation bilan de la réduction en un métal M par un alcool*

Une autre méthode assez répandue est la réduction par le dihydrogène[93] ou le monoxyde de carbone. Le grand avantage de cette technique est qu'il n'y a pas de sous produit susceptible de polluer le milieu, et donc qu'il peut être plus facile, par cette méthode, d'obtenir des stoechiométries bien définies. On pourra par exemple faire varier la pression de H_2. Récemment, les travaux de Finke et a*l*.[94] ont montré que la nucléation est activée par un hydrogène hétérolytique, d'où la nécessité de rajouter une base, apportée directement dans le milieu ou par le précurseur métallique.

Néanmoins, la méthode la plus classique est la réduction par les borohydrures, ou plus généralement par les hydrures.[95] La réduction par $NaBH_4$ ou KBH_4 est une méthode de réduction forte (quelques dizaines de minutes) et elle permet, pour des conditions semblables, d'obtenir des particules de taille, en général, plus petites. Elle donne également accès à une vaste gamme de métaux de transition et autorise la préparation de grandes quantités d'échantillons. Le désavantage de cette méthode est la possibilité d'une contamination par des dérivés du bore obtenus comme sous produits de la réaction. Ces composés sont utilisés en

[92] A.B.R. Mayer, J.E. Mark, S.H. Hausner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 1209, 1998; C.-W. Chen, M. Akashi, *Langmuir*, **13**, 6465, 1997 ; T. Teranishi, M. Miyake, *Chem. Mater.*, **10**, 594, 1998; W. Yu, M. Liu, H. Liu, J. Zheng, *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 218, 1999.
[93] W. Yu, H. Liu, *Chem. Mater.*, **10**, 1205, 1998 ; J.D. Aiken, R.G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8803, 1999.
[94] J.A. Widegren, J.D. Aiken III, S. Özkar, R.G. Finke, *Chem. Mater.*, **13**, 312, 2001.
[95] H. Hirai, H. Wakabayashi, M. Komiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 367, 1986; A.B.R. Mayer, M. Antonietti, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 769, 1998.

présence d'eau, mais certains dérivés sont solubles dans les solvants organiques (comme les tetraalkylammonium hydrotriorganoborates utilisés par Bönneman).[96]

Ce ne sont ici que les agents réducteurs les plus courants, mais on pourrait en citer beaucoup d'autres comme l'hydrazine, le citrate de sodium, l'acide ascorbique, les radicaux libres, etc…

La réduction peut également être effectuée par radiolyse ou photolyse.[97] L'espèce active est ici un radical qui provient de la radiolyse ou de la photolyse de l'eau (fig. 19), et donc généré par les rayons UV (photolyse) ou γ (radiolyse). Cette dernière méthode permet une nucléation qui se produit dans toute la masse du matériau de manière homogène,[98] mais elle nécessite un équipement plus lourd. On peut également rajouter la réduction par ultrasons[99] dont le processus n'est pas très différent, et la réduction thermique,[100] qui utilise le fait que certains composés inorganiques se décomposent spontanément avec la température pour donner des éléments de valence nulle.

Génération de l'espèce active :

$$H_2O \longrightarrow H^{\bullet}, OH^{\bullet}, e_s^-, H_3O^+, H_2, H_2O_2$$

$$OH^{\bullet}(H^{\bullet}) + RH \longrightarrow R^{\bullet} + H_2O(H_2)$$

Réduction

$$M^{n+} + nR^{\bullet} \longrightarrow M^0 + nR^{\bullet} + nH^+$$

$$M^{n+} + ne_s^- \longrightarrow M^0$$

Figure 19 : *Mécanisme de réduction par radiolyse.*

Une méthode très élégante a été proposée par le groupe de Reetz qui est une réduction par voie électrochimique.[101] La synthèse se fait avec un très bon rendement, la taille des particules peut être contrôlée et les particules peuvent être obtenues dans différents solvants (aqueux ou organiques) en modifiant la polarité de l'agent stabilisant.

---

[96] H. Bönneman, W. Brijoux dans: *Active metals: Preparation, Characterization, Applications*, A. Fürstner (Ed.), VCH, New York, 1996.
[97] A. Henglein, R. Tausch-treml, *J. Colloid Interface Sci.*, **80**, 84, 1981; J. Belloni, M.O. Delcourt, C. Leclere, *Nouv. J. Chim.*, **6**, 507, 1982; K. Kurihara, J.H. Fendler, I. Ravet, J. Nagy, *J. Mol. Catal.*, **34**, 325, 1986; K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir*, **14**, 3157, 1998.
[98] J.D. Aiken III, Y. Lin, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **114**, 29, 1983.
[99] R.A. Caruso, M. Ashokkumar, F. Grieser, *Colloids Surf., A*, **169**, 219, 2000.
[100] K. Esumi, T. Tano, K. Meguro, *Langmuir*, **5**, 268, 1989.
[101] M.T. Reetz, S.A. Quaiser, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **34**, 2240, 1995

IV. Catalyse

A. Catalyse homogène/Hétérogène

La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase thermodynamique, le plus souvent liquide. A l'opposé, la catalyse hétérogène utilise un catalyseur dans une phase différente des réactifs. Dans notre cas, il s'agit d'un catalyseur solide avec des réactifs liquides. Ces deux cas sont généralement opposés, même s'il n'est pas toujours évident comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, de montrer qu'il s'agit bien d'une catalyse hétérogène.

La chimie supportée s'est largement développée depuis le début des années 80, avec la mise au point de catalyseurs ou de réactifs supportés, dans lesquels la fonction est fixée sur un support par une liaison ionique ou covalente[102,103,104]. Le développement intense de ce type de matériaux est dû à plusieurs raisons, et notamment:

- La facilité de récupération des produits, par simple filtration,
- Les réactifs supportés sont non volatils et donc moins nuisibles d'un point de vue toxicologique et écologique,
- En synthèse organique sur support solide, la facilité de séparation des deux phases solide-liquide permet l'utilisation en excès des réactifs en solution, ce qui présente l'avantage d'augmenter le rendement et/ou la cinétique de la réaction,
- La réactivité des fonctions supportées peut être parfois très différente de celles des fonctions non supportées analogues,
- La rigidité de la matrice des supports insolubles, typiquement les supports polymères réticulés, limite le mouvement des fonctions supportées. Ce phénomène contribue à diminuer la probabilité de réaction de ces fonctions entre elles et par conséquent contribue à l'isolement des sites[105,106],
- Les réactifs supportées peuvent être récupérés et régénérés, d'où un intérêt économique lorsque ces réactifs sont coûteux ou difficiles à préparer,

---

[102] S.J. Shuttleworth, S.M. Allin, P.K. Sharma, *Synthesis*, 1217 (1997)
[103] P. Hodge dans : *Synthesis and separations using functional polymers*, chap. 2, D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1998)
[104] D.C. Sherrington dans : *Polymer supported reactions in organic synthesis*, chap. 1, D.C. Sherrington, P. Hodge (Eds), Wiley, Chichester (1980)

[105] W.T. Ford dans : *Polymeric reagents and catalysts*, W.T. Ford (Eds), A.C.S. Symposium Series, Washington, 308 (1986)
[106] M.E. Wilson, J.A. Wilson, M.J. Kurth, *Macromolecules*, **30**, 3340 (1997)

➢ La simplicité des étapes de séparation des produits en solution et des réactifs supportés (filtrations et lavages), rend possible l'automatisation du procédé et peut en faire un outil intéressant pour la chimie combinatoire.

Malgré tout, la chimie supportée n'est pas une méthode miracle et la comparaison avec une chimie plus traditionnelle met en évidence les désavantages suivants :

➢ La synthèse des réactifs sur phase solide peut être plus longue qu'en solution, car la vitesse de réaction est contrôlée par la diffusion des réactifs solubles à l'intérieur du support insoluble[107],

➢ Dans certains cas, la matrice elle-même peut participer à la réaction et conduire à la formation de produits secondaires,

➢ Le comportement des réactifs supportés est difficile à comprendre et à prévoir, du fait de la structure souvent complexe et non-modélisable du support insoluble.

B. Réactions catalysées par le palladium supporté[108,109,110]

Parmi les métaux susceptibles de catalyser une réaction, le palladium est sans conteste celui qui est le plus utilisé et qui catalyse le plus grand nombre de réactions. De nombreuses revues relatives à ce domaine sont éditées. Parmi ses grands domaines d'applications, se trouve la pétrochimie, la chimie, les procédés de dépollution, et même la conversion de produits de l'agriculture. Il faut tout d'abord différencier deux grands types de catalyse sur support. Le cas qui nous intéresse est celui où le catalyseur est accroché sur le support, et ou tous les réactifs sont en solution. Par ailleurs, on peut également greffer l'un des réactifs sur le support et employer le catalyseur et l'autre réactif en phase liquide. Le produit est alors très facilement isolé puisqu'il est attaché au support. Il est ensuite le plus souvent coupé du support. Ce type de catalyse supportée ne sera pas discuté ici, mais de nombreux exemples peuvent être trouvés dans la revue faite par Bräse.[111]

---

[107] R.L. Albright, *React. Polym.*, **4**, 155 (1986)
[108] H.-U. Blaser, A. Indolese, A. Schnyder, H. Steiner, M. Studer, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **173**, 3, 2001.
[109] M. Kralik, A. Biffis, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **177**, 113, 2001.
[110] P. Gallezot dans : *Catalysis by metals*, Les Houches School (Eds. Renauprez, Jobec), Edition de physique, Springer, 1997, Lecture 11.
[111] S. Bräse, J.H. Kirchhoff, J. Köbberling, *Tetrahedron*, **59**, 885, 2003.

L'hydrogénation est un type de réaction très employé, notamment dans la pétrochimie, et elle a suscité bon nombre de travaux. En général, cette réaction se déroule à des températures relativement élevées, c'est pourquoi le catalyseur le plus utilisé dans ce type de réaction est un catalyseur supporté, le Palladium sur charbon (Pd/C). Cette réaction consiste à réduire une fonction en utilisant généralement du dihydrogène.

Une double liaison peut ainsi être transformée en simple liaison, comme un alcène en alcane (fig. 20), ou un alcyne en alcène, etc.… Les conditions et les réactivités sont très variables suivant les substrats utilisés (aromatiques, aromatiques cycliques) et les substituants. Dans ce type de réactions, la débenzylation est très étudié, puisque c'est par cette réaction que l'on peut enlever les groupements protecteurs N-benzyl ou O-Benzyl (fig. 21). De plus en plus d'études portent sur la sélectivité du produit obtenu, par exemple réduire spécifiquement une fonction en présence de plusieurs sites susceptibles de réagir (fig. 22). Pour cela, il est possible de jouer sur les conditions de réactions, l'architecture du groupement protecteur ou celle du catalyseur (additifs, catalyse bimétallique, ligand, support, etc.…).

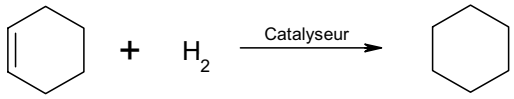


Figure 20 : *hydrogénation du cyclohexène en cyclohexane*

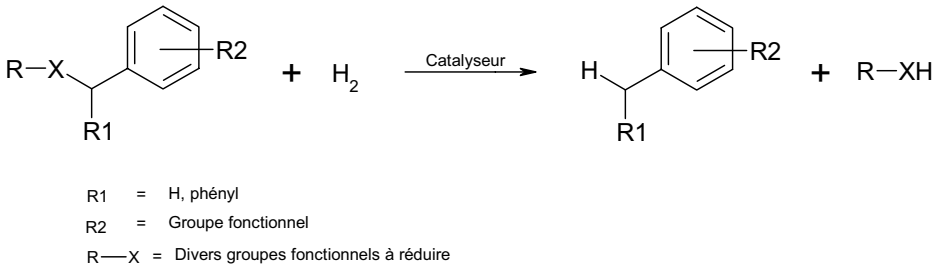


Figure 21: *Réaction de débenzylation*

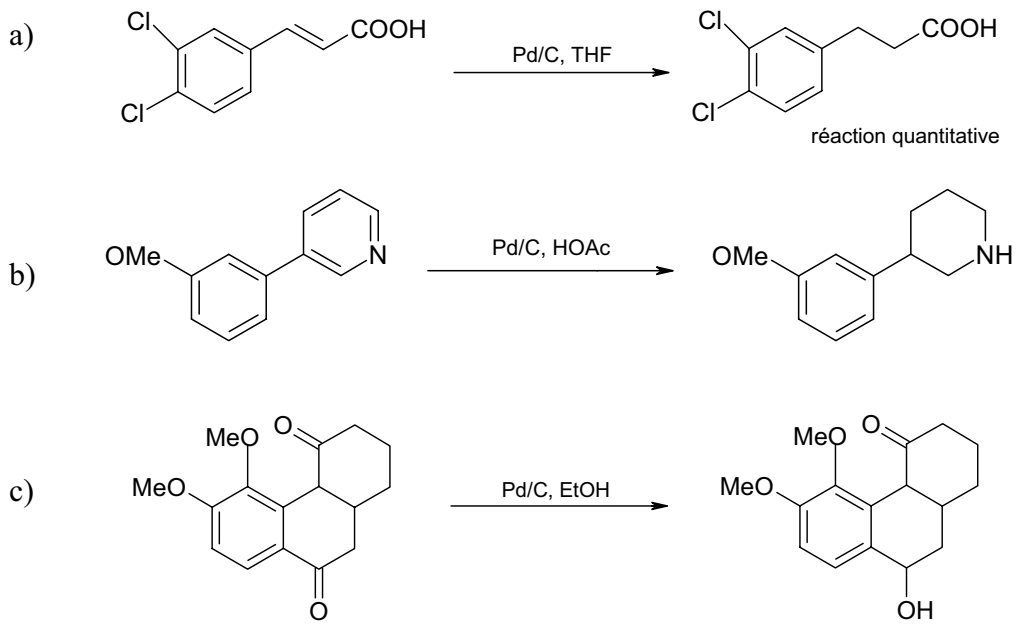


Figure 22: *Hydrogénation sélective a) d'une double liaison C=C, b) d'un cycle pyridine, c) d'un groupement C=O conjugué.*

Les réactions de couplage carbone-carbone sont devenues des outils très importants pour le chimiste, aussi bien pour la recherche fondamentale que pour l'industrie. Un de ces couplages va être présenté plus en détail dans le paragraphe suivant, mais on peut tout de même citer les plus connus: Suzuki (couplage entre les acides boroniques et les halogénures d'aryls), Heck (couplage entre les halogénures d'aryls et les oléfines), Sonogashira (couplage entre les halogénures d'aryls et les acétylènes terminaux), Stille (couplage entre les halogénures d'aryls et les aryls-stannanes) ou Negishi (couplage entre les halogénures d'aryls et les aryls-zincates).

Ces deux types de réactions (hydrogénation et couplage –surtout couplage de Heck-) sont sans conteste les plus utilisés pour tester le catalyseur. Les exemples d'autres réactions avec du palladium sur support sont plus rares dans la littérature. On peut toutefois mentionner :

- L'oxydation,
- La carbonylation,
- La conversion des produits de l'agriculture (hydrogénation ou oxydation du glucose, oxydation du glycérol, …),
- L'environnement (transformation des nitrates).

Le palladium est utilisé dans une grande variété de réactions qui font partie des outils classiques de la chimie organique. Comme nous l'avons déjà écrit, le fait de le mettre sur

support permet une récupération plus aisée (filtration), mais peut également amener à une meilleure sélectivité dans certains cas.

C. Exemple de réaction : le couplage de type Suzuki-Myaura[112]

1. Mécanisme

Les réactions de couplages carbone-carbone permettent de préparer des molécules de plus en plus complexes, avec notamment un enjeu important pour la chimie pharmaceutique ou la préparation de composés fluorescents. Parmi les différentes réactions, beaucoup de groupes se sont intéressés au couplage de Suzuki, car il se déroule dans des conditions généralement plus douces que le couplage de Heck, mais aussi car les composés dérivés de l'acide boronique sont commerciaux et très tolérants envers les groupements fonctionnels et les solvants (aqueux ou organiques).

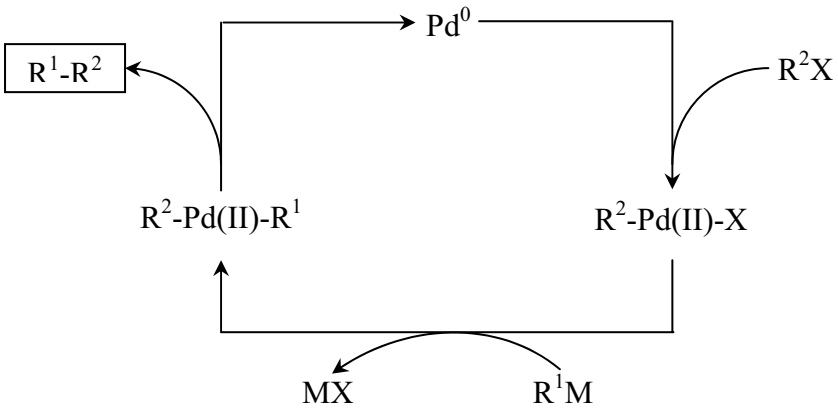


Figure 23: *Schéma du mécanisme catalytique du palladium lors de la réaction de couplage de Suzuki*

Le mécanisme de la réaction de couplage est décrit dans la figure 23. Il s'agit d'un cycle classique d'organométallique qui peut se décomposer en trois étapes. Une première étape qui est l'addition oxydante d'un premier réactif sur le complexe de palladium, une étape de transmétallation ou les deux réactifs sont portés par le palladium, puis une élimination réductrice qui donne le produit final et régénère le catalyseur[113].

---

[112] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457, 1995
[113] R.F. Heck, *Palladium reagents in organic syntheses*, Academic, New-York, 1985

L'étape déterminante dans un cycle catalytique est souvent l'étape d'addition oxydante. Il va alors se former un complexe de palladium (II). La réussite de la réaction va dépendre de la stabilité du composé obtenu. Ainsi, l'addition des halogénures de 1-alkynyl, 1-alkényl, allyl, benzyl et aryl va donner un complexe stable de trans-σ-palladium (II). La réaction s'accompagne d'une rétention de configuration pour les halogénures insaturés et avec une inversion pour les halogénures d'allyl et de benzyl. En revanche, cette addition sera beaucoup plus lente avec les halogénoalcanes qui ont un hydrogène en position β, car ils ont également la possibilité de faire une β-élimination de l'hydrure. Ces composés ne sont donc en principe pas utilisables pour un couplage de type Suzuki, même si quelques contre-exemples existent comme le couplage avec des iodoalcanes[114].

La facilité d'addition va être déterminée par la réactivité des groupements dans l'ordre :

I > OTf > Br >> Cl

Les groupements chlorés, qui sont les réactifs les moins coûteux, sont malheureusement très peu réactifs pour ce couplage.

La réactivité est également influencée par les substituants présents sur l'halogénure. Un groupe accepteur d'électrons va favoriser cette étape d'addition, alors qu'un groupement donneur va rendre le substrat moins réactif pour cette étape.

Parmi les catalyseurs, le plus utilisé est le tétrakis-triphénylphosphinepalladium ($Pd(PPh_3)_4$), même si l'on peut également citer $PdCl_2(PPh_3)_2$, $Pd(OAc)_2$ + PPh_3 ou d'autres ligands phosphines. Les complexes de palladium qui ont moins de 4 ligands phosphines ou des groupements phosphines encombrants (comme le tris(2,4,6-triméthoxyphényl)phosphine) sont en général très réactifs de par la formation d'espèces coordinées insaturées de palladium.

Après cette première étape, le deuxième réactif va s'additionner lui aussi sur le palladium par un mécanisme de transmétallation. Le complexe obtenu va ensuite s'isomériser pour donner le complexe cis, puis va se dérouler l'élimination réductrice (fig. 24). L'ordre de réactivité pour cette dernière étape est :

Diaryl- > (alkyl)aryl- > dipropyl- > diéthyl- > diméthyl-palladium(II)

[114] A.V. Kramer, J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7832, 1974.

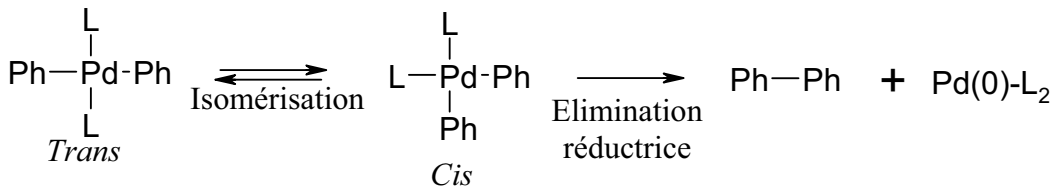


Figure 24 : *Mécanismes de transmétallation non associatif/non-dissociatif.*

Le mécanisme pour les complexes de palladium cis-alkényl et cis-aryl est appelé mécanisme non dissociatif-non associatif car le groupement organique est éliminé directement du complexe tétra coordiné. Le cas est différent pour les complexes de cis-(dialkyl)palladium(II), où il s'agit alors d'un mécanisme dissociatif, que l'on peut schématiser comme suit (fig. 25):

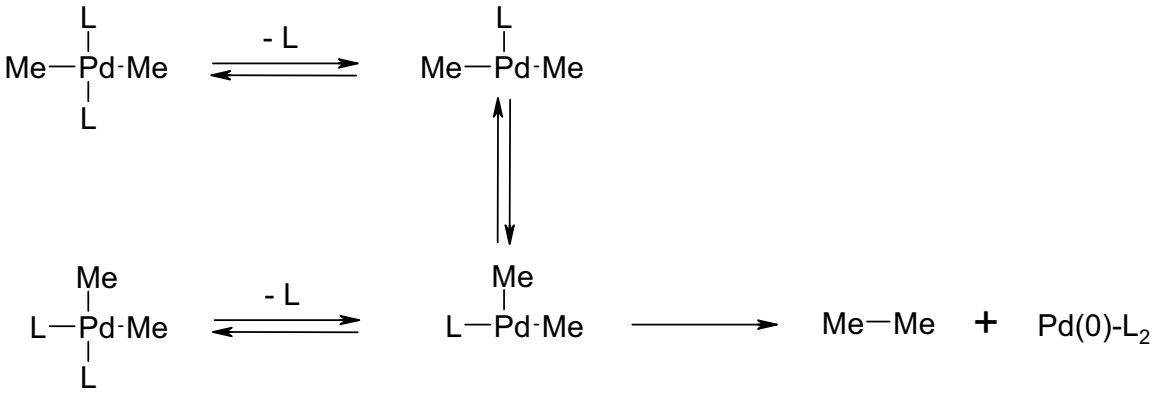


Figure 25 : *Mécanisme de transmétallation dissociatif.*

Ici, la vitesse et la faisabilité de la réaction vont être influencées par la cinétique de dissociation du ligand phosphine. La réaction sera donc d'autant plus facile que le groupement phosphine va facilement se dissocier :

Dppe << PEt_3 < PEt_2Ph < $PMePh_2$ < $PEtPh_2$ < PPh_3.

L'addition oxydante et l'élimination réductrice sont des mécanismes qui sont maintenant relativement bien connus. En revanche, nous allons revenir sur l'étape de transmétallation, sur laquelle peu de choses sont connues car il s'agit d'un phénomène très dépendant des conditions réactionnelles.

Une fois l'addition oxydante de l'halogénure effectuée, le composé organoboré doit s'additionner en configuration *trans.* Or, ces composés sont en principe inertes aux halogénures d'organopalladium comme $PdCl_2$, $PdCl_2(PPh_3)_2$ ou $PhPdI(PPh_3)_2$. Cette transmétallation ne peut se faire en raison du caractère faiblement nucléophile du groupe organique sur le bore. C'est pourquoi il faut rajouter une base, afin d'obtenir la quaternisation

du bore par la base chargée négativement qui va donner le complexe 'ate' correspondant. Il a d'ailleurs été montré que les anions hydroxyborates $RB(OH)_3^-$ étaient susceptibles de subir une transmétallation.

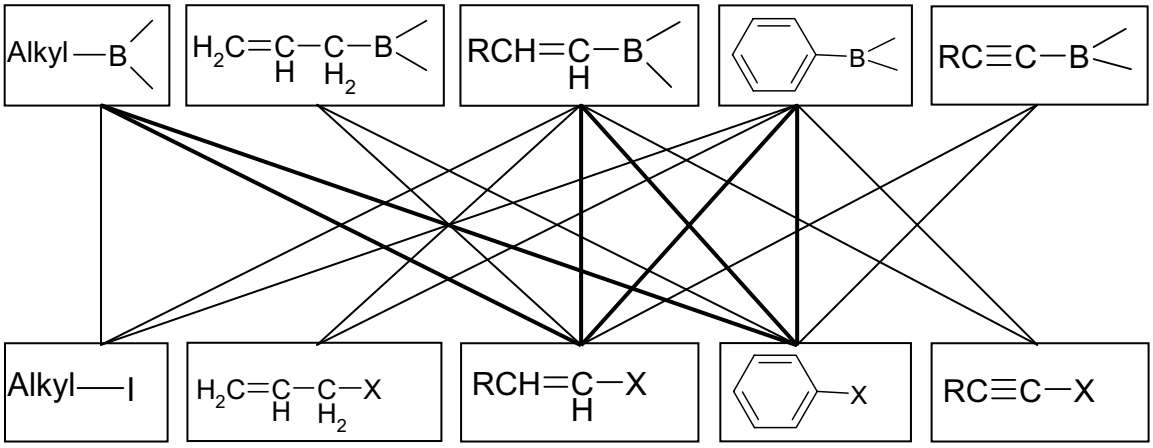
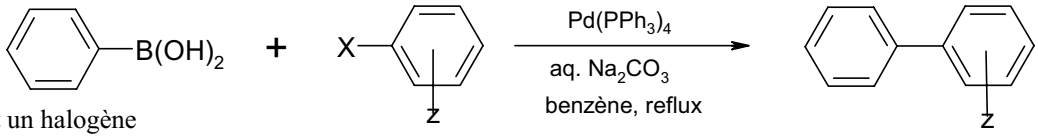


Figure 26: *Possibilité de couplage entre les halogénures et les acides boroniques*

On peut voir sur la figure 26 les couplages possibles. Nous allons nous intéresser plus particulièrement au couplage entre un halogénure d'aryl et un acide arylboronique qui permet d'obtenir des biaryls.

2. Synthèse de biaryls

La première méthode observée pour préparer des biaryls est donc due à Suzuki et Miyaura en 1981[115] (fig. 27).



X est un halogène
Z est un substituant

Figure 27 : *première synthèse de biaryls*

Dans la plupart des cas, un bon rendement est obtenu par l'utilisation du $Pd(PPH_3)_4$ ou du $PdCl_2(PPh_3)_2$ avec Na_2CO_3 comme base dans le diméthoxyéthane (DME). Une combinaison avec d'autres bases est également possible (Et_3N, $NaHCO_3$, Cs_2CO_3 ou K_3PO_4).

[115] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513, 1981.

La réaction est favorable pour les aryls triflates, ainsi que pour les iodoarènes et les bromoarènes. En revanche, les chloroarènes sont le plus souvent inertes à l'étape d'addition oxydante.

La réaction est plus rapide dans des conditions homogènes (comme une base aqueuse dans du DME), mais donne également des résultats très corrects en conditions hétérogènes (K_2CO_3 dans le toluène). Il est possible de faire la réaction en milieu aqueux.

Le rendement est assez peu influencé par des facteurs stériques excepté dans les cas des substituants placés en position ortho, où l'encombrement stérique va ralentir le processus de transmétallation. On peut cependant compenser en ajoutant une base forte. Comme exemple, l'ordre de réactivité pour les acides mesitylboroniques (fig. 28) est celui qui correspond à la force basique :

$Ba(OH)_2 > NaOH > K_3PO_4 > Na_2CO_3 > NaHCO_3$

Au contraire, pour les acides arylboroniques moins encombrés, de meilleurs résultats sont obtenus avec les bases faibles. Cette relative insensibilité des composés ortho-substitués peut être mise à profit pour réaliser des biaryls non symétriques (fig. 29).

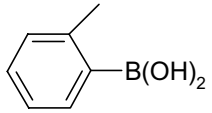


Figure 28: *Acide mésitylboronique*

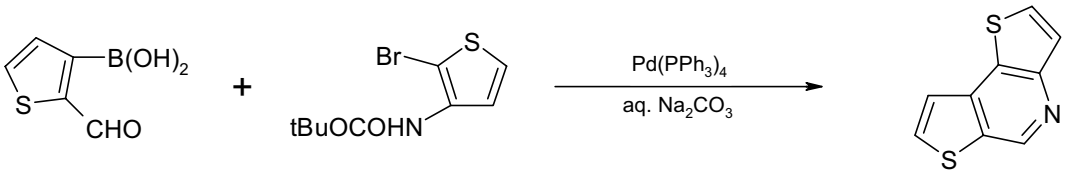


Figure 29: *Exemple de réaction de couplage donnant un produit non symétrique*

3. Le couplage de Suzuki par un catalyseur supporté

Bien entendu, la majorité des travaux sur le couplage de Suzuki ont trait à la catalyse homogène. Ainsi, ces travaux ont par exemple montré l'influence de l'addition de certains produits ou de l'utilisation de nouveaux paramètres ou bases, ou encore de la préparation de certains produits (par exemple à base de chlorure d'aryle). L'utilisation de palladium supporté est relativement récente et les travaux dans ce domaine restent plutôt marginaux.

Pour les supports solubles, le groupe de El-Sayed[116] a proposé l'utilisation de palladium stabilisé par du polyvinylpyrrolidone (PVP). La réaction se déroule en milieu aqueux et le taux de conversion est estimé par HPLC ou par mesure de fluorescence. Il détaille dans une suite d'articles l'action de différents paramètres comme l'agent stabilisant. Il regarde aussi la taille et la dispersion des particules au fur et à mesure des cycles catalytiques. Il a notamment montré que l'acide phénylboronique est capable de se lier au palladium, provoquant une diminution de l'activité du catalyseur. Ces expériences ont montré des résultats similaires lorsque le palladium était stabilisé par des dendrimères.

Parmi les supports inorganiques, des argiles comme la sépiolite peuvent servir à immobiliser du palladium(II) par échange d'ions. Les résultats sont satisfaisants pour les composés iodés et bromés, avec des valeurs de TON (mole de produit / mole de catalyseur) intéressantes.[117] Williams et coll. ont greffé du $pd(PPh_3)_4$ sur des billes de verre pour le couplage d'halogénures d'aryls ou d'hétéroaryls encombrés avec de faibles taux de relargage.[118] D'autres catalyseurs ont montré une grande efficacité comme la perovskite $LaFe_{0,57}Co_{0,38}Pd_{0,05}O_3$ qui peut être utilisée en petite quantité (<0,004% molaire) et est recyclable au moins 5 fois, même s'il est moins actif pour les composés chlorés[119] ou le palladium immobilisé dans des hydroxydes doubles lamellaires qui sont utilisables pour le couplage des chlorures d'aryls.[120] Les composés à base de palladacycle sont connus pour leur grande activité catalytique. Le groupe de Garcia[121] a greffé un oxime carbapalladacycle sur différents supports (polystyrène-divinylbenzène, polyéthylène glycol diméthacrylate, Pd sur MCM41 et Pd sur silice) et les a comparés sur la réaction de couplage de l'acide phénylboronique avec le 4-chloroacétophénone. Le Pd sur SiO_2 s'est révélé très actif pour une large gamme de bromo-, chloro- et même fluoroaromatiques. Le Pd sur charbon, qui est le support commercial le plus utilisé (et accessoirement le moins cher), présente une activité et une sélectivité pour le couplage de type Suzuki, même pour les chlorures d'aryls.[122,123]

Les résines polymères ont inspiré quelques travaux, dont le premier a été le catalyseur supporté proposé par Jang.[124] Parmi les publications marquantes, les travaux du groupe de

---

[116] Y. Li, X.M. Hong, D.M. Collard, M. El-Sayed, *organic letters*, **2**, 2385, 2000; Y. Li, M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 8939, 2001; Y. Li, E. Boone, M. El-Sayed, Langmuir, 18, 4921, 2002; R. Narayanan, M. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.*,**125**, 8340, 2003; . Narayanan, M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2004.
[117] K.-I. Shimizu, T. Kan-no, T. Kodama, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Tetrahedron letters*, **43**, 5653, 2002.
[118] K. M. Lawson Daku, R.F. Newton, S.P. Pearce, J. Vile, J.M.J. williams, *Tetrahedron letters*, **44**, 5095, 2003.
[119] M.D. Smith, A.F. Stepan, C. Ramarao, P.E. Brennan, S.V. Ley, *Chem. Comm.*, 2652, 2003.
[120] B. M. Choudary, S. madhi, N.S. Chowdari, M.L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14127, 2002.
[121] C. Baleizão, A. Corma, H. Garcia, A. Leyva, *J. Org. Chem.*, **69**, 439, 2004.
[122] C.R. Leblond, A.T. Andrews, Y. Sun, J.R. Sowa Jr., *J. Org. Chem.*, **3**, 1555, 2001.
[123] M. Gruber, S. Chouzier, K. Koehler, L. Djakovitch, *Appl. Cat. A: general*, ,2004.
[124] S-B Jang, *Tetrahedron Letters*, **38**, 1793, 1997.

Kobayashi[125], qui a encapsulé du palladium dans du polymère (par piégeage 'physique'), ou des groupes de Miyaura[126] et de Buchwald[127], qui ont montré de très bon rendements avec des composés chlorés avec respectivement des groupements diphénylphosphine pour immobiliser du $PdCl_2$ et dialkylphosphinobiphényl pour complexer le palladium. Plus proche de notre travail, le groupe de Bradley[128] a utilisé une résine sous forme de bloc et fonctionnalisé par du PPh_2 pour le couplage d'une série de composés iodés, avec des résultats comparable au $Pd(PPh_3)_4$ soluble et la possibilité de réutiliser plusieurs fois le support.

Une des polémiques actuelles sur le sujet concerne le mécanisme catalytique et l'identification de l'espèce active. Est-ce que la nanoparticule est l'espèce active ou sert-elle uniquement de réservoirs pour une catalyse qui se déroule en solution ? Actuellement, l'hypothèse la mieux acceptée serait un mélange des deux :
L'halogénure va s'additionner et c'est l'organo-palladium(II) qui va se 'décrocher' pour poursuivre la réaction, puis se 'ré-accrocher'. Les atomes les plus susceptibles de se décrocher seraient ceux positionnés aux sommets et aux coins de la particule.

Dans ce travail, nous nous démarquons sur plusieurs points :

- Le support utilisé est différent de ceux déjà testés de par sa structure cellulaire et sa macroporosité en plus de la mésoporosité,
- Nous utilisons le catalyseur supporté sous forme de monolithe,
- Nous allons chercher à optimiser à la fois le support et la synthèse des particules ainsi que les conditions de la réaction de couplage,
- Nous allons essayer de trouver la méthode la plus accessible possible.

[125] R. Akiyama, S. Kobayashi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 3469, 2001.
[126] K. Inada, N. Miyaura, *Tetrahedron*, **56**, 8661, 2000.
[127] C.A. Parrish, S.L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **66**, 3820, 2001.
[128] B. Atrash, J. Reader, M. Bradley, *Tetrahedron Letters*, **44**, 4779, 2003.

Génération de palladium dans un polyHIPE poly(styrène-co-divinylbenzène)

Dans un premier temps, notre objectif sera de préparer un catalyseur par la méthode la plus simple possible, aussi bien au niveau de la préparation du support que de la synthèse des nanoparticules. Pour cela, un polymère commun est utilisé, le polystyrène, qui ne sera pas fonctionnalisé pour éviter une méthodologie trop lourde. Egalement, et contrairement à la quasi-totalité des travaux exposés dans la littérature, nous cherchons à préparer des blocs macroscopiques de polymères. Il est donc primordial de s'intéresser à la reproductibilité de la préparation de ces matériaux, ainsi qu'à leur homogénéité macroscopique.

I. La matrice

A. Synthèse

Nous avons choisi de préparer une matrice à partir d'un mélange poly(styrène-co-divinylbenzène), puisque l'on maîtrisait relativement bien la synthèse grâce à la littérature, et en particulier la thèse d'Anthony Mercier.[129] Les polyHIPEs, s'ils ne sont pas trop réticulés, peuvent gonfler en situation de bon solvant. Cette caractéristique nous a paru intéressante à exploiter pour notre (futur) catalyseur. Une proportion de 80% de styrène et 20% de divinylbenzène a été choisie. En ce qui concerne la fraction volumique en phase dispersée, une valeur moyenne a été retenue, autour de 85% en phase aqueuse. Pour ce type de système, le tensioactif généralement utilisé est le monooléate de sorbitan ou SPAN 80, car il donne des émulsions très stables. Pour donner une idée de cette stabilité, il est possible d'obtenir une émulsion concentrée en rajoutant d'un seul trait tout le volume de phase aqueuse dans la phase continue, puis en agitant, ceci sans induire d'inversion de l'émulsion. L'amorceur de polymérisation sera également classique, puisqu'il s'agit du persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$), qui se décompose avec la température.

[129] A. Mercier, Thèse de l'université de Bordeaux I, 2001.

Nous avons également utilisé un porogène pour augmenter la surface spécifique, mais aussi pour promouvoir une porosité à l'échelle mésoscopique. Pour le choix du porogène, nous nous sommes référés à une publication de Sherrington[130], et avons choisi le chlorobenzène. C'est en effet celui qui donne la plus haute surface spécifique, tout en gardant une tenue mécanique correcte. Quel que soit le choix, il faut régler la quantité de porogène. Très peu de porogène n'entraîne aucune variation significative dans notre étude, trop de porogène a pour conséquence une grande fragilité des matériaux. Nous avons donc choisi une phase organique constituée de 40% en masse de chlorobenzène. Pour la suite du manuscrit, ce support sera appelé SDP.

Le schéma d'émulsification est représenté ci-dessous (fig. 1). L'énergie est apportée par une agitation mécanique (ici une pale reliée à un moteur). La phase aqueuse est ajoutée rapidement, sur environ 5 minutes, et l'agitation est poursuivie 15 minutes pour assurer une bonne homogénéité de l'émulsion.

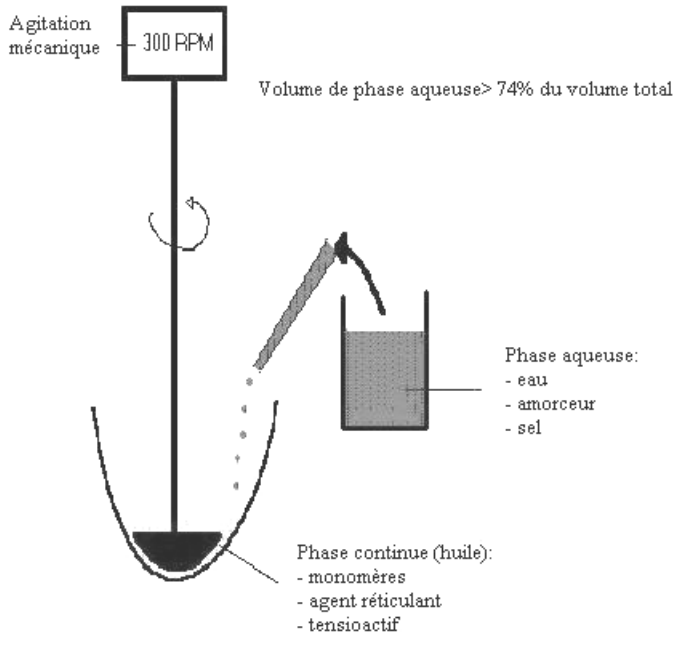


Figure 1: *Schéma de la préparation d'une émulsion concentrée*

Grâce à ce procédé d'émulsification, une émulsion visqueuse est obtenue que l'on va verser dans un moule, dans notre cas en polyéthylène. Ce moule va ensuite être placé dans un bain thermostaté à 60°C pendant 24h pour assurer une polymérisation complète. Une fois

[130] P. Hainey , I.M. Huxham, B. Rowatt, D.C. Sherrington, L. Tetley, *Macromolecules*, **24**, 117 (1991).

démoulé, le support est lavé à l'éthanol au soxhlet pendant deux jours pour retirer le tensio-actif ainsi que les monomères n'ayant pas polymérisé. Le support est ensuite séché à l'air sous une hotte à flux laminaire. L'un des avantages est la facilité de mise en forme du matériau par simple moulage. Dans ces études, le but n'était pas d'obtenir une forme régulière, mais tous les échantillons ont a peu près la même dimension (de l'ordre du cm^3).

B. Caractérisation

Microscopie électronique à balayage (MEB):

La microscopie électronique est une technique de visualisation qui met en évidence la structure cellulaire interconnectée de nos matériaux, ainsi que l'effet du porogène. On obtient une structure hiérarchisée, avec la macroporosité (de l'ordre de quelques microns cf. figure 2a) due aux connections entre les cellules et la mésoporosité (de l'ordre de quelques nanomètres ou dizaine de nanomètres, cf. figure 2b) induite par le porogène. L'observation au MEB (figure 2) montre un matériau relativement homogène, avec des tailles de cellules et de connections semblables dans toutes les zones observées et aucun défaut apparent (bulles d'air par exemple).

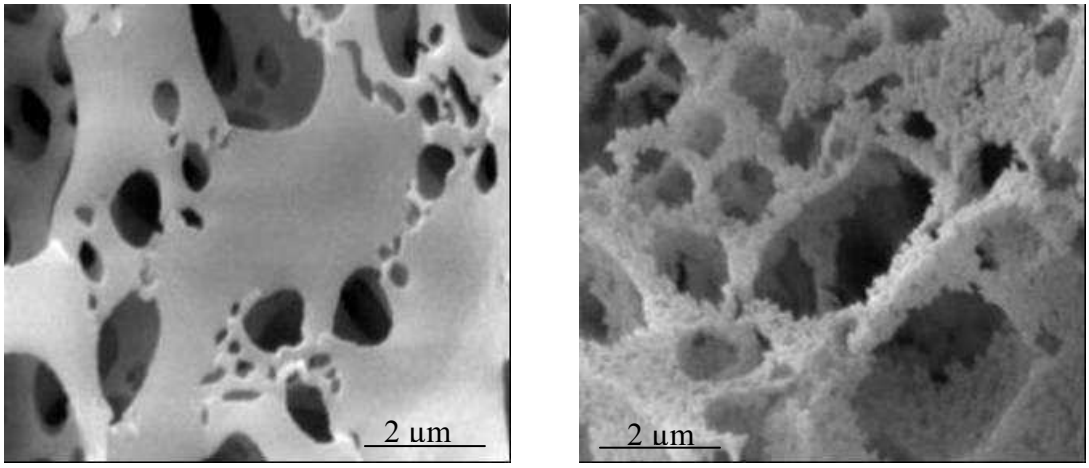


Figure 2: *Photo de microscopie électronique à balayage d'un polyHIPE préparé a) sans porogène, b) avec porogène.*

Taille des gouttes :

Lorsque le temps et la vitesse d'agitation sont maintenus constants, des mesures de granulométrie nous ont montré que les distributions de taille de l'émulsion sont reproductibles

avec une taille moyenne de gouttes d'environ 4µm. Ces émulsions d'eau stabilisées dans le styrène par le monoléate de sorbitan sont par ailleurs très stables dans le temps.

Taille des cellules et connections :

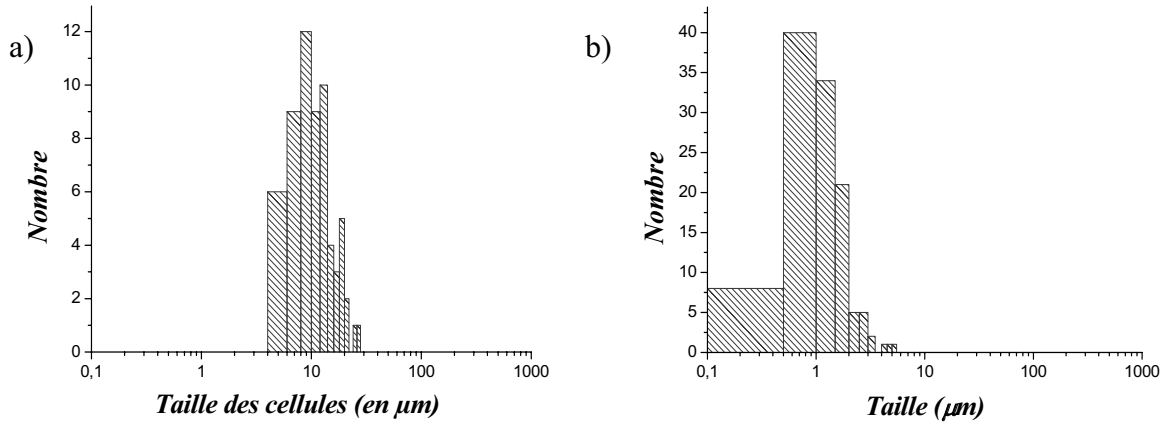


Figure 3: *Taille des a) cellules et des b) connections pour SDP, estimées par analyse et comptage sur des photos de microscopie électronique à balayage.*

Les tailles moyennes de cellules et des fenêtres connectrices peuvent être estimées par comptage sur les photos MEB. Ici encore, on observe une bonne reproductibilité. Les connections font environ 1 µm et les cellules autour de 10-12 µm. Le comptage a été effectué sur au moins 100 cellules ou connections pour obtenir un résultat significatif. Les observations confirment des mesures effectuées sur ce même type d'émulsion par Anthony Mercier.

Microscopie électronique à transmission (MET):

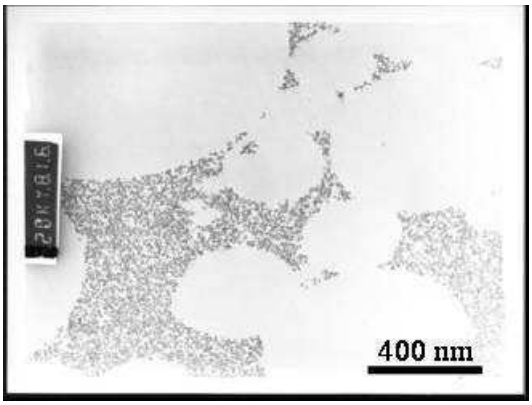


Figure 4: *Photo de MET d'un polyHIPE avec porogène.*

La MET n'apporte pas beaucoup d'information, principalement parcequ'il s'agit d'une image bidimensionnelle. Il est donc délicat d'en tirer des renseignements quantitatifs (même s'il existe des méthodes mathématiques pour, par exemple, recalculer la taille des cellules en trois dimensions).

Spectroscopie infra-rouge :

On retrouve les pics caractéristiques du polystyrène, ainsi que ceux dus aux doubles liaisons pendantes. On constate un pic large à environ 3400 cm^{-1} qui peut être attribué à l'eau adsorbée. En effet, les matériaux poreux sont assez difficiles à sécher (particulièrement sous la forme de bloc) et il reste généralement de l'eau physisorbée sur les parois du support.

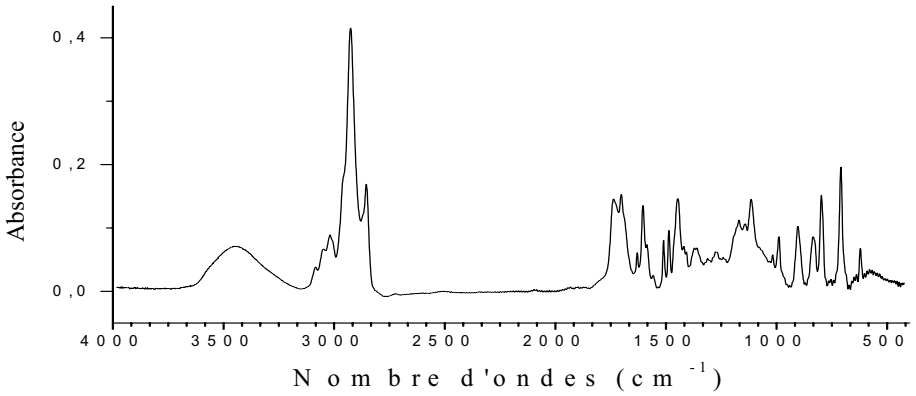


Figure 5 : *Spectre infrarouge d'un polyHIPE styrène/Divinylbenzène.*

Analyse Thermo-Gravimétrique :

L'ATG montre que notre support commence à se décomposer vers 300°C. En pratique, il n'est pas possible de dépasser 150-200°C.

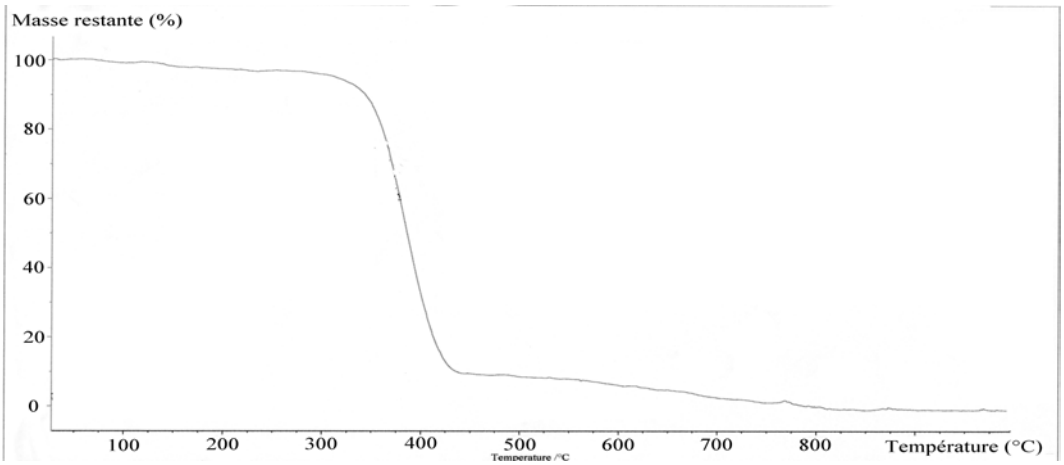


Figure 6 : *graphe montrant la perte en masse d'un polyHIPE styrène/DVB avec la température.*

Porosimétrie par adsorption/désorption d'azote :

Cette technique permet, grâce à la théorie BET (Brunauer-Emmet-Teller)[131] de remonter à la surface spécifique du support. On trouve une surface d'environ 90 m^2/g, contre 6 pour le même support sans porogène. La distribution de taille de pores est relativement large, entre 10 et 80 nm et centrée sur 20 nm (les macropores ne sont pas pris en compte par ce type de porosimétrie). Il convient toutefois de signaler que ce ne sera pas la surface réelle effective lors d'une réaction. En effet, notre support peut gonfler en situation de bon solvant, ce qui fait que la surface spécifique est beaucoup plus importante lors d'une réaction en solution.

II. Croissance du palladium

A. Principe : Imprégnation-Réduction

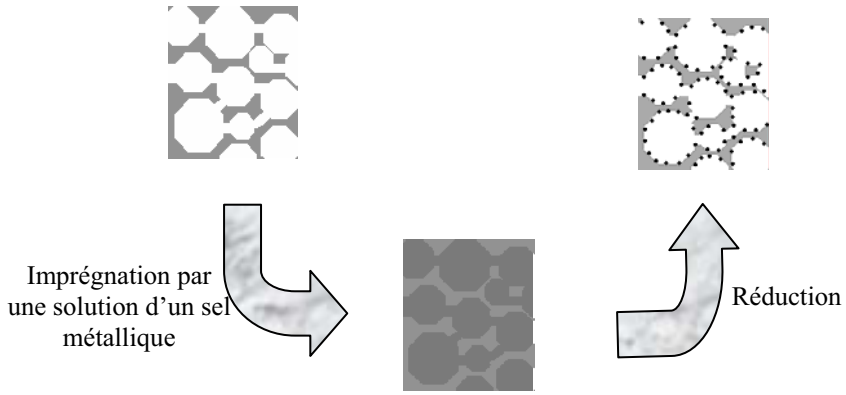


Figure 7: *Schéma de la génération de nanoparticules par imprégnation-réduction.*

Cette méthode semble bien adaptée à notre problématique et ce pour plusieurs raisons. Tout d'abord, elle est très simple à mettre en œuvre, ne nécessite pas d'appareillage contraignant ou coûteux et permet également de profiter du gonflement du support en situation de bon solvant. De plus, étant donné le grand nombre de paramètres, il est a priori possible de contrôler assez finement la structure du matériau final. L'étape d'imprégnation est bien entendu cruciale, puisqu'elle détermine en grande partie l'homogénéité finale du matériau.

[131] S. Brunauer, P.H. Hemmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1938.

Pour la réduction, trois méthodes différentes ont été sélectionnées :

- une réduction chimique par $NaBH_4$, soit une réaction très rapide,
- une réduction par irradiation UV,
- une réduction spontanée.

B. Caractérisation des nanoparticules

XPS :

On retrouve sensiblement le même profil quelle que soit la méthode. Une oxydation légère est observée à la surface du matériau (présence de PdO à ~336,4 eV)[132], mais si l'on creuse la surface sur quelques nanomètres avec un faisceau d'électrons, on retombe sur le pic $3d_{5/2}$ du palladium métallique à ~335 eV.

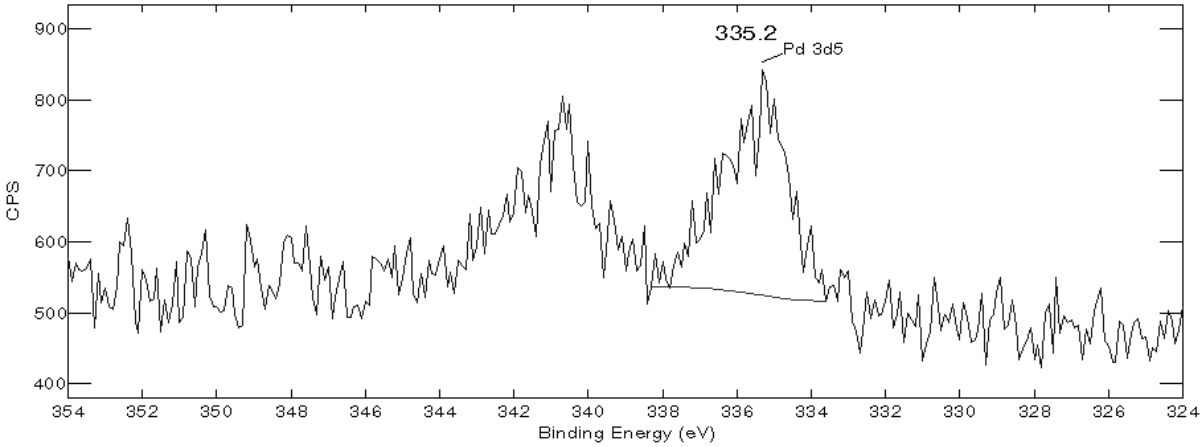


Figure 8: *Spectre XPS d'un support montrant les pics caractéristiques du palladium correspondants aux électrons $3d_{5/2}$ et $3d_{7/2}$.*

Ce résultat n'est pas surprenant puisque, d'une part, le palladium peut facilement s'oxyder du fait de son potentiel redox relativement bas[133], et, d'autre part, il est peu stabilisé par des ligands. Les nanoparticules doivent nécessairement être stabilisées, or, dans notre cas, nous n'ajoutons pas de ligand. Nous pensons donc que la stabilisation des nanoparticules est assurée par la présence des cycles aromatiques, riches en électrons, à la surface du matériau. Par ailleurs, ces particules peuvent être également stabilisées par des ions chlorures présents

[132] M. Brun, A. Berthet, J.C. Bertolini, *J. Electron microscopy and related phenomena*, **104**, 55, 1999.
[133] Wang P.H., Pan C.-Y.; *Colloid Polym. Sci.*, **279**, 171, 2001.

dans le milieu, par des molécules d'eau ou de solvant, ou, donc, par une oxydation superficielle du palladium.

Diffraction de Rayons X :

Le diffractogramme de Rayons X permet de confirmer la présence de palladium métallique. En effet, on trouve deux pics correspondants au palladium métallique de structure cubique faces centrées (groupe Fm3m). Le premier pic se situe à 40° en 2θ et on observe sur des échantillons avec des tailles de particules un peu plus élevées le deuxième pic à environ 46,7°. On obtient des pics larges dus au fait que les particules sont proches de la taille moléculaire. Egalement, les pics sont peu intenses car les nanoparticules sont protégées par la matrice amorphe (pic très large autour de 15 à 25° (2θ)).

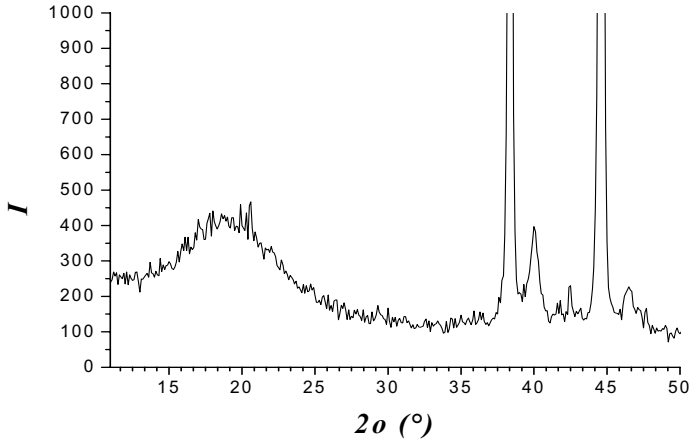


Figure 9: *Diffractogramme de rayons X aux grands angles sur poudre d'un Pd/PHP.*

Microscopie électronique à transmission (MET):

Notre matériau étant initialement trop épais et trop fragile pour être découpé en fines tranches, il n'est pas possible de le visualiser directement par MET. Il est nécessaire d'inclure préalablement une résine (époxy) dans la matrice poreuse, de la polymériser, puis de faire une coupe par ultramicrotomie, afin d'obtenir un film d'une épaisseur suffisamment fine (typiquement 80 nm) pour qu'il soit possible de l'observer en MET.

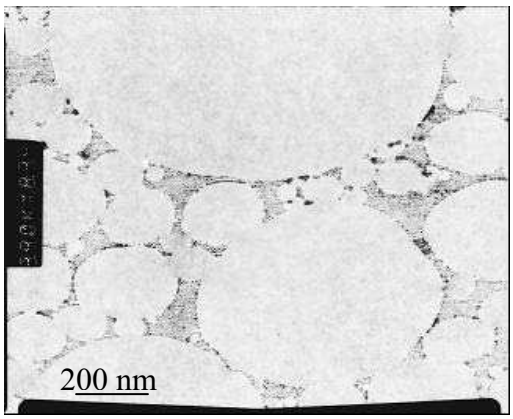


Figure 10: *Cliché de microscopie électronique à transmission d'un Pd/PHP.*

Les éléments les plus riches en électrons apparaîtront le plus foncé. Ainsi, les parties blanches sur les photos correspondront aux pores, les parties grises au polymère (la teinte pouvant varier suivant le polymère) et le noir aux particules de palladium.

Grâce à cette technique, on peut observer une couche bidimensionnelle de l'échantillon. Il faut alors être vigilant, car il n'est pas toujours évident d'en déduire une structure 3D.

Spectroscopie infra-rouge :

Les spectres IR sont comparés pour les supports avec ou sans nanoparticules de palladium. La différence principale est que les pics entre 600 et 900 cm^{-1} disparaissent ou diminuent. Ces pics peuvent être attribués aux rotations hors plan du noyau aromatique. Ainsi, il semble que ces rotations soient diminuées par la présence des particules. Cela semble donc confirmer que le polystyrène participe effectivement à la stabilisation du palladium par des interactions de type π (délocalisation d'e^-).

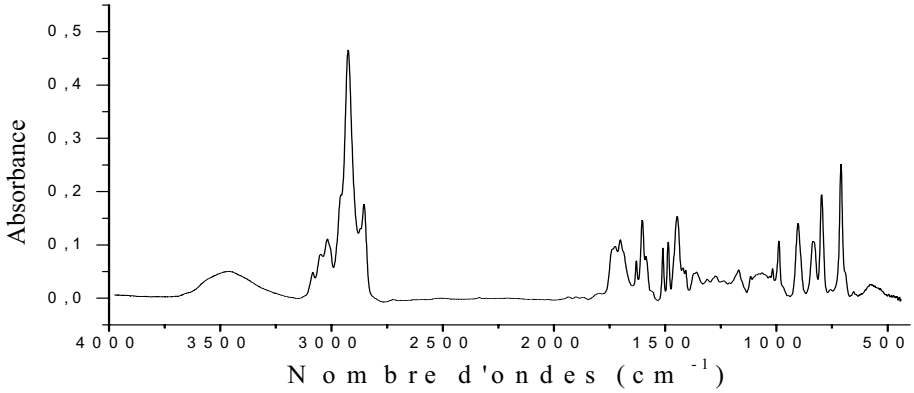


Figure 11 : *Spectre infrarouge d'un Pd/PHP*

Homogénéité du bloc :

Après réduction, les blocs prennent une couleur violette, et l'intensité de cette couleur varie suivant le taux de chargement, mais aussi suivant la taille et la dispersion des nanoparticules. Cela permet donc de vérifier de façon qualitative si la déposition de palladium se fait de façon homogène dans tout le volume du bloc.

C. Etude des paramètres

Nous avons comparé différents paramètres susceptibles d'influencer la génération de nanoparticules, comme par exemple la taille des particules et leur état d'agrégation. Au-delà de ces paramètres classiques, nous nous sommes intéressés à l'homogénéité de la distribution des particules dans le support. Assez rapidement, deux paramètres sont apparus comme les plus influents : la méthode de réduction employée et le solvant.

1. Optimisation du choix du solvant et de la méthode de réduction

Le solvant doit présenter les caractéristiques suivantes : i) être suffisamment polaire pour dissoudre le sel (le K_2PdCl_4), ii) être suffisamment hydrophobe pour bien mouiller la surface du support polymère. Dans un premier temps, nous avons comparé l'eau et un mélange eau/THF. Le tétrahydrofurane (THF) est un bon solvant du polystyrène, ce qui veut dire qu'il va bien mouiller le polystyrène, tout en provoquant le gonflement du support. La 'qualité' du solvant vis-à-vis de la matrice peut être estimée en mesurant la quantité de solvant que peut absorber la matrice. Pour notre support, on peut insérer 2 ml/g d'eau contre 18 ml/g de THF. Pour optimiser le type de solvant à utiliser, les particules ont été générées par la méthode dite de ' réduction spontanée', car l'effet du solvant y est plus frappant. Cependant, des résultats similaires ont été obtenus avec les autres méthodes.

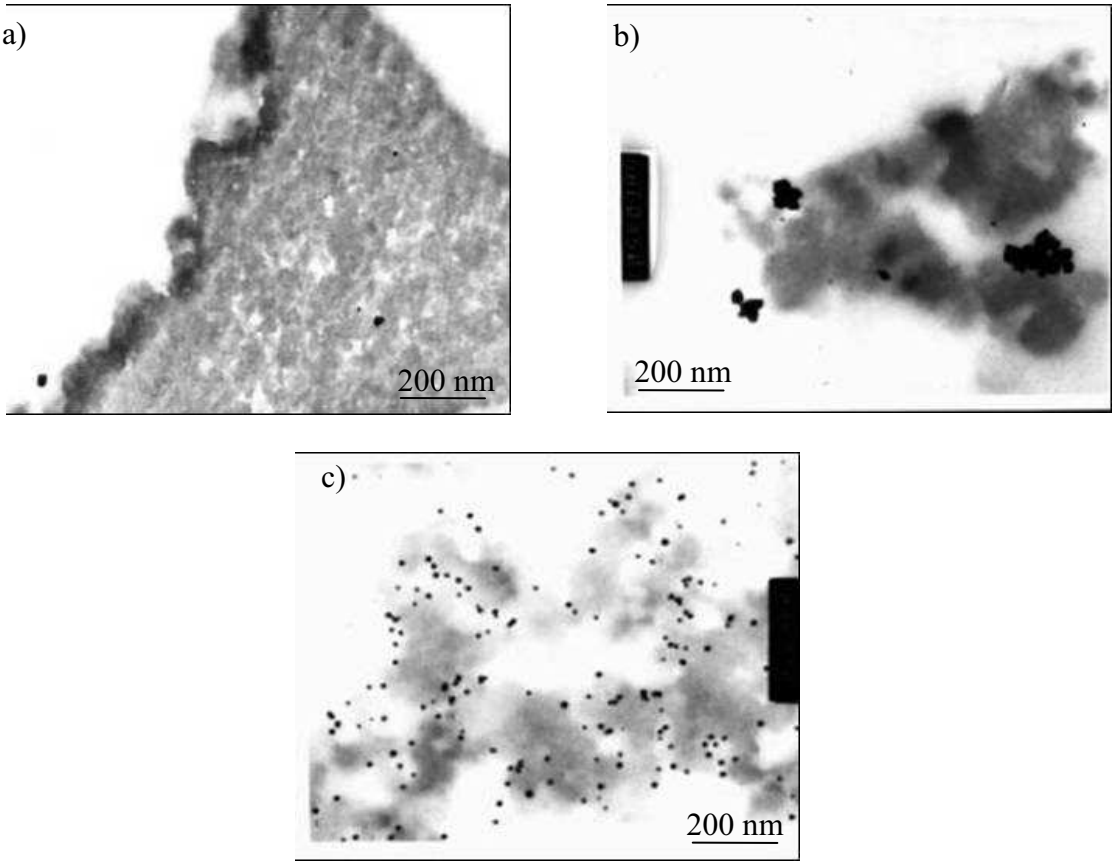


Figure 12: *Photos TEM d'un matériau obtenu par auto réduction de K_2PdCl_4 dans le solvant a) eau, b) eau/ THF 4:1, c) eau/THF 1:1.*

On peut clairement constater sur la figure 12 l'importance d'un bon mouillage. En milieu aqueux, le précurseur ne peut quasiment pas diffuser jusqu'aux sites actifs situés dans les mésopores. La réduction est donc quasi-inexistante. En ajoutant du THF, on observe l'amélioration au fur et à mesure que l'on induit une compatibilité entre la solution et la matrice, et donc que l'on donne accès aux sites de réduction. Si le solvant n'est pas assez hydrophobe, il y aura peu ou pas de sites réactifs, et donc très peu de particules ou des particules agrégées. Le mélange eau/THF 1:1 semble donc un bon compromis et des particules très bien dispersées et de distribution de taille assez resserrée sont obtenues(fig. 12.c).

Pour obtenir des nanoparticules métalliques, une étape de réduction est donc indispensable. Les 3 méthodes que nous avons testées présentent des caractéristiques différentes, par exemple au niveau de la vitesse de réduction. La taille, l'état d'agrégation et la répartition spatiale des particules sont très variables suivant la méthode (fig. 13).

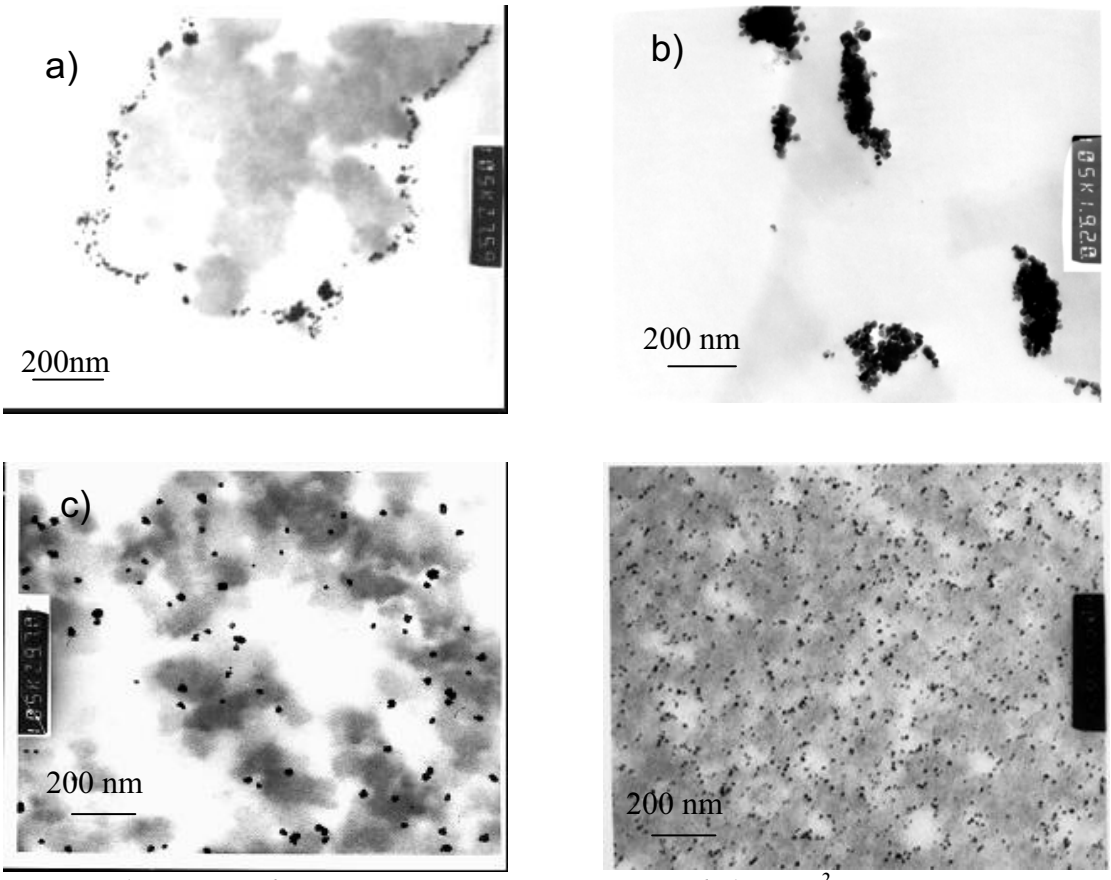


Figure 13: *Photo TEM d'un matériau préparé avec $[K_2PdCl_4]=10^{-2}$ M; Initiateur $[K_2S_2O_8]$ = 0.25 %; Solvant H_2O/THF et la méthode de réduction: a) $NaBH_4$; b) par irradiation UV; c) par auto-réduction, d) par irradiation γ.*

La réduction par $NaBH_4$ est très rapide, mais elle nécessite la dissolution du borohydrure. Dans notre cas, il faut que la réduction se déroule à l'intérieur des pores, et donc que l'agent réducteur ait le temps de diffuser jusqu'au centre du monolithe. On obtient certes des nanoparticules relativement petite (~ 7 nm, fig. 13.a), mais elles sont agrégées, et, de plus, le bloc obtenu est très inhomogène. Cette méthode n'est donc pas adaptée pour les applications envisagées.

La réduction par irradiation UV devrait, en principe, être plus efficace dans notre cas, car plus lente (~ 6h à 250W). Dans les faits, on obtient des particules très agrégées, et le matériau final est toujours inhomogène. Ceci est dû au fait que le rayonnement UV, contrairement au rayonnement gamma, ne pénètre pas dans tout le volume en même temps, c'est-à-dire qu'il est absorbé par le polymère. La réduction a lieu donc en priorité à la surface du monolithe.

Dans ces deux méthodes, on obtient des quantités importantes de taux de chargement en palladium, mais l'inhomogénéité des matériaux finaux est trop importante pour une utilisation en catalyse. Cette tendance est due aux différents temps caractéristiques impliqués dans le processus d'imprégnation/réduction. Le premier est le temps de diffusion du solvant à l'intérieur de la matrice (τ_D) et le deuxième est le temps caractéristique de la réduction (τ_R). Ici, $\tau_R \ll \tau_D$, et la réduction se déroule très rapidement avant que les espèces actives ne pénètrent dans la matrice, ce qui explique une présence de nanoparticules majoritairement en surface du bloc et quasiment pas en profondeur (UV et $NaBH_4$), ou qui n'opère pas dans les mésopores ($NaBH_4$). Nous avons également testé la réduction à l'aide des rayons γ (radiolyse), qui ne sont pas arrêtés par le polymère et se déroule donc dans tout le volume du matériau. Le résultat est nettement meilleur, que ce soit pour la dispersion des particules ou l'homogénéité du bloc, confirmant de façon indirecte notre explication. Un autre avantage de cette méthode est la possibilité de travailler sur de grandes quantités d'échantillons. En revanche, cette méthode n'est pas facile à mettre en œuvre. Nous n'avons d'ailleurs pas cherché à optimiser les conditions (puissance, durée d'exposition).

La méthode qui est apparue la mieux adaptée est également la plus simple, il s'agit de la réduction spontanée. Il s'agit d'une réduction qui se produit spontanément au fur et à mesure de l'imprégnation. C'est un processus très lent (de l'ordre de plusieurs jours, voir cinétiques partie D), de sorte que le solvant peut diffuser à travers la matrice vers les sites actifs. Ces sites, si l'on n'en connaît pas la nature, sont localisés et la réduction ne se produit pas (ou peu) en solution. Nous verrons au cours de ce chapitre que les sites de nucléation sont reliés à la position des radicaux en fin de polymérisation. De par les avantages que peut procurer cette méthode (simplicité, contrôle aisé par la variation des paramètres et la lenteur de la réaction), les résultats qui suivent se rapportent tous à la réduction spontanée.

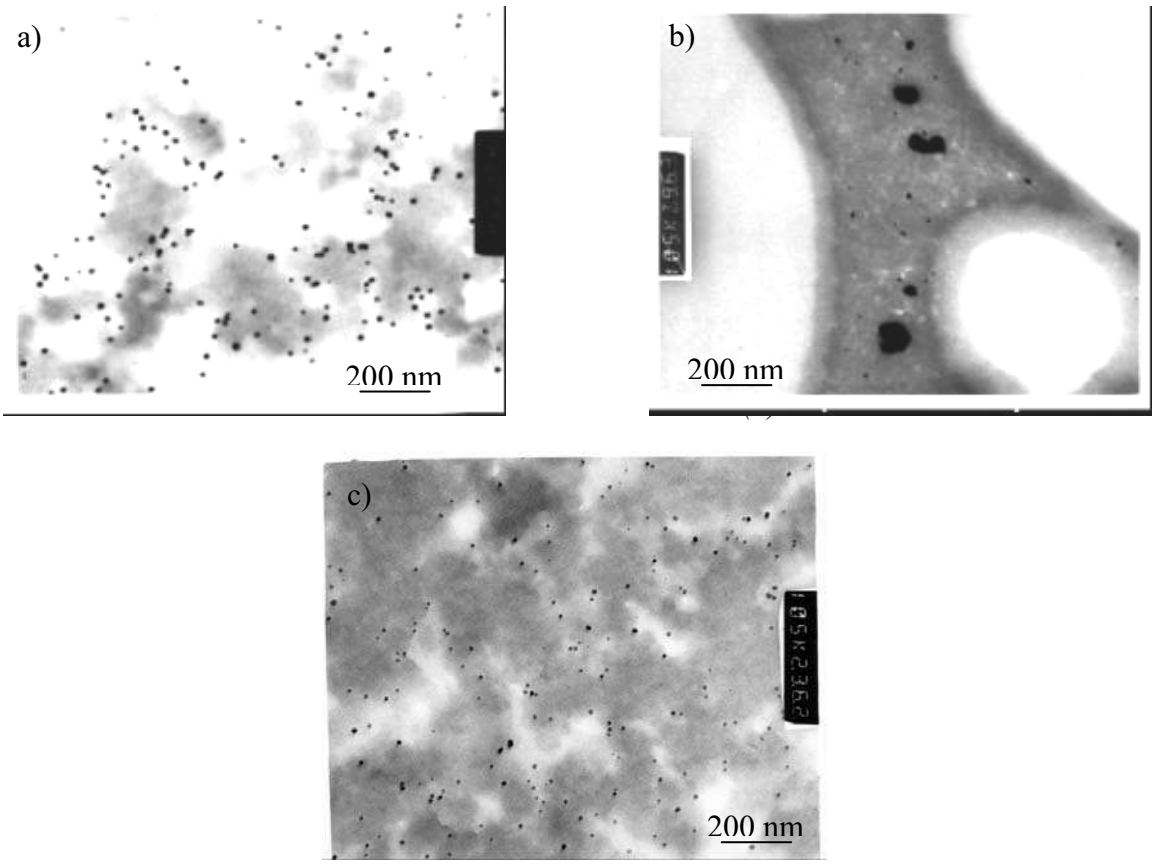
2. Influence des caractéristiques du support

Nous avons testé l'influence de la structure du support sur la génération de nanoparticules, comme la présence de porogène ou la quantité d'agent réticulant. Les résultats sont présentés dans le tableau 1, et les photos de MET des matériaux correspondants sont montrées sur la figure 14.

PHP	$[PdCl_4^-]$ en M	Analyse % Pd massique	Homogénéité du bloc	Taille moyenne des particules (en nm)	Déviation (%)	Dispersion des particules
80% réti.	10^{-2}	2,54	bonne	16.1	97	Agrégé
20% réti.	10^{-2}	1,2	bonne	9,4	23	Bien dispersé
Poro. et 20% réti.	10^{-2}	2,2	bonne	13.8	19	Bien dispersé

Tableau 1 : *Influence des caractéristiques du support sur la génération de nanoparticules.*

La baisse du taux de réticulation implique un taux de gonflement plus élevé en situation de bon solvant. La diffusion du précurseur doit donc être facilitée. De la même façon, le porogène permet de créer de la porosité dans les parois, ce qui facilite également la diffusion du précurseur.



(13) ***Figure 14:*** *Méthode auto et H_2O/THF avec a) porogène et 20% réticulant, b) 80% réticulant, c) 20% réticulant.*

On constate sur les photos de MET de la figure 14 que la diffusion joue bien un rôle prépondérant dans le phénomène de réduction. Ainsi, avec un support qui ne gonfle pas (tel que celui de la figure contenant une forte proportion d'agent réticulant), des particules agrégées et très polydisperses sont obtenues. On peut par exemple penser qu'il y a moins de sites réactifs à cause d'une polymérisation plus complète (et donc moins de radicaux), et donc

croissance de moins de particules. Cela explique le taux de palladium plus important, mais également la formation de grosses particules par nucléation hétérogène. Si le support peut gonfler, on obtient des particules beaucoup mieux dispersées et une distribution de taille bien plus étroite. Si des mésopores sont rajoutés pour faciliter la diffusion, la même situation apparaît avec plus de palladium incorporé (2,2% contre 1,2%) et des particules légèrement plus grosses. Bien entendu, un bon compromis devra également tenir compte de la résistance mécanique des supports qui est moins grande lorsque le matériau contient un porogène.

3. Influence de la nature du précurseur métallique

Le type de précurseur métallique joue évidemment un rôle prépondérant sur plusieurs points. Il va, comme nous l'avons vu, influer sur le solvant à utiliser. Si on prend un sel, on utilise un solvant plutôt polaire, mais des composés solubles dans les solvants organiques comme l'acétate de palladium (soluble dans le THF) peuvent également être choisis. Suivant le précurseur métallique, la situation en termes de taille de nanoparticules n'est pas la même, puisque leur potentiel d'oxydo-réduction n'est pas identique. Enfin, les ligands du précurseur participent en général à la stabilisation des particules, ce qui veut dire que la réactivité de la particule va varier suivant la nature du précurseur de départ.

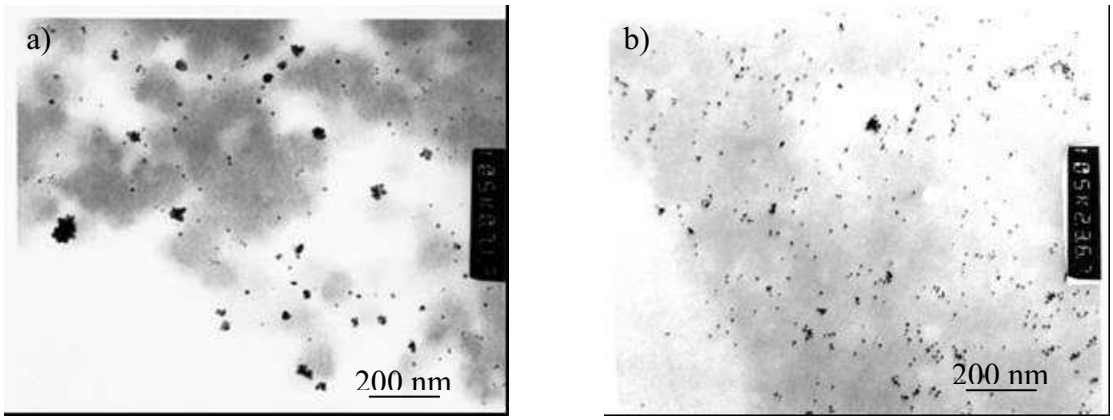


Figure 15: *Photo de MET de PHP réalisée dans un mélange eau-éthanol (1:1) avec le précurseur a) K_2PdCl_4, b) $PdCl_2$.*

Sur la figure 15, l'unique différence est le précurseur utilisé : tétrachloropalladate de potassium dans un cas (fig. 15-a) et chlorure de palladium dans l'autre (fig. 15-b). Ce dernier est un composé plus soluble dans les solvants organiques, il y a donc moins d'agrégation et des particules mieux dispersées.

4. Influence de l'amorceur de polymérisation

Les monomères que nous utilisons polymérisent de façon radicalaire. Un amorceur doit donc être ajouté pour générer l'espèce radicalaire active et initier la réaction. Les radicaux sont capables de réduire un cation métallique en métal et cela est l'une des causes possibles de la réduction spontanée. Pour vérifier cela de manière expérimentale, nous avons fait varier la nature et la concentration de l'amorceur. Notamment, nous avons profité du fait que cet amorceur peut être placé suivant, sa nature, dans la phase aqueuse ou apolaire de l'émulsion. Très simplement, et de façon intuitive, on peut penser que lorsque l'amorceur est soluble dans la phase aqueuse, la polymérisation va commencer à l'interface avec la phase organique, puis se propager dans tout le volume du polymère. A l'inverse, si l'amorceur est placé dans la phase huile (monomères), la polymérisation commencera dans le volume du matériau (au cœur de la phase organique) pour se propager vers l'interface, laissant ainsi des sites actifs pour la réduction majoritairement placés à la surface des macropores.

Nous avons utilisé 3 initiateurs différents :

- $K_2S_2O_8$ (soluble dans l'eau)
- AIBN (soluble dans l'huile)
- BPO (soluble dans l'huile)

Initiateur	$[PdCl_4^-]$ en M	Analyse (% massique)	Taille moyenne Des particules (en nm)	Déviation (%)	Dispersion des particules
$K_2S_2O_8$ (3‰)	10^{-2}	2,3	13.8	19	Bien dispersé
AIBN (3‰)	10^{-2}	3,3	11.9	24	Un peu agrégés
BPO (3‰)	10^{-2}	3	12.0	26	bien dispersé

Tableau 2: *caractéristiques des supports obtenus en variant la nature de l'amorceur. Le solvant est un mélange H_2/THF.*

L'idée, en comparant un amorceur soluble dans l'eau et un soluble dans l'huile, et si les radicaux sont bien impliqués dans le processus de réduction, est de réussir à contrôler l'emplacement des particules. En effet, avec un initiateur dans la phase aqueuse, la polymérisation doit s'amorcer d'abord en surface et se propager ensuite vers le centre. Davantage de radicaux actifs devraient donc être trouvé dans les mésopores. Inversement, avec l'amorceur dans la phase huile, les radicaux devraient être présents majoritairement à l'interface avec les macropores.

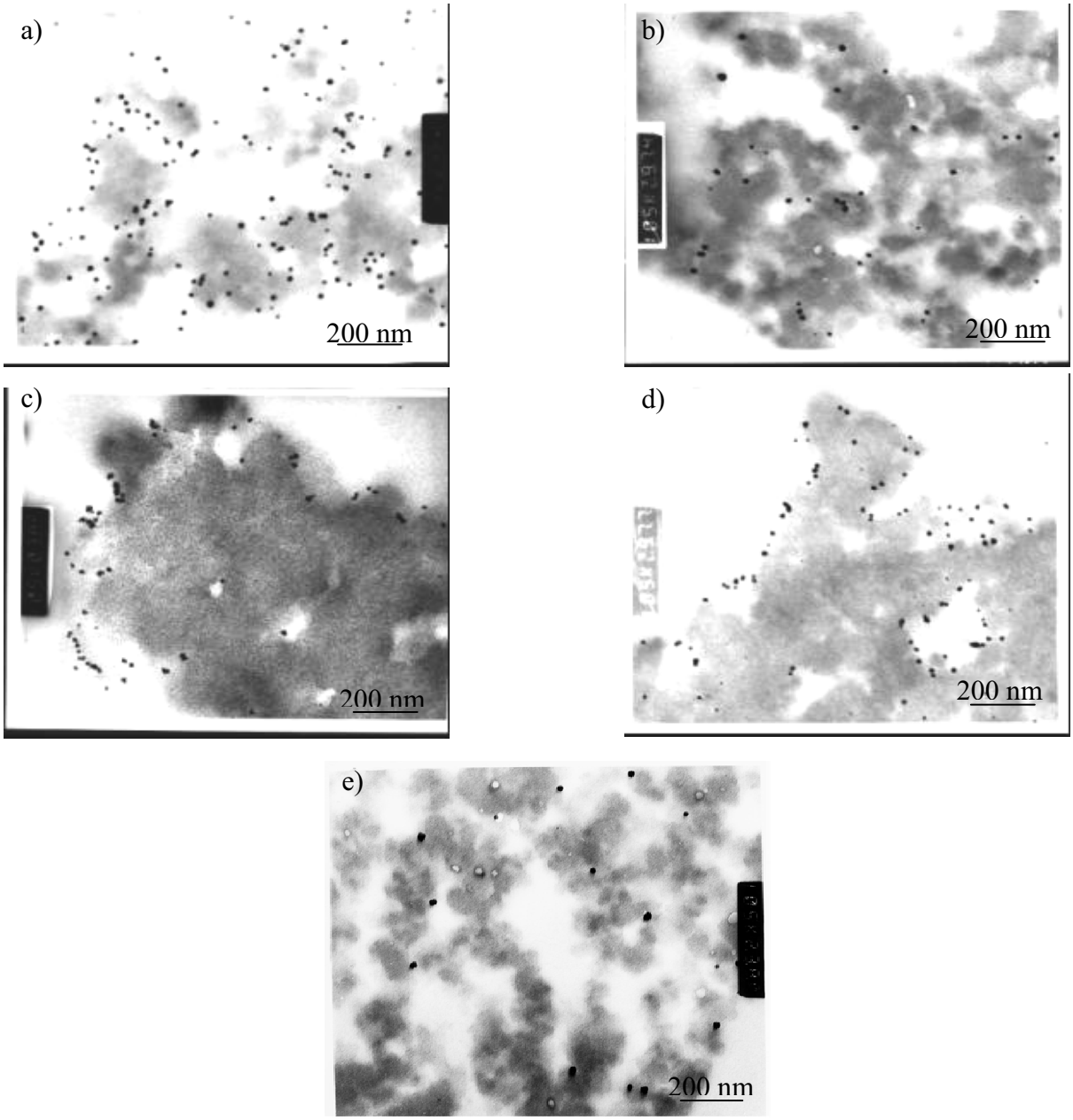


Figure 16: *Méthode auto et H_2O-THF avec a) $K_2S_2O_8$ 3‰ , b) $K_2S_2O_8$ 1%, c) 3‰ AIBN, d) 3‰ BPO, e) 3% $K_2S_2O_8$.*

Il semble que l'on retrouve bien ce phénomène en comparant les photos de MET. Par exemple, sur les photos c) et d) de la figure 16, pour lesquelles les amorceurs utilisés étaient dans la phase organique, les particules se situent en surface des macropores. Par ailleurs, les autres propriétés de ces matériaux sont relativement semblables (taille des particules, taux de chargement).

L'influence de la concentration en initiateur sur la position des particules a également été testée. La comparaison des photos a) et b) de la figure 16 montre que plus on met d'initiateur et moins il y a de particules, et donc de sites actifs. Ce résultat peut s'expliquer par

une polymérisation plus complète et plus rapide, et donc une consommation des radicaux plus importante.

5. Influence de la température

La température peut également jouer un rôle important dans la synthèse de nanoparticules. Elle peut modifier par exemple l'équilibre thermodynamique (stabilité du complexe de palladium), ou bien faciliter la réduction (apport d'énergie). Par ailleurs, le taux de gonflement du support peut augmenter et donc avec lui la diffusion des espèces à l'intérieur de la matrice. A une température de 40°C, la réduction est beaucoup plus rapide, de l'ordre de 24h contre 14 jours à température ambiante. Quelle que soit la température (30, 35 et 40°C), la réduction a été effectuée pendant 24h.

solvant	Température	Initiateur	Analyse % massique	Taille moyenne des particules (en nm)	Déviation (%)
H/T	Amb.	$K_2S_2O_8$	2,2	13,8	19
H/T	Amb.	BPO	3	12	26
H/T	30	$K_2S_2O_8$	3,4	*	*
H/T	30	BPO	3,5	12,18	19,4
H/T	35	$K_2S_2O_8$	3,4	14,63	25,8
H/T	35	BPO	3	12,34	15,8
H/T	40	$K_2S_2O_8$	5,4	*	*
H/T	40	BPO	4,2	20,3	29
H/DMF	30	$K_2S_2O_8$	3,5	7,1	27,7
H/DMF	60	$K_2S_2O_8$	3,6	4,67	43,9

Tableau 3: *Caractéristiques des polyHIPEs obtenus en variant la température et l'amorceur de polymérisation.(* mesures non effectuées)*

On remarque avec le tableau 3 que, comme attendu, le taux de chargement en palladium augmente avec la température. En effet, la réduction se fait plus facilement et le précurseur diffuse mieux. L'augmentation de la cinétique entre la température ambiante et 30°C, si elle était attendue, parait extrêmement brutale (de 2% massique en 14 jours à température ambiante, le taux de chargement passe à 3% en 24h à 30°C).

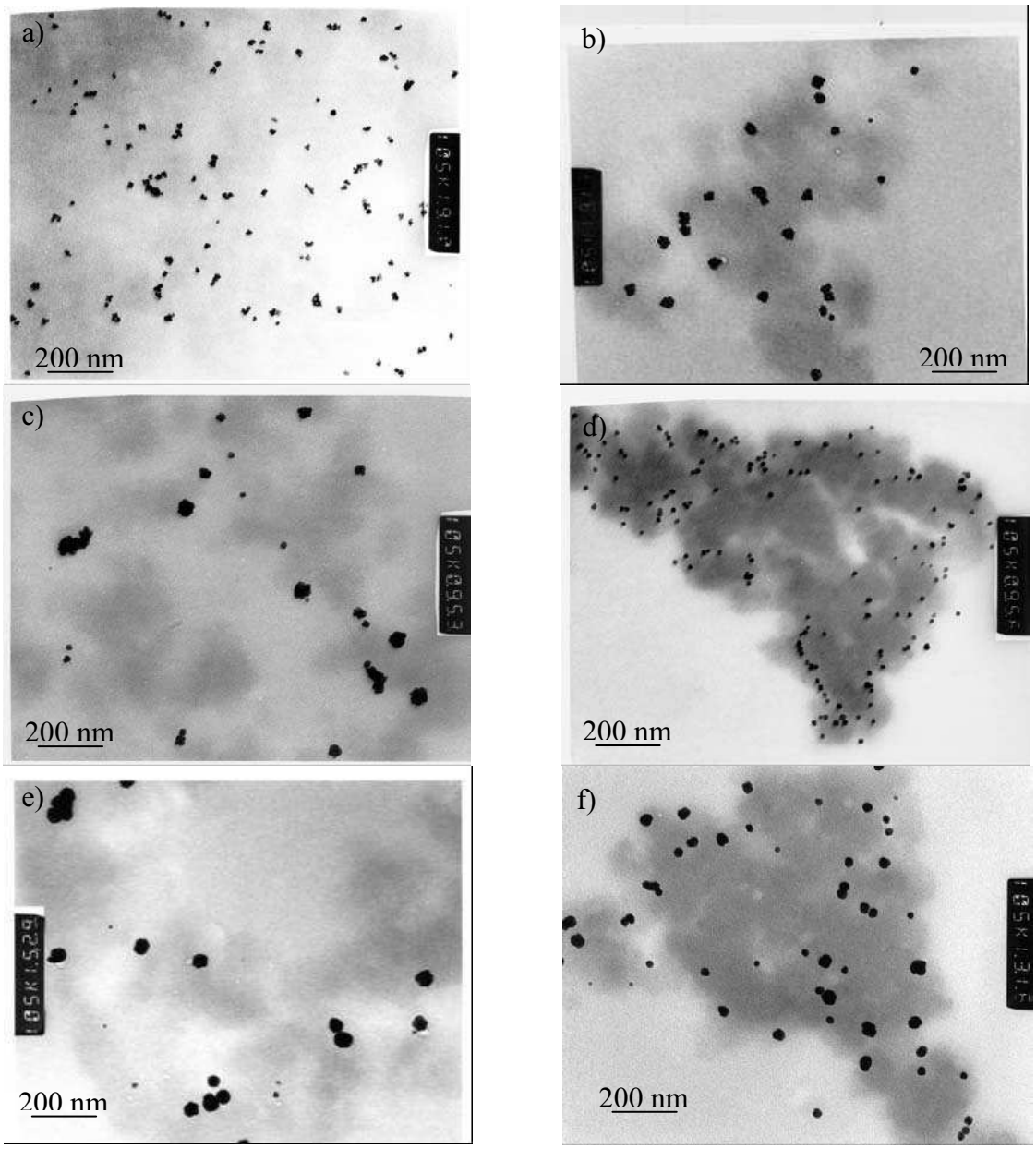


Figure 17: *Photo MET d'un polyHIPE réalisé à différentes températures et avec différents amorceurs : a) 30°C et $K_2S_2O_8$, b) 30°C et BPO, c) 35°C et $K_2S_2O_8$, d) 35°C et BPO, e) 40°C et $K_2S_2O_8$, f) 40°C et BPO, g) 30°C, $K_2S_2O_8$ et H_2O/DMF comme solvant, h) 60°C, $K_2S_2O_8$ et H_2O/DMF comme solvant.*

La variation de la taille des particules et de l'état d'agrégation est plus chaotique et donc difficile à interpréter (fig. 17). En chauffant, on peut penser obtenir des particules plus petites du fait de la réduction plus facile. En fait, cet effet est contre balancé par l'accélération de la diffusion et par l'affaiblissement de la stabilisation. Les particules ont alors tendance à s'agréger et éventuellement à coalescer. Les photos a), c) et e) de la figure 17 montrent l'évolution à respectivement 30, 35 et 40 °C avec du $K_2S_2O_8$ comme amorceur de polymérisation, et les photos b), d), f) montrent la même évolution avec du BPO comme

amorceur. Ces expériences sont équivalentes à des mesures de cinétique puisque les échantillons sont observés avec le même temps d'imprégnation (24h) mais à différentes températures. Dans tous les cas, les particules ont tendance à grossir et à s'agréger avec la température.

6. Influence du type de monomères

Le poly(styrène-co-Divinylbenzène) possède une T_g supérieur à 100°C. Il s'agit donc d'un matériau cassant. Le polyHIPE correspondant s'est révélé fragile (à cause de l'ajout de porogène) et assez sensible à l'abrasion (dégradation par frottement du barreau agitateur). Une solution est le remplacement de tout ou partie des monomères par des monomères de types acrylates, par exemple, dont le polymère correspondant est plus élastique et va donc apporter une meilleure résistance mécanique.

Nous avons remplacé le divinylbenzène par un acrylate difonctionnel, l'hexanediol-diacrylate. Ce changement améliore de façon significative la résistance à l'abrasion et, de plus, les résultats obtenus avec le styrène/divinylbenzène ne sont pas modifiés (influence des différents paramètres). On note toutefois une stabilisation légèrement accrue par les doublets portés par les oxygènes du groupement acrylates, qui peuvent coordiner le palladium (infra-rouge). La fragilité du styrène/divinylbenzène entraîne quelquefois des irréproductibilités au niveau du taux de chargement en palladium. Ceci est probablement dû à une dégradation de la structure du support. Le remplacement par un acrylate semble résoudre ce problème de reproductibilité.

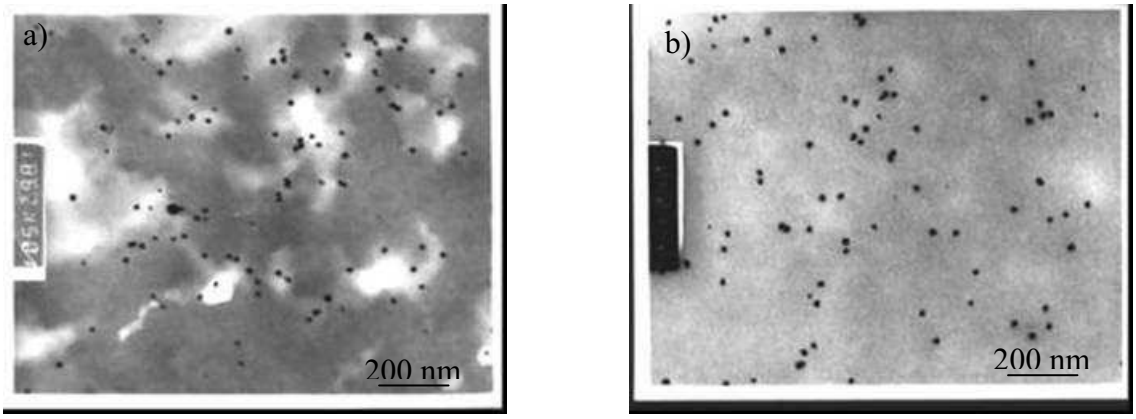


Figure 18: *photos MET d'un Pd/PHP avec comme polymère a) un mélange styrène/divinylbenzène avec un porogène, b) un mélange styrène/hexanedioldiacrylate avec un porogène.*

7. Influence de la concentration en précurseur métallique

La quantité de palladium incorporée est également un facteur critique puisqu'il y a très souvent une valeur optimale pour une application précise. Dans notre cas, un moyen simple de la contrôler est de jouer sur la concentration en précurseur métallique dans la solution. Nous pouvons ainsi obtenir entre 0,3 et 6 % de palladium en changeant la concentration en K_2PdCl_4 de 10^{-3} à 5.10^{-2}. De plus, dans cette gamme de concentrations, il n'y a pas de variation significative de la taille moyenne ou de la dispersion des particules. Cette méthode a l'avantage d'être extrêmement simple.

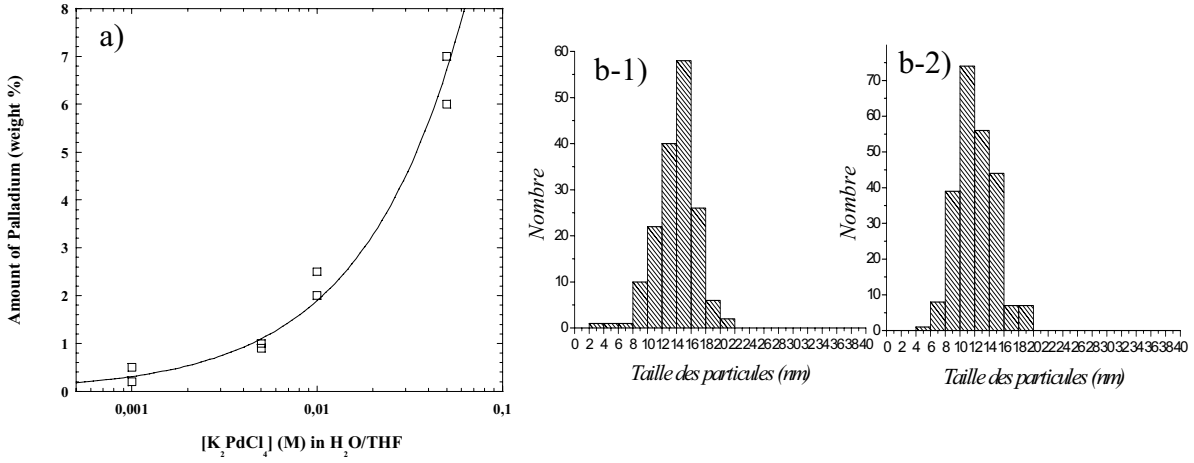


Figure 19: *a) Courbe montrant la variation du taux de chargement en palladium du support en fonction de la concentration en précurseur. La ligne pleine n'est pas un paramétrage. Quantité d'initiateur: [$K_2S_2O_8$] = 0.25 %; Solvant H_2O/THF; b) Histogramme de la distribution en taille des nanoparticules, solvant: H_2O/THF et concentration en précurseur de b-1) 10^{-2}M, b-2) 5.10^{-2}M.*

D. Cinétique de croissance

Le procédé de réduction spontanée étant lent, une cinétique a été réalisée pour essayer de mieux comprendre le phénomène. Sur la figure sont représentés une photo de MET et l'histogramme de taille des particules correspondant pour un support à 3 temps différents, 5h, 50h et 14 jours. La cinétique d'évolution de deux paramètres (la taille moyenne des particules et le taux de chargement en palladium) est présentée sur la figure 21.

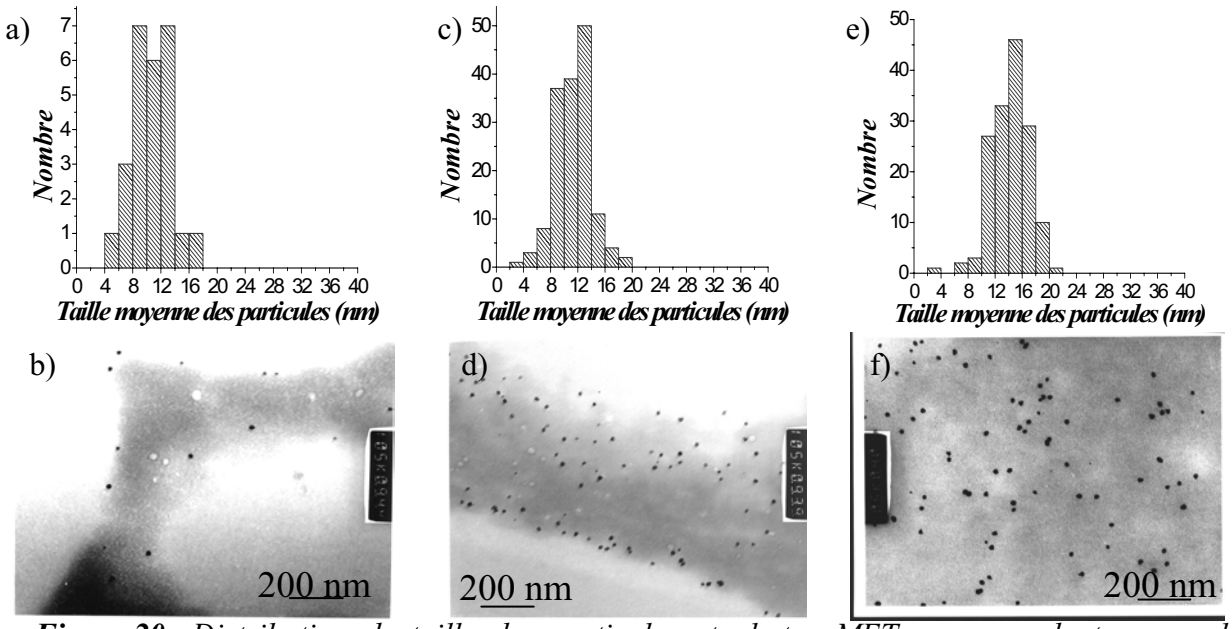


Figure 20: *Distribution de taille des particules et photos MET correspondantes pour la méthode d'auto-réduction dans H2O/THF et un temps de réduction de a),b) 5h, c),d) 50h, e),f) 14 jours.*

On peut remarquer deux phases dans ce processus. Une première phase (t < 5h) au cours de laquelle la réduction est relativement rapide, avec un taux de palladium augmentant rapidement. Les particules sont assez grosses (pas de trace de petites particules), ce qui laisse supposer que la réaction de réduction en elle-même est assez rapide, probablement à cause de la concentration relativement importante (10^{-2}M). La deuxième phase est beaucoup plus lente avec une croissance contrôlée par le temps caractéristique de diffusion des précurseurs jusqu'aux particules. Il y a donc pour cette partie une nucléation hétérogène et non une agrégation de particules.

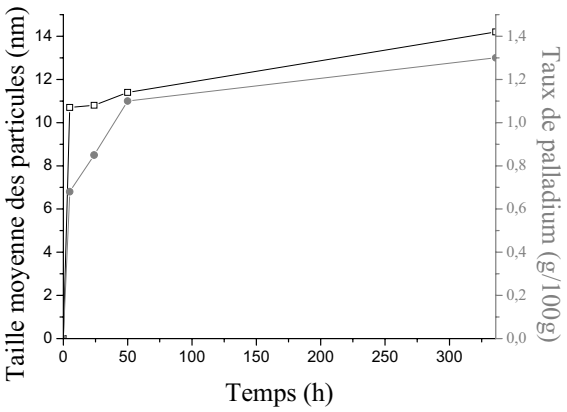


Figure 21: *Courbe montrant l'évolution de la taille moyenne des particules en fonction du temps pour la méthode de réduction spontanée.*

Nous avons vu que les nanoparticules étaient faiblement stabilisées, il est donc surprenant d'arriver à des particules monodisperses et très bien dispersées dans la matrice. Effectivement, cette situation est temporaire puisque lorsqu'on laisse imprégner trop longtemps (2 mois dans notre cas), les particules se réarrangent en gros agrégats comme illustré sur la figure 22.

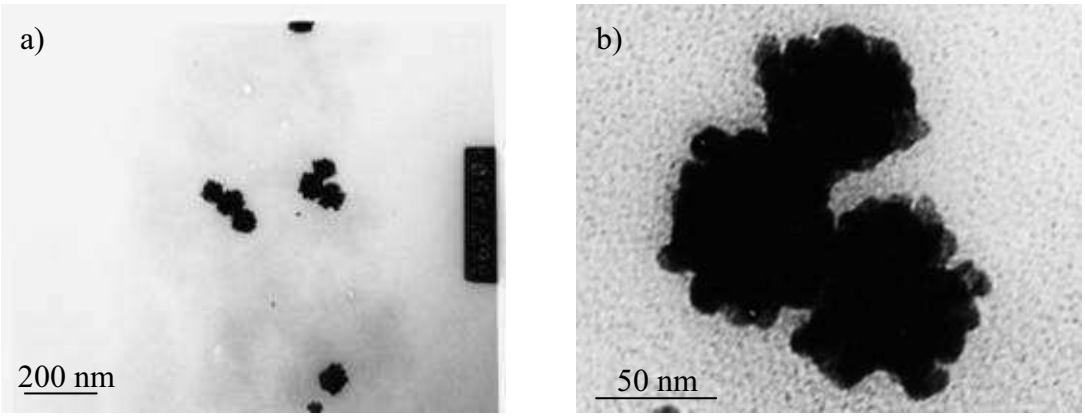


Figure 22: *Photos MET montrant les nanoparticules obtenues après 2 mois d'imprégnation de la matrice par une solution de K_2PdCl_4 à différents grossissements.*

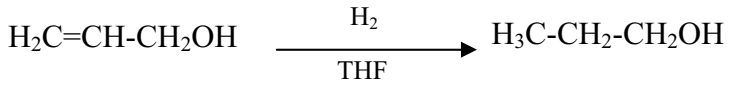
E. Conclusion

Nos choix (arbitraires) initiaux de la durée d'imprégnation (15 jours) et du solvant (un mélange H_2O/THF) se sont révélés satisfaisants. Nous obtenons un support homogène, avec des particules bien dispersées, une distribution de taille étroite et un taux de chargement convenable. C'est donc ce support que nous allons tester en catalyse.

Les caractéristiques du support sont contrôlables par des moyens empiriques (variation de différents paramètres), mais nous n'avons malheureusement pas pu connaître le mécanisme de réduction avec certitude. Il est cependant clair que les radicaux présents en fin de polymérisation (chaînes en croissance) sont impliqués dans le processus, mais ce n'est probablement pas l'agent réducteur, ne serait-ce que pour la réactivité importante de ce type de radicaux avec l'oxygène de l'air.

III. Catalyse

Le but de cette étude étant la réalisation d'un catalyseur, nous avons choisi deux réactions pour tester l'activité de notre matériau. Il ne s'agit pas ici d'une étude exhaustive, mais plus d'une étude préliminaire. La première réaction est l'hydrogénation de l'alcool allylique en propanol.[134]



Cette réaction a été choisie pour ses conditions réactionnelles extrêmement favorables : température et pression ambiante, mais surtout présence d'une atmosphère réductrice (H_2). Ce dernier point est important car il permet d'éviter les phénomènes d'oxydation de nanoparticules, qui est l'un des processus de désactivation des catalyseurs métalliques.

La mesure du taux de conversion a été faite de façon qualitative par la comparaison de la surface des pics correspondants en chromatographie gaz. Nous utilisons le Pd/PHP obtenu par réduction spontanée et faisons la comparaison avec du palladium sur charbon commercial (Pd/C 5%), qui est le catalyseur supporté le plus utilisé. Pour cela, les quantités sont ajustées de façon à avoir un temps de réaction du même ordre de grandeur pour les deux supports.

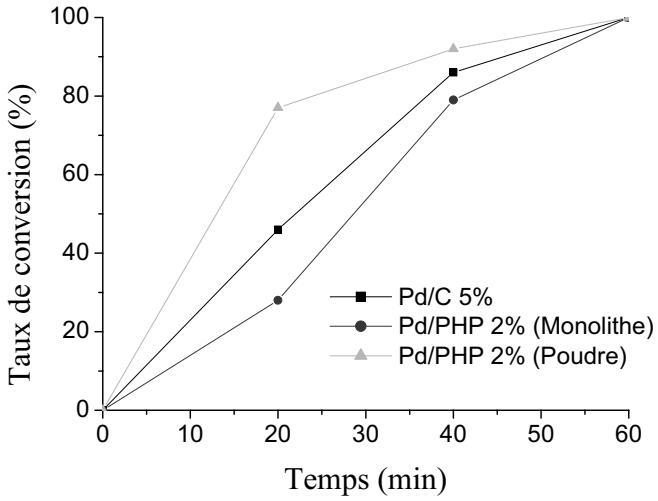


Figure 23: *Taux de conversion en fonction du temps pour les 3 systèmes étudiées lors de l'hydrogénation de l'alcool allylique.*

[134] Chen C.-W., Serizawa T., Akashi M.; *Chem. Mater.*, **11**, 1381, 1999.

La figure montre les cinétiques obtenues pour les 3 systèmes étudiés :

- le Pd/C 5% (0,025 moles),
- le Pd/PHP sous forme de bloc (0,04 moles),
- le Pd/PHP sous forme de poudre (0,04 moles, les blocs sont broyés grossièrement au mortier).

Pour avoir un temps de réaction équivalent entre les différents supports, nous avons utilisés 1,5 fois plus de palladium avec notre support que dans le support commercial, le Pd/C. L'activité de notre catalyseur est donc en dessous de celle du Pd/C. Maintenant, l'utilisation sous forme de bloc n'est pas adaptée à ce mode de réaction en 'batch' puisque, nécessairement dans ce cas, limitée par la diffusion des espèces. La cinétique de réaction est donc logiquement inférieure, ce qui a pu être testé en broyant le même catalyseur avant la réaction. La cinétique obtenue est alors nettement plus rapide.

Pour synthétiser un catalyseur supporté réellement intéressant, il faut également que celui-ci soit recyclable. Nous avons testé l'évolution de la cinétique jusqu'à la sixième réutilisation (fig. 24). On observe dans un premier temps une augmentation de l'activité très importante, avec une réaction terminée au bout de 20 min, ce résultat étant conservé ensuite.

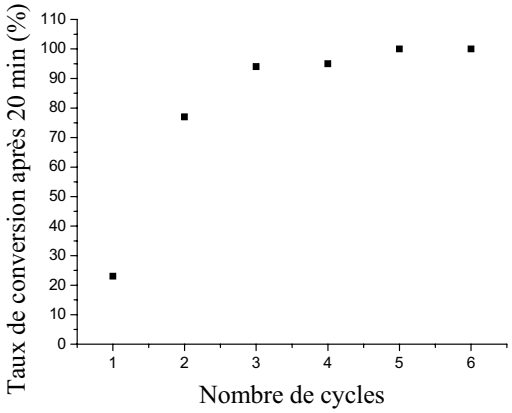


Figure 24 : *Courbe montrant l'évolution du taux de conversion après 20 min avec le nombre de cycles du support pour l'hydrogénation de l'alcool allylique.*

Ce comportement n'est pas inhabituel et plusieurs exemples existent dans la littérature. Dans notre cas, deux explications sont possibles. La première est l'altération mécanique du support par le barreau agitateur. Egalement, la réaction se fait sous atmosphère réductrice (H_2) et les expériences d'XPS ont montré que le monolithe présentait une oxydation de surface. Or, l'oxyde de palladium n'est pas actif pour l'hydrogénation. Il se pourrait donc que l'augmentation de l'activité au cours du cycle soit due à la réduction de cet oxyde.

Au final, notre catalyseur semble présenter une forte activité pour cette réaction et peut être réutilisé au moins 6 fois sans diminution de ses propriétés catalytiques.

Nous avons également testé l'utilisation de notre catalyseur pour une réaction de couplage de type Suzuki entre l'acide phénylboronique et l'iodobenzène. Cette réaction se déroule dans des conditions beaucoup plus sévères, aussi bien au niveau de la température (~ 100°C), de l'atmosphère (air, donc un milieu oxydant) ou des conditions (présence d'une base).

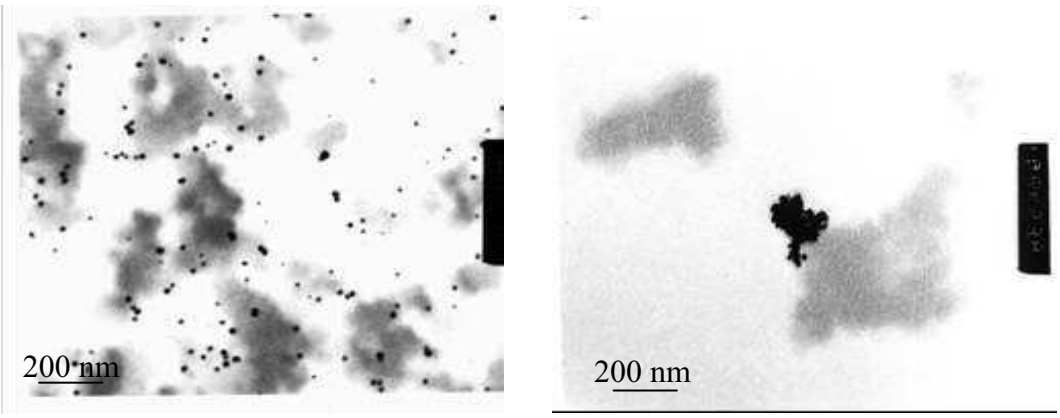


Figure 25: *Photos TEM du catalyseur Pd/PHP a) avant catalyse, b) après la réaction de couplage Suzuki.*

Notre catalyseur s'est révélé peu adapté à ce type de réaction. Le taux de conversion est très faible (< 10%) et il s'est produit un fort relargage en solution (le taux de chargement est passé de 2% à 0,5% massique en palladium). Les photos de MET de la figure 25 montrent également une agrégation des particules à la suite de la réaction. Ce phénomène est à rapprocher des cinétiques de croissance. On constate en effet une stabilisation faible des nanoparticules, particulièrement lors de conditions difficiles (à haute température notamment).

Pour s'intéresser aux réactions de couplage carbone-carbone, qui est un sujet prometteur, il convient donc de mieux stabiliser les nanoparticules. Pour cela, une façon relativement simple de procéder, et pour laquelle nous possédons les compétences, est de fonctionnaliser la matrice. C'est ce que nous présentons dans le chapitre suivant.

Synthèse de supports pour la catalyse de la réaction de couplage de type Suzuki

I. Préparation de supports optimisés : Fonctionnalisation et conditions de synthèse.

Il apparaît clairement, après le chapitre 2, que la stabilité et l'environnement des nanoparticules de palladium sont deux des données clés pour contrôler l'activité catalytique du support. Il faut donc fonctionnaliser le support par des ligands appropriés qui doivent, dans l'idéal :

- stabiliser des particules de très petite taille de façon à maximiser la surface de réaction,
- offrir un bon compromis entre une bonne stabilisation et une bonne activité des nanoparticules.

Plusieurs fonctionnalisations ont été testées. Parmi les fonctions capables de complexer les métaux proposés dans la littérature, nous avons utilisé celles présentées sur la figure 1.

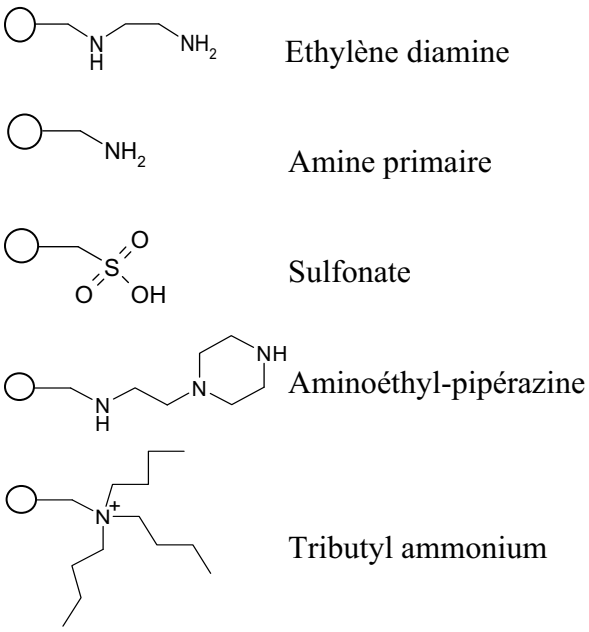


Figure 1 : *Présentation des supports fonctionnels synthétisés*

Pour la fonctionnalisation, nous avons utilisé une méthode simple et susceptible de donner une bonne répartition en volume. Ceci est nécessaire afin de ne pas alourdir la préparation du catalyseur, l'homogénéité étant indispensable pour pouvoir comparer les différents supports. Dans certains cas, nous n'avons pas obtenu une fonctionnalisation homogène, ce qui se visualise facilement par une différence de couleur sur l'échantillon macroscopique. De tels supports n'ont pas été testés en catalyse par souci de reproductibilité. Pour la formulation de l'émulsion, dans la majorité des cas, une partie du styrène a été remplacée par un monomère fonctionnel, le chlorométhylstyrène. Son avantage est qu'il ne déstabilise pas l'émulsion et qu'il est ainsi possible d'en incorporer une grande quantité. De plus, le chlore en position benzylique est un groupement labile, qui peut être facilement remplacé par substitution nucléophile. Nous avons ainsi obtenu une famille de supports fonctionnalisés.

A partir de ces matériaux de base a été préparée une gamme de supports contenant du palladium. Pour cela, nous avons fait varier plusieurs paramètres lors de l'étape d'imprégnation, à savoir la nature du précurseur métallique (le tétrachloropalladate de potassium, principalement soluble dans l'eau, ou l'acétate de palladium, qui se solubilise dans des solvants organiques comme le THF) et le type de solvant (eau-THF, THF, eau-éthanol, DMF, eau-DMF). Le tétrachloropalladate de potassium et l'acétate de palladium sont deux des précurseurs les plus utilisés pour générer des nanoparticules de palladium.

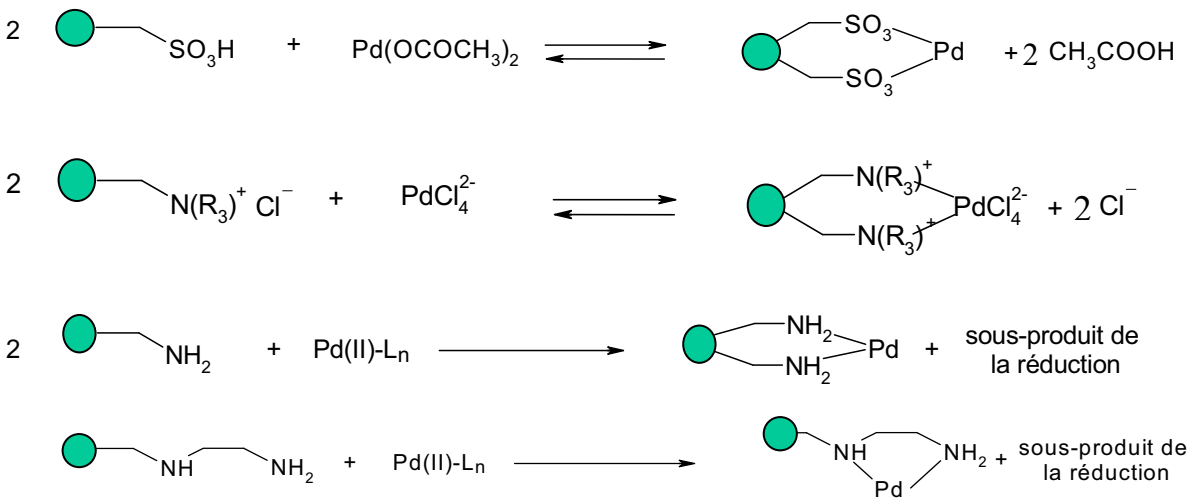


Figure 2 : *Stoechiométrie théorique pour la stabilisation des nanoparticules de palladium par les fonctions utilisées.*

Dans le cas des fonctions sulfonate et ammonium quaternaire, comme indiqué sur la figure 2, il s'agit d'une stabilisation de type électrostatique. En revanche, le palladium est lié par des liaisons de coordination aux fonctions amine et éthylènediamine (fig. 2). La fonction aminoéthyl-pipérazine peut stabiliser les particules par ces deux méthodes ; de manière covalente par l'amine secondaire, ou électrostatique par l'hétérocycle, mais il est plus probable qu'il s'agisse dans ce cas d'un mélange des deux types de stabilisation, et il est donc difficile de définir une stoechiométrie théorique. Dans tous les cas, les complexes de palladium formés sont beaucoup plus difficiles à réduire que le tétrachloropalladate de palladium, par exemple, et nous n'avons pas observé de réduction 'spontanée' telle que celle décrite dans le chapitre II. Le borohydrure de sodium en excès, qui est un réducteur très puissant, est utilisé pour effectuer cette réduction.

Méthodologie de la fonctionnalisation du support et de la croissance des nanoparticules

Nous avons procédé à une étude systématique des différents supports synthétisés. Nous décrivons tout d'abord la méthode utilisée pour la fonctionnalisation de surface, en déterminant le taux de chargement du support et en vérifiant la composition du support par infrarouge. La génération de palladium a été réalisée dans différentes conditions, en variant le type de solvant, la nature du précurseur dans certains cas et également la composition du solvant. Dans ce dernier cas, l'opération a été effectuée en rajoutant une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique (HCl). Le pH peut par exemple influer sur le précurseur métallique (modification des ligands par exemple). Une fois la croissance des nanoparticules effectuée, nous commenterons et comparerons les résultats en se basant sur plusieurs techniques :

- Analyse élémentaire

Cette technique donne accès à la quantité relative de chaque élément chimique dans les supports, ce qui permet de remonter à la quantité de fonction. On obtient ainsi ce que l'on appelle le taux de chargement du support, qui peut s'exprimer en pourcentage massique, ou bien en mmol d'élément par gramme de support. Cela nous permet de doser la quantité de fonctions (amine, sulfonate, …) greffées sur le support ainsi que la quantité de palladium. Un paramètre important sur lequel nous allons raisonner est le rapport molaire de la quantité de

ligand sur la quantité de palladium. On peut ensuite comparer ce rapport expérimental avec le rapport théorique déduit de la figure 2.

Les valeurs données par cette technique sont à relativiser, et ce pour plusieurs raisons. En général, les données fournies par cette technique sont assez fiables (de l'ordre de 0,3%), mais ce n'est plus le cas avec des supports polymères réticulés. Par exemple, un même support chloré a obtenu un taux de chargement en chlore variant entre 9 et 10% massique en fonction chlore. L'erreur apportée par la technique pour nos supports serait donc de l'ordre de 10-20 %. Par ailleurs, rappelons que le matériau est hétérogène. De ce fait, les valeurs obtenues sont entachées, là aussi, d'une certaine incertitude.

- Infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de vérifier la présence des groupements après fonctionnalisation, puis également de déterminer de quelle façon la présence des nanoparticules de palladium affecte les modes d'absorption IR. En se référant aux valeurs données dans les tables,[135] on peut attribuer les pics présents sur le spectre à différents groupements chimiques. Dans notre cas, l'attribution des pics est quelquefois délicate, d'une part parce que beaucoup de pics sont observés (polystyrène, double liaisons, acrylate, intermédiaires de synthèses piégés sur le support), et d'autres part parce que certaines fonctions (comme les amines, par exemple) donnent naissance à des pics peu intenses, et donc difficiles à identifier.

- Spectroscopie de photo-émission X (XPS)

L'XPS est une technique d'analyse de surface qui permet de détecter la présence des différents éléments, ainsi que leur degré d'oxydation et/ou leur environnement. Il s'agit d'une technique particulièrement utile pour le palladium, qui est une espèce facilement oxydable. On peut en principe obtenir une quantification de chaque élément, mais cette méthode est dite semi-quantitative. Cela signifie qu'elle donne des pourcentages atomiques sans tenir compte de l'hydrogène. Dans notre cas, nous n'avons pas exploité cette analyse quantitative car elle est trop peu précise pour des matériaux massifs. En effet, les pics qui nous intéressent (palladium, ligands) sont d'intensités proches de celle du bruit de fond (particulièrement pour les fonctions amines), ce qui rend délicat la définition d'une ligne de base. On retrouve

[135] R.M. Silverstein, F.X. Webster dans : *Spectrometric identification of organic compounds, 6ième édition*, J. Wiley & Sons (Eds), 1998.

également le problème de l'hétérogénéité du support, puisque l'XPS est une technique de surface.

- Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique a été effectuée de la même façon que celle décrite dans le chapitre 2, c'est-à-dire après inclusion d'une résine dans le support, puis coupe par ultramicrotomie. Ce mode de préparation protége les particules d'une évolution sous l'effet du faisceau d'électrons. Cette technique nous a permis de visualiser les particules, leur état d'agrégation, de dispersion, ainsi que leur taille moyenne. Pour ce dernier point, nous avons effectué des comptages de particules afin d'avoir des statistiques fiables. Nous pouvons donc présenter une taille moyenne ainsi qu'une valeur de la déviation standard à cette moyenne.

C. Stabilisation électrostatique des nanoparticules : fonctions sulfonates et ammoniums quaternaires

1. Fonctions sulfonates

1.1. Méthode de fonctionnalisation

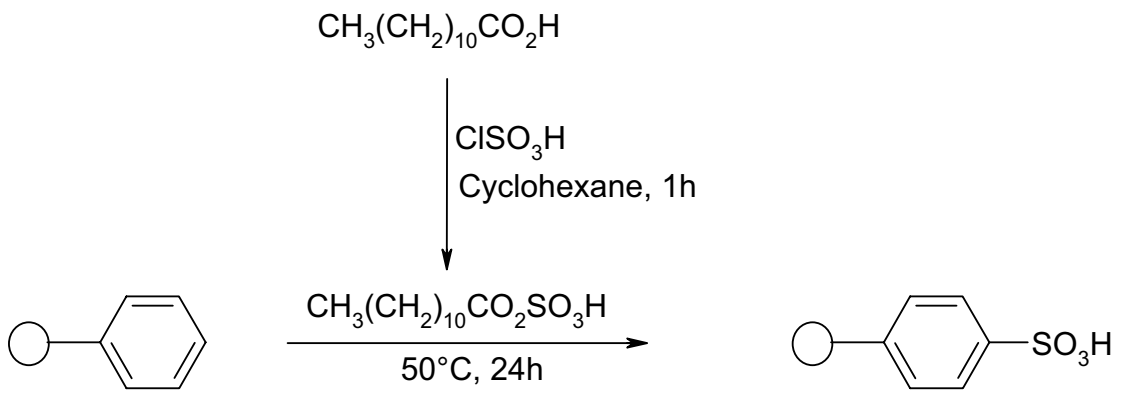


Figure 3: *Greffage de fonctions sulfonates sur un polyHIPE Styrène/DVB par l'intermédiaire du sulfate de lauroyle.*

La fonctionnalisation du support par une fonction sulfonate a déjà été réalisée sur polyHIPEs par Cameron *et coll.*[136] Ils ont abouti au choix d'une méthode (figure 3) qui

[136] N.R. Cameron, D.C. Sherrington, I. Ando, H. Kurosu, *J. Mater. Chem.*, **6**, 719, 1996.

permet une bonne répartition des fonctions et un taux de chargement correct. Il s'agit d'une méthode 'douce', effectuée à une température faible (50°C) et utilisant un agent de transfert, en l'occurrence le sulfate de lauroyle. Ce dernier est préparé avant la réaction à partir de l'acide laurique. Le groupe lauroyle est un agent de transfert, il sert à apporter le groupe sulfate, mais étant peu polaire, il permet de réaliser la réaction dans des bons solvants du polystyrène, comme le cyclohexane. Cette méthode est mieux adaptée aux polyHIPEs et beaucoup moins destructrice pour le support que la méthode classique, qui utilise de l'acide sulfurique concentré à chaud.

Le groupement sulfonate est additionné sur les noyaux aromatiques (~ 7,3 mmol/g au départ), ce qui permet d'obtenir, dans notre cas et dans les conditions choisies, entre 2,5 et 3,5 mmol/g de fonctions $–SO_3H$. Si la méthode choisie est celle qui donne les supports les plus homogènes, on conserve une différence de taux de chargement notable entre la surface et le cœur des blocs.

1.2. Choix du précurseur

Nous avions choisi, au départ de l'étude, deux précurseurs métalliques, l'acétate de palladium et le tétrachloropalladate de potassium. Or, ce dernier est un composé anionique tout comme les fonctions sulfonate, et présente donc des interactions répulsives avec le support. Il n'a donc pas été utilisé pour les supports fonctionnalisés par les fonctions sulfonate, car il n'aurait pas apporté la stabilisation escomptée dans ce cas.

1.3. Spectres IR

Le spectre infrarouge du matériau obtenu est présenté sur la figure 4a. Lorsqu'on analyse le spectre, on identifie un groupement sulfonate aromatique SO_3R (R étant un groupe alkyle) plutôt qu'un acide sulfonique SO_3H, grâce à la présence des pics caractéristiques des vibrations d'élongations $S(=O)_2$ asymétrique (ν_{as}, 1380 cm^{-1}, (1)) et symétrique (ν_s, 1190 cm^{-1}, (2)), ainsi que les pics caractéristiques des vibrations d'élongations S-O-C présentes dans la région 1000-750 cm^{-1}. Notons qu'il peut également s'agir de formes hydratées du sulfonate, et il est notamment très probable que l'on obtienne aussi un sel avec l'ion sodium présent lors de la synthèse. Manifestement, plusieurs groupements sont présents simultanément, peut être à cause d'un piégeage d'espèces intermédiaires de la synthèse, et il est donc difficile d'exploiter ce spectre plus en détail.

Le spectre infrarouge du même matériau après génération de palladium est présenté sur la figure 4b. Il y a un déplacement des pics d'élongations $\nu_s(S=(O)_2)$ à 1216 cm^{-1} et $\nu_{as}(S=(O)_2)$ à 1412 cm^{-1} (respectivement (1) et (2) sur la figure 4b). Cette observation est compatible avec une stabilisation de type électrostatique. En effet, un tel déplacement du pic d'élongation semble indiquer une association plutôt qu'un changement de type de liaison. Le spectre est sensiblement différent, car il est probable que les espèces intermédiaires ont été réduites par le borohydrure de sodium.

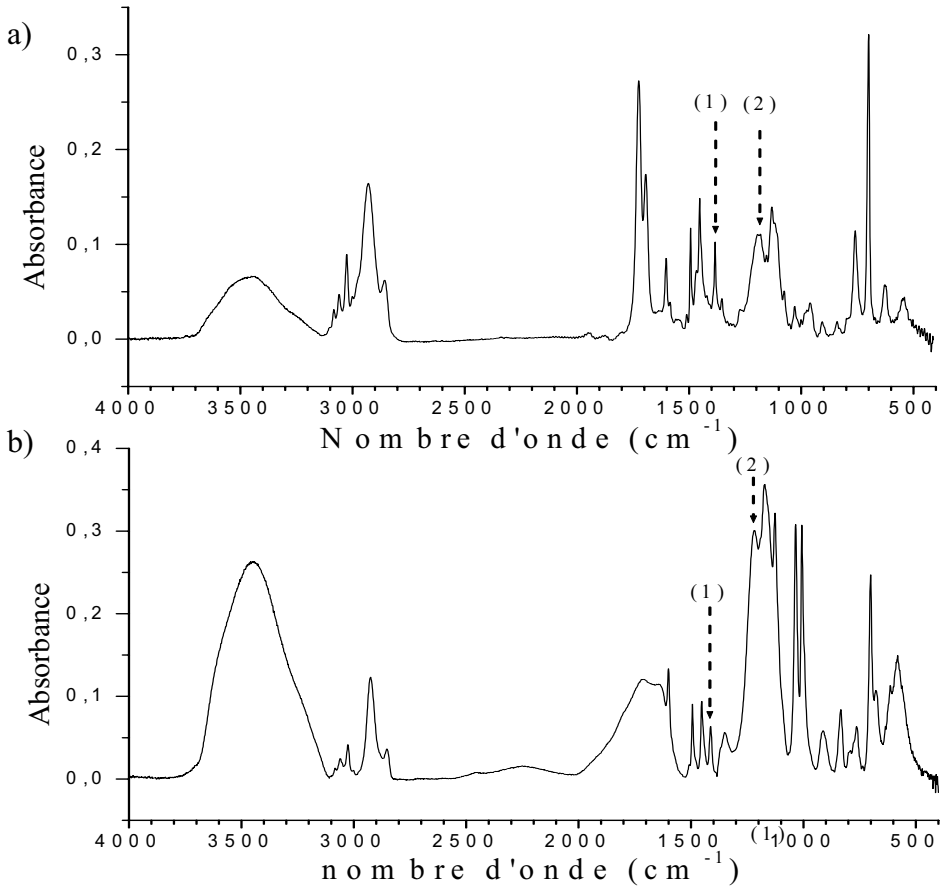


Figure 4 : *Spectre infrarouge du support SO_3H-3 a)sans palladium, b) avec palladium.*

1.4. Spectre XPS

Le spectre XPS (fig. 5a) montre également, avec la position du pic $3d_{5/2}$ du palladium à 335,2 eV, que les nanoparticules sont bien au degré d'oxydation 0. Le pic est cependant large, et il est probable que cette largeur soit liée à la présence d'un signal vers 336,8 eV qui correspond à une espèce oxydée (PdO). Ainsi, même lorsque les nanoparticules sont fixées sur le support, ces dernières ont toujours une interface avec l'air, et le palladium étant réactif à l'oxygène de l'air, il est possible qu'il y ait une oxydation partielle des particules si celles-ci

ne sont pas suffisamment stabilisées sur le support. On voit également sur le spectre la présence d'un pic correspondant au sodium (fig. 5b).

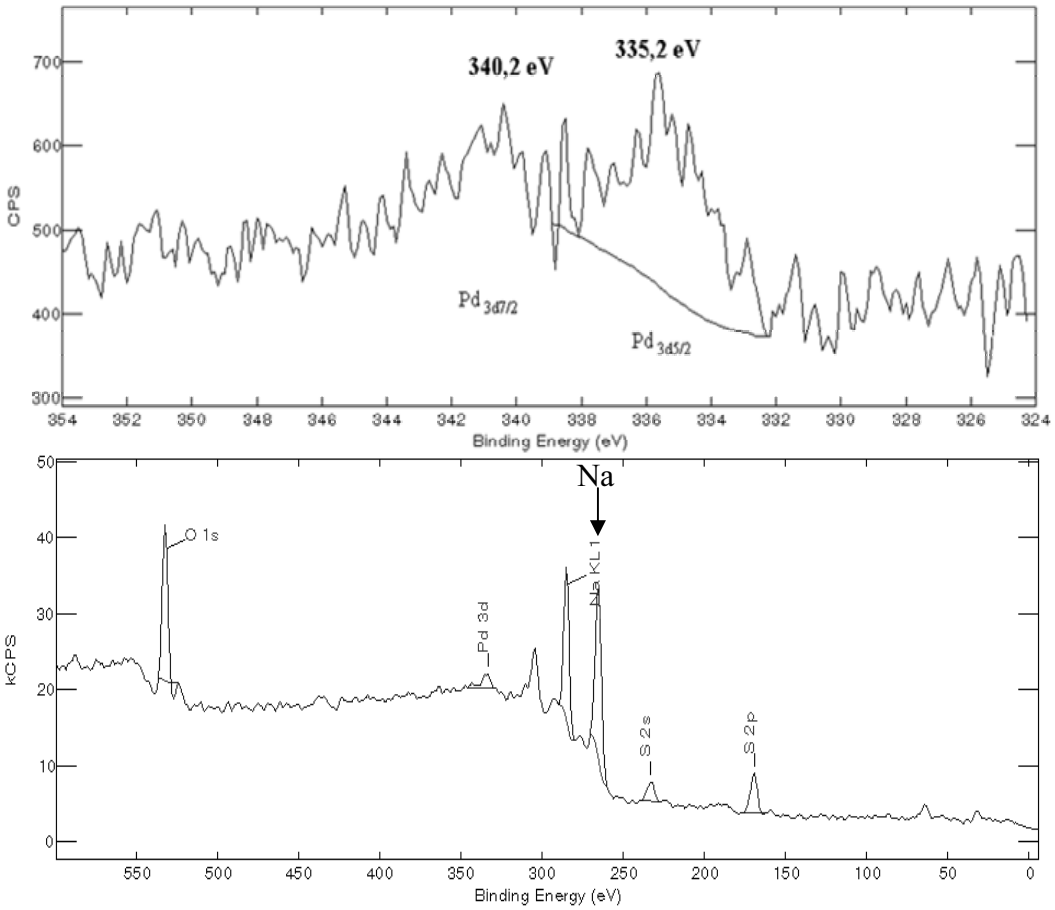


Figure 5 : *Spectre XPS présentant a) le pic du doublet d'électron 3d du palladium lorsque celui-ci est stabilisé par des fonctions SO_3H-1, b) le spectre obtenu avec la présence du pic caractéristique du sodium vers 260 eV.*

1.5. Caractéristiques des supports

Nom	Solvant	Précurseur	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation (nm)
SO_3H-1	THF	$Pd(OAc)_2$	-	-	-	1,5-35	-
SO_3H-2	THF/H_2O (pH 2)	$Pd(OAc)_2$	5,3	3,2	2	Agrégats	-
SO_3H-3	DMF	$Pd(OAc)_2$	4	2,2	1,8	2,3	0,8
SO_3H-4	H_2O/EtOH	$Pd(OAc)_2$	-	-	-	10,3	4,1

Tableau 1 : *Caractéristiques des supports lorsque le palladium est stabilisé de façon électrostatique par des fonctions sulfonate.*

Les caractéristiques des catalyseurs sont présentées dans le tableau 1. On note tout d'abord une incorporation quasi-quantitative du palladium. En effet, le rapport théorique est de 2 fonctions SO_3H pour un atome de palladium, ce qui est proche des valeurs expérimentales obtenues (respectivement 2 et 1,8 pour les supports SO_3H-2 et SO_3H-3). En revanche, les photos de MET (figure 6a-c-d) mettent en évidence des supports très différents les uns des autres, et cela uniquement par une modification du solvant de réduction (SO_3H-1, -3, -4). La meilleure situation est obtenue dans le DMF, où les particules ont une taille moyenne de 2 nm et sont bien dispersées, avec peu d'agrégats (fig. 6c). Ce n'est pas surprenant, car il s'agit du solvant le moins polaire, et donc celui qui mouille le mieux les surfaces du support. Les particules des supports SO_3H-1 et -4 sont beaucoup plus agrégées. Lorsque le solvant est le THF (SO_3H-1), les agrégats sont beaucoup plus nombreux, même si les petites particules sont toujours présentes (Fig. 6a). Dans le cas du support SO_3H-4, pour lequel la synthèse des nanoparticules s'est déroulée dans un mélange eau-éthanol, on ne voit plus que des agrégats, associés à une taille moyenne de 10 nm (fig. 6d). On observe donc que la fonction sulfonate perd de sa faculté de stabilisation lorsque le milieu devient plus polaire. Plusieurs explications sont possibles. Tout d'abord, la nature du solvant, et donc la compatibilité entre le solvant et la matrice peuvent être en cause. Cependant, la différence de polarité entre le THF et le DMF (qui sont tous les deux des bons solvants du polystyrène) n'est pas assez grande pour justifier la différence de structure observée entre les supports SO_3H-1 et SO_3H-3. En revanche, il peut s'agir ici d'une déstabilisation du précurseur, due au solvant ou à l'acidité du milieu. Ce comportement peut également être dû à la grande quantité de groupements acides (taux de chargement d'environ 3 mmol/g de groupements sulfonates) qui perturbe la stabilisation électrostatique, et en particulier la formation d'une double couche électrostatique.

Comme on peut le constater dans le tableau 1 (support SO_3H-2) et sur la figure 6b, les conditions de pH influencent énormément la morphologie et la stabilité des particules obtenues. Dans des conditions trop extrêmes (THF ajusté au pH 2 par une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique), les groupements sulfonates ne joue plus leur rôle stabilisateur, puisque le support n'est plus constitué que de gros agrégats situés en surface des macropores (fig. 6b).

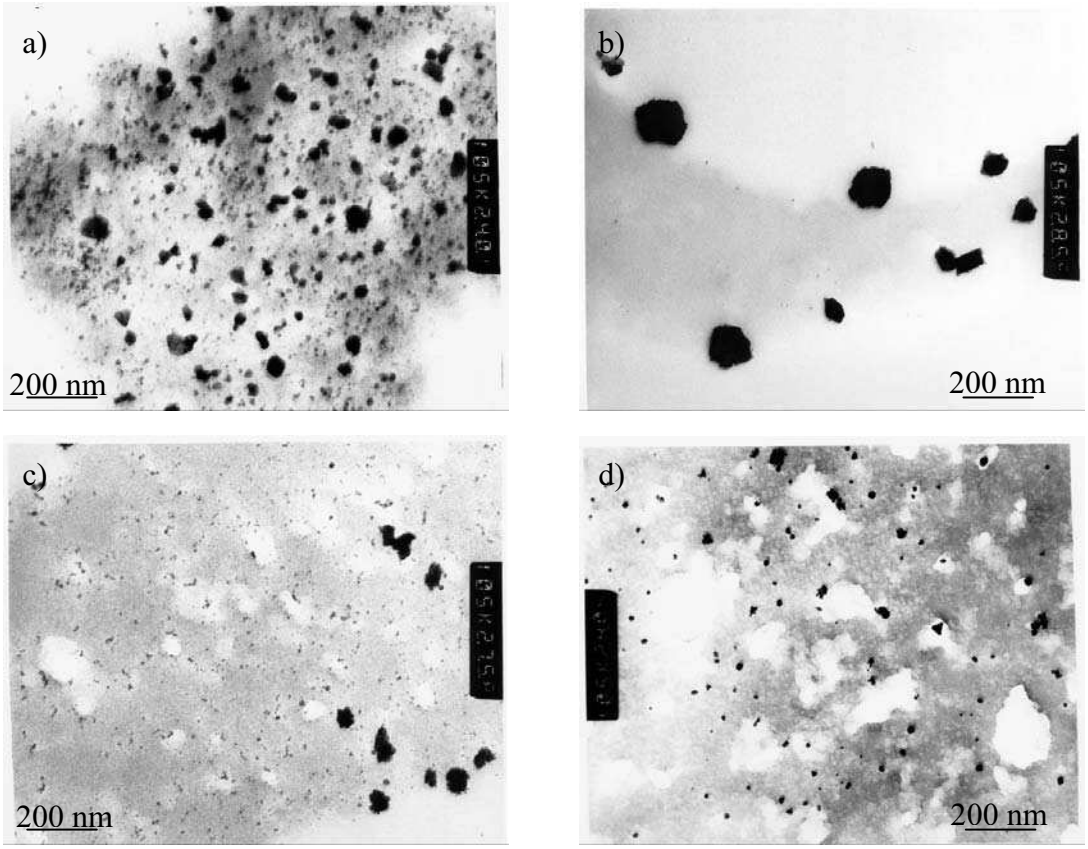


Figure 6 : *Photo de MET des supports a) SO_3H-1, b) SO_3H-2, c) SO_3H-3, d) SO_3H-4.*

Le support SO3H-3 nous paraît être le plus intéressant pour une application en catalyse, car la très bonne dispersion des particules dans le support augmente la surface de réaction. C'est donc lui qui va être testé en catalyse. On peut toutefois s'interroger sur les performances futures de ce catalyseur, d'abord du fait de l'oxydation partielle du palladium déterminée par XPS (spectre non montré), mais aussi et surtout à cause du caractère fortement acide du support.

2. Fonctions ammoniums quaternaires

2.1. Méthode de fonctionnalisation

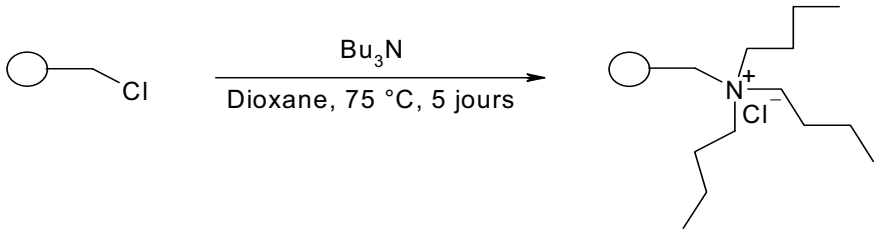


Figure 7: *Greffage de fonctions ammonium quaternaire sur un polyHIPE Chlorométhylstyrène/Styrène/DVB.*

Pour la fonctionnalisation par des ammoniums quaternaires, nous avons repris une synthèse qui n'était pas réalisée sur des polyHIPEs, mais sur des polymères solubles.[137] Nous avons adapté cette réaction à un support chloré (figure 7). Pour cela, la durée de la réaction a été augmentée de façon à compenser la réactivité moins importante du chlore par rapport au brome. Pour accélérer la réaction, il est nécessaire de chauffer (~ 75°C) et de choisir un bon solvant du polystyrène (dioxane dans notre cas). Un avantage de cette méthode réside dans la simplicité du mode opératoire (en une seule étape). En partant d'un support à 3 mmol/g de chlore, un taux de chargement de 0,6 mmol/g d'azote peut ainsi être obtenu.

2.2. Choix du précurseur

La fonction choisie étant cationique, nous nous sommes limités à l'utilisation du tétrachloropalladate de potassium comme précurseur, de façon à immobiliser le groupement palladate anionique sur le support. Une fois la réduction effectuée, la particule reste stabilisée sur le support, probablement grâce à la présence d'ions négatifs (chlorure par exemple) qui forment la double couche électrostatique.

2.3. Spectres IR

La caractérisation des ammoniums quaternaires par infrarouge est difficile, car les bandes sont de faible intensité, ou positionnées dans des régions difficiles à analyser (1400-1000 cm^{-1}). Les spectres d'absorption infrarouge du support ammonium quaternaire avant et

[137] J.J. Kim, D.H. Shin, H.S. Lee, D.W. Park, *Polym. Adv. Technol.*, **14**, 521, 2003.

après réduction du palladium ne fournissent pas beaucoup d'information. Les bandes caractéristiques de la fonction sont généralement de faible intensité, et il n'est pas possible ici de les identifier avec certitude. Les deux spectres avant et après génération du palladium sont cependant très semblables, ce qui peut tout de même donner une information sur le fait que la liaison n'a pas été modifiée. Cela est donc compatible avec une stabilisation faible des nanoparticules.

2.4. Spectre XPS

L'XPS met en évidence un pic caractéristique du palladium beaucoup plus fin que dans le cas des sulfonates, ce qui peut s'expliquer par une présence beaucoup plus faible de PdO (fig. 8). Une des raisons possibles est que les chaînes butyle protégent de façon stérique les particules, minimisant ainsi l'oxydation. Cependant, une chaîne à 4 carbones est en principe trop courte pour produire un tel effet. Ainsi, il est beaucoup plus probable que les ions chlorures issus du précurseur métallique (le tétrachloropalladate de potassium) se soient adsorbés sur les particules pour les stabiliser et empêcher l'oxydation.

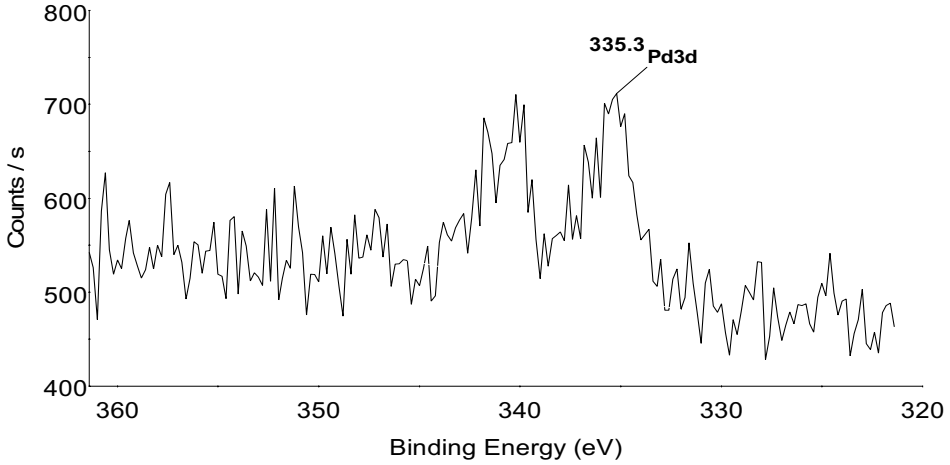


Figure 8 : *Spectre XPS présentant le pic du doublet d'électron 3d du palladium lorsque celui-ci est stabilisé par des fonctions NR_3-1.*

2.5. Caractéristiques des supports

Nom	Solvant	Précurseur	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation
NR_3-1	H_2O/DMF	K_2PdCl_4	4,4	0,6	1	2,7	0,7
NR_3-2	H_2O/DMF (60°C)	K_2PdCl_4	3,2	0,5	1,2	12,9	3,9
NR_3-3	H_2O/EtOH	K_2PdCl_4	5,8	0,6	0,7	2,3	0,6

Tableau 2 : *Caractéristiques des supports lorsque le palladium est stabilisé de façon électrostatique par des fonctions ammonium quaternaire.*

Les caractéristiques des différents supports obtenus sont présentées dans le tableau 2. Les taux de chargements obtenus sont relativement élevés, et le rapport ligand/palladium est autour de 1, et ce pour les trois supports. Cette valeur est surprenante puisque inférieure au minimum théorique, qui prévoit que deux groupements ammonium sont nécessaires pour stabiliser un atome de palladium. Cette différence peut être due à deux raisons :

- une incertitude sur la mesure de l'analyse chimique
- une stabilisation des particules de Pd différente de celle prédite dans la figure 2.

Quelle que soit la raison, les clichés de MET (fig. 9) effectués sur les supports NR3-1 et NR3-3 montrent que les particules sont bien dispersées, avec une taille moyenne faible (~ 2,5 nm) et une distribution de taille étroite, malgré quelques agrégats (fig. 9a et 9c).

Pour ce qui est des paramètres de synthèse, la nature du solvant (H_2O/DMF ou H_2O/EtOH) n'a pas une grande influence sur la stabilisation (figure 9 a et c), puisque la morphologie des deux supports est identique. En revanche, lorsque la réduction se déroule à 60°C (support NR_3-2), les particules forment des agrégats de taille moyenne nettement plus importante (tableau 2, figure 9b), 13 nm contre 2,7 nm, pour le support équivalent sans chauffage (NR3-1).

Nous testerons en catalyse les supports NR_3-1 et NR_3-3, car ils semblent posséder les caractéristiques requises au niveau de l'homogénéité du support et de la disposition des particules.

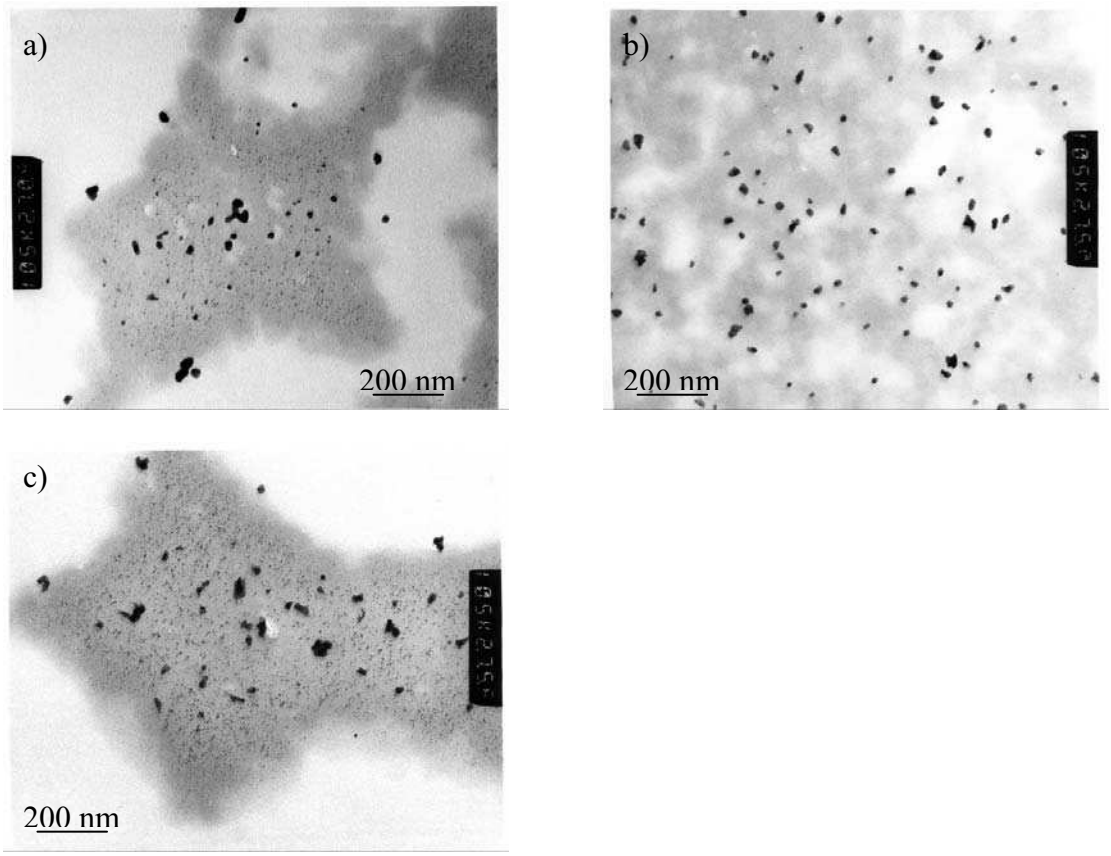


Figure 9 : *Photo de MET des supports a) NR_3-1, b) NR_3-2, c) NR_3-3.*

On voit donc qu'avec ces fonctions, nous pouvons obtenir une croissance importante de palladium, ainsi que des supports homogènes, avec des particules de très petites tailles (~ 2 nm), bien dispersées et possédant une distribution de taille étroite. Nous avons toutefois remarqué un effet néfaste de la température et des conditions de pH sur la stabilisation des particules. Or, la réaction test que nous allons mettre en place se place précisément dans des conditions difficiles à ces deux niveaux, ce qui peut faire craindre pour la stabilité et la possibilité de réutilisation de ces catalyseurs.

D. Stabilisation covalente des particules

1. Fonction amine primaire

1.1. Méthode de fonctionnalisation

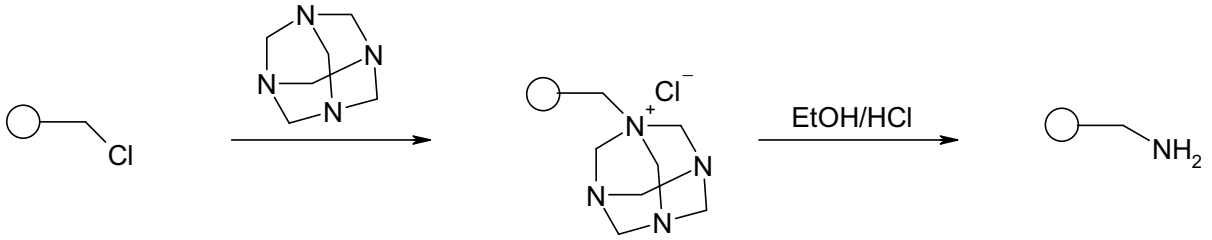


Figure 10 : *Greffage de fonctions amines sur un polyHIPE Chlorométhylstyrène/Styrène/DVB.*

La substitution sur un polyHIPE d'un groupement chlore par une fonction amine a été étudié par Cameron.[138] Elle est relativement simple et peut être réalisée dans des bons solvants du polystyrène, ce qui assure une bonne diffusion des réactifs dans le bloc de polymère. Le groupement chlore peut facilement être substitué par un nucléophile, notamment une amine. La plupart du temps, cette modification se réalise en une seule étape. Pour avoir une fonction méthylamine à la surface du matériau, il faut en revanche procéder en deux étapes, car l'ammoniac, qui aurait été le réactif, n'est pas un nucléophile assez fort pour réaliser la réaction avec un bon rendement. Une première étape de substitution du chlore par un groupement encombré tel que l'héxaméthylènetétraamine (notre cas) ou le phtalimide, est nécessaire. Ce sont des groupements très nucléophiles car le doublet non liant de l'azote est très labile. La deuxième étape est la réduction de ce groupement en amine primaire (figure 10). Une caractéristique importante des amines est leur tolérance envers les solvants organiques, indispensable pour faire gonfler notre support et obtenir ainsi un matériau homogène. La réaction semble donner des supports très homogènes, avec, en partant d'un support avec 3 mmol/g de fonctions chlore, un taux de chargement en fonctions amine situé entre 1,7 et 2,1 mmol/g.

[138] P. Krajnc, J.F. Brown, N.R. Cameron, O*rg. Lett.*, **4**, 2497, 2002.

1.2. Spectres IR

De la même façon que les groupes ammoniums quaternaires, les groupements amine, sont assez difficiles à caractériser de manière précise et fiable par spectroscopie infrarouge. Sur notre support (fig. 11a), il reste toujours des molécules d'eau physisorbées, d'où la présence d'un large pic situé autour de 3400 cm^{-1} (1). On remarque toutefois un léger épaulement vers 3350 cm^{-1} (2) qui peut être une des deux bandes de la vibration d'élongation de l'amine primaire. La bande située à 1100 cm^{-1} (9) pourrait être attribuée à la vibration d'élongation C-N, et celle à 1588 cm^{-1} (5) à la vibration N-H. Il semble aussi que certaines espèces soient des sous-produits de la synthèse comme des nitriles ou des sels d'amines tertiaires (pics à 2500 et 2750 cm^{-1} (3)), dont l'origine est probablement l'espèce intermédiaire que l'on greffe pendant la synthèse, l'hexaméthylènetétraamine. On observe d'autres pics comme ceux situés à 1670 cm^{-1} (vibration d'élongation $\delta(NH_2)$, (4)), 1396 cm^{-1} (vibration de déformation ν(NH), (7)), ou vers 1170 (8) et 1490 cm^{-1} (ν (CN), (6)).

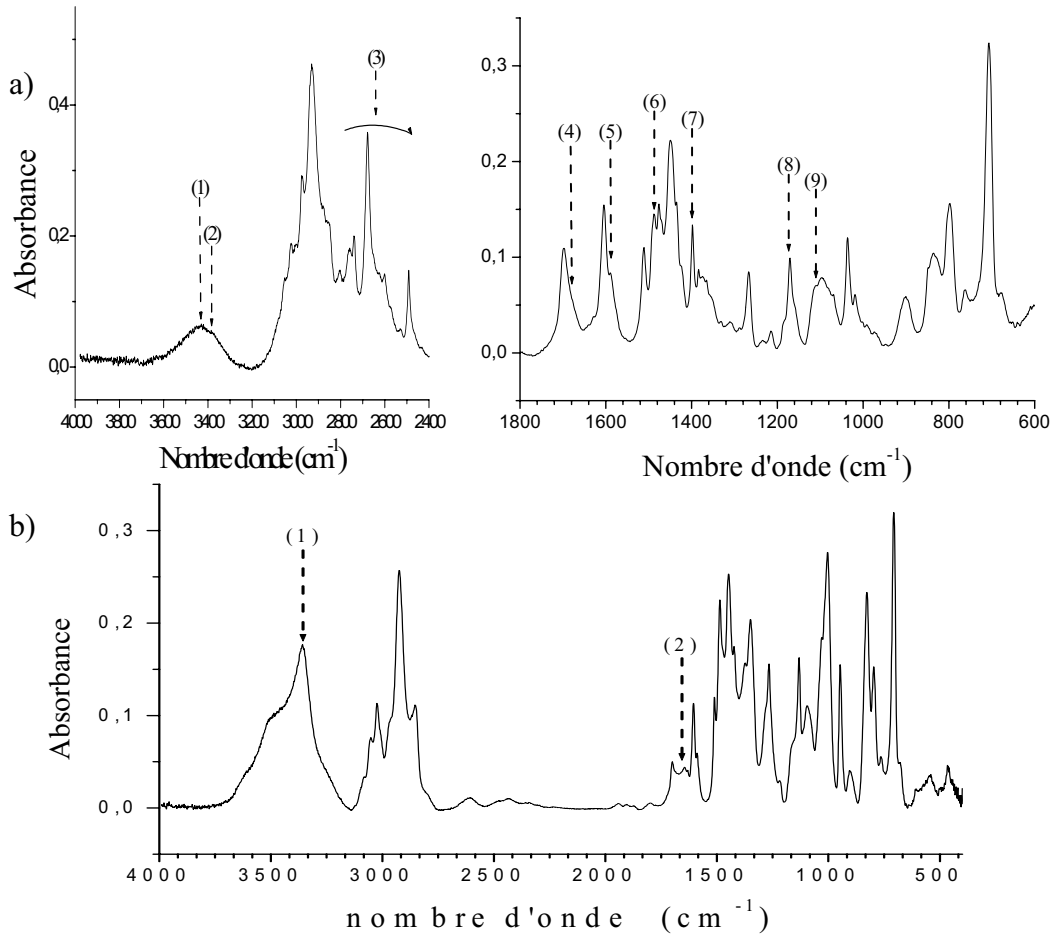


Figure 11 : *Spectre infrarouge du support NH_2-1 a) sans palladium, b) avec palladium.*

Après croissance du palladium (fig. 11b), une forte bande apparaît à 3357 cm^{-1} (1). Cette bande est probablement due à une association forte de la fonction amine avec le palladium. On remarque également le décalage du pic à 1670cm^{-1} (fig 11a, (4)) vers 1645 cm^{-1} (Fig. 11b, (2)), qui correspond à des vibrations $\delta(NH_2)$ de la fonction amine associée au palladium. Ces pics peuvent en effet s'élargir lors d'une association de la fonction. Les pics situés entre 2800 et 2500 cm^{-1} (fig. 11a, (3)) ont disparu après l'étape de réduction. Ces groupements sont a priori devenus des groupements amines primaires, les espèces intermédiaires ayant été réduites.

1.3. Spectre XPS

Le spectre XPS (fig. 12) comporte un pic très large situé aux alentours de 336 eV. Il est probable que cette largeur soit liée à la présence d'une composante d'une forme oxydée du palladium (PdO), ce qui peut faire craindre pour la réactivité des particules (la forme oxydée étant inactive dans la réaction que nous allons étudier).

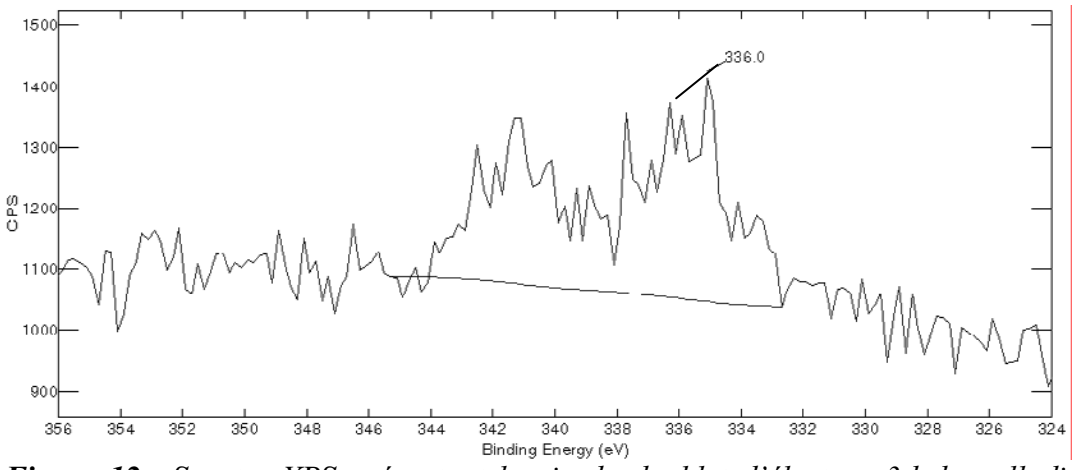


Figure 12 : *Spectre XPS présentant le pic du doublet d'électron 3d du palladium lorsque celui-ci est stabilisé par des fonctions NH_2-1.*

1.4. Caractéristiques des supports

Nom	Solvant	Précurseur	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation (nm)
NH_2-1	THF	$Pd(OAc)_2$	8,5	2	1,8	2	0,5
NH_2-2	H_2O/THF	K_2PdCl_4	7,9	2,4	2,3	1,9	0,6
NH_2-3	H_2O/EtOH	K_2PdCl_4	6,6	1,9	2,1	2,2	0,6

Tableau 3 : *Caractéristiques des supports lorsque le palladium est stabilisé par une fonction méthylamine.*

Les caractéristiques des supports sont présentées dans le tableau 3. Elles sont sensiblement équivalentes quel que soit le solvant ou le précurseur utilisé. On mesure un taux de chargement de Pd important (entre 7 et 8% massique de palladium) et une fonctionnalisation quantitative (le rapport molaire de la quantité de ligands sur la quantité de palladium est de 2, en bon accord avec la stoechiométrie attendue, fig. 2). La fonction amine semble bien stabiliser les nanoparticules de palladium, puisque la taille moyenne est faible (2 nm). De plus, Les clichés de MET (fig. 13a et 13c) mettent en évidence très peu d'agrégats, et une très bonne dispersion des particules au sein du support. Cette dispersion peut être mieux appréciée sur les grossissements de ces clichés (fig. 13b et 13d). La ressemblance entre les deux supports permet de dire que la stabilisation par ces fonctions méthylamines tolère une grande gamme de solvant. Les grossissements ont été effectués dans les zones grises des photos de la figure 13a et 13c, qui correspondent au polymère, et qui ne semblaient donc pas contenir de palladium.

Les supports que nous avons retenus pour le test de catalyse sont les supports NH_2-1 et NH_2-2. Ces deux supports présentent des caractéristiques semblables mais ont été synthétisés avec un précurseur métallique différent (acétate de palladium dans le cas du NH_2-1, et tétrachloropalladate de potassium pour le support NH_2-2), ce qui nous permettra d'évaluer l'influence de ce paramètre sur la réactivité des nanoparticules.

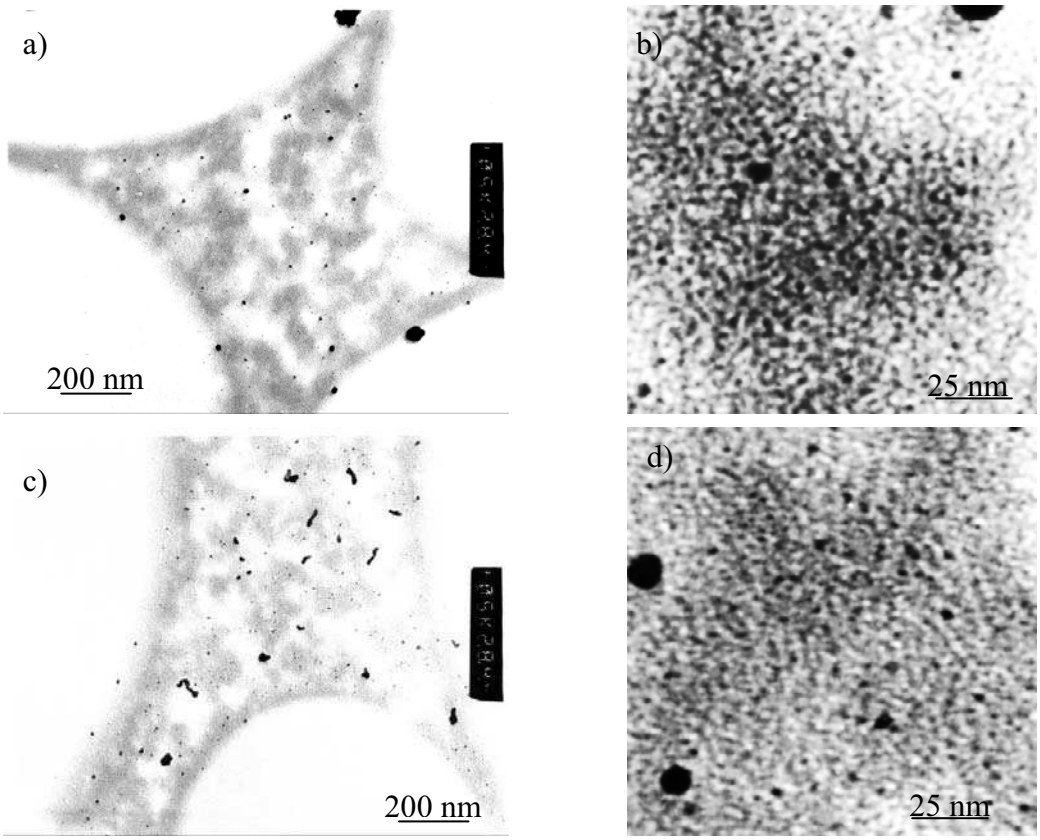


Figure 13 : *Photos MET des catalyseurs porteurs de la fonction amine primaire, les caractéristiques étant présentées dans le tableau 3 a),b) NH_2-1, c),d) NH_2-2.*

2. Fonctions éthylènediamine

2.1. Méthode de fonctionnalisation

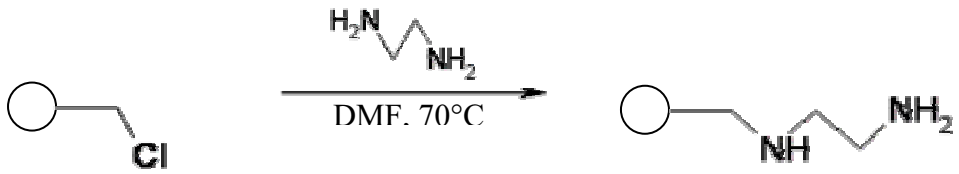


Figure 14: *Greffage de fonctions éthylènediamine sur un polyHIPE Chlorométhylstyrène/Styrène/DVB.*

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, la substitution du groupement chlore benzylique par une fonction amine se fait relativement facilement. Ainsi, le greffage d'une fonction éthylènediamine est effectué en une seule étape, dans des conditions douces (chauffage à 70°C) et dans un bon solvant du polystyrène (figure 14). En partant toujours d'un support chloré avec 3 mmol/g de chlore, on obtient un taux de chargement variant entre 4 et 5,5% massique en azote, ce qui correspond à un taux de chargement situé entre 1,5 et 2

mmol/g. Ici encore, cette incertitude est due à la relative inhomogénéité du support, ainsi qu'à la méthode d'analyse.

2.2. Spectres IR

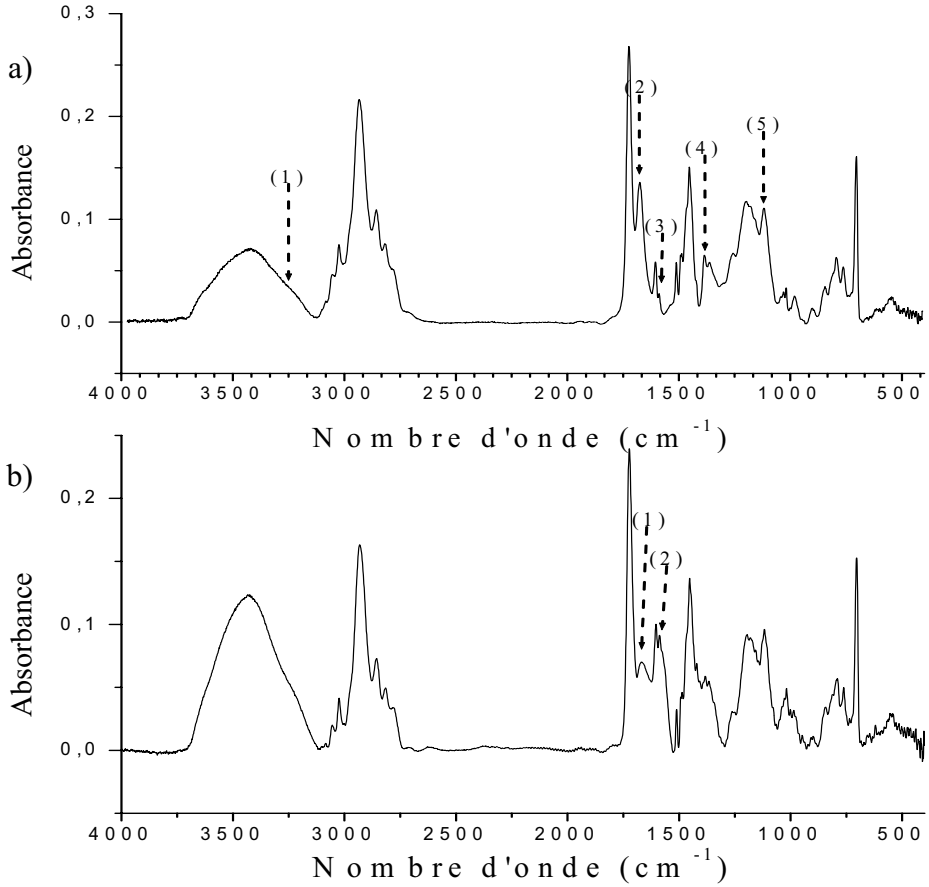


Figure 15 : *Spectre infrarouge du support éthylènediamine NH-NH$_2$-1 a) sans palladium, b) avec palladium.*

Sur le spectre infrarouge du support avant génération du palladium (fig. 15a), on peut constater que les vibrations N-H dont le pic caractéristique est situé autour de 3400 cm^{-1} sont cachées par le pic dû aux vibrations caractéristiques du groupement –OH, même si un épaulement apparaît vers 3250 cm^{-1} (1). Ce pic peut correspondre à la vibration ν(NH) des amines primaires aliphatiques. D'autres pics caractéristiques de la fonction éthylènediamine sont ceux observés à 1675 cm^{-1} (N-H bend-scissoring, (2)), 1588 cm^{-1} (vibration N-H, (3)), 1386 (ν(NH), (4)) et 1118 cm^{-1} (ν(C-N aliphatique, (5)).

Avec le palladium (fig. 15b), le pic situé à 1675 cm^{-1} diminue et devient plus large, centré autour de 1664 cm^{-1} (1) et le pic à 1588cm^{-1} (2) augmente en intensité. Ce dernier pic correspond à une vibration d'un groupement amine secondaire, alors que le premier pic vers 1670 cm^{-1} correspond à une amine primaire. Ces résultats montrent une modification des

modes d'absorption IR en bon accord avec une stabilisation du palladium par des interactions relativement fortes.

2.3. Spectre XPS

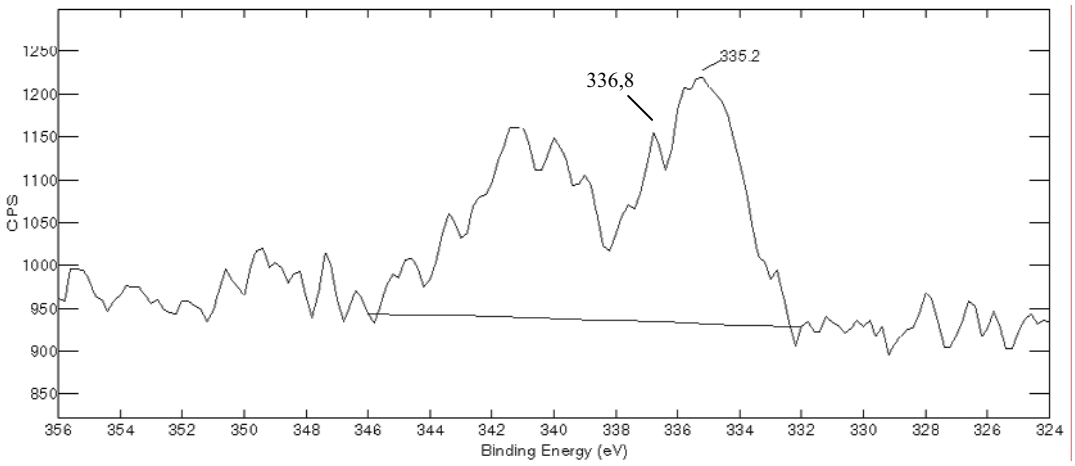


Figure 16 : *Spectre XPS présentant le pic du doublet d'électron 3d du palladium lorsque celui-ci est stabilisé par des fonctions Ethylènediamine NH-NH$_2$-1.*

Le spectre XPS (fig. 16) montre le caractère métallique des particules. Le pic est plus éloigné des 336 eV que dans le cas de la fonction amine, probablement dû à un effet d'agrégation. On note également un pic correspondant au PdO, même si celui-ci semble moins prononcé que dans le cas de l'amine primaire.

2.4. Caractéristiques des supports

Nom	Solvant	Précurseur	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation (nm)
NH-NH_2-1	THF	$Pd(OAc)_2$	5,3	4,3	3	2,5	0,6
NH-NH_2-2	DMF	$Pd(OAc)_2$	-	-	-	2,2	0,9
NH-NH_2-3	DMF	$Pd(OAc)_2$ (60°C)	4	3,8	1,8	-	-
NH-NH_2-4	H_2O/THF	$Pd(OAc)_2$	6,6	3,4	1,9	2,2	0,5
NH-NH_2-5	H_2O/DMF	K_2PdCl_4	6,4	2,7	1,6	1,8	0,5
NH-NH_2-6	H_2O/DMF	K_2PdCl_4 (60°C)	6,9	4	2,8	2,4	0,6
NH-NH_2-7	H_2O/DMF	K_2PdCl_4 (pH 2)	5,4	5	3,5	1,8/7,1*	0,5/1,5*
NH-NH_2-8	H_2O/EtOH	$Pd(OAc)_2$	3,9	3,9	3,6	2	0,6
NH-NH_2-9	H_2O/EtOH	K_2PdCl_4	5,1	3,4	2,5	2,2	0,5
NH-NH_2-10	H_2O/THF	$Pd(OAc)_2$ (pH 2)	8,6	-	-	Agrégats	-

Tableau 4 : *Caractéristiques des supports lorsque le palladium est stabilisé par une fonction éthylènediamine.* on trouve deux populations de particules*

Les caractéristiques des supports sont présentées dans le tableau 4, et les photos de MET sur la figure 17. Au vu des taux de chargement, des tailles moyennes et des distributions de taille des particules (Tableau 4), la fonction éthylènediamine semble plus robuste que les autres fonctions testées, avec une vaste gamme de solvant et différents précurseurs de palladium utilisables. Pour la plupart des supports, on trouve un taux de chargement du même ordre de grandeur (entre 4 et 6 %) et une taille moyenne des nanoparticules comparable (autour de 2 nm). Les seuls supports qui se démarquent sont ceux dont la synthèse a été effectuée avec un ajustement de pH (NH-NH_2-7 et NH-NH_2-10). A part pour ces supports, l'homogénéité des matériaux obtenus est très bonne. En effet, les photos de MET de la figure 17 montrent des supports assez semblables, dans lesquels les particules sont assez peu agrégées (fig. 17, photos de gauche), et bien dispersées (fig. 17, photos de droite), même lorsque la génération de nanoparticules a été réalisée à une température de 60°C (fig. 17e et 17f).

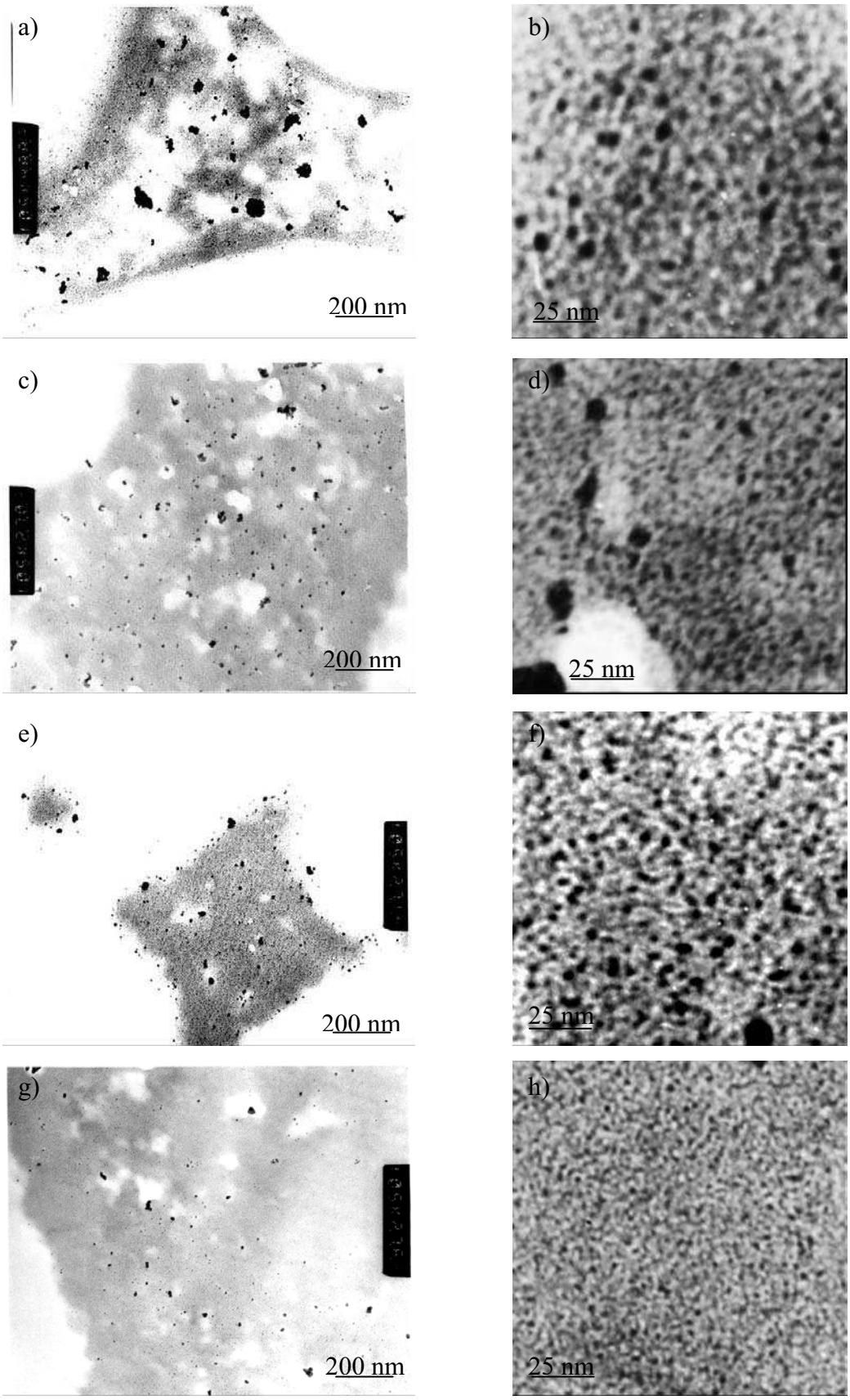


Figure 17 : *Photos MET des catalyseurs porteurs de la fonction éthylènediamine, avec les caractéristiques décrites dans le tableau 4, a)b), NH-NH_2-1, c)d) NH-NH_2-5, e)f) NH-NH_2-6, g),h) NH-NH_2-4.*

Les supports obtenus lorsque on ajuste le pH à une valeur de 2 avant la réduction du précurseur sont les supports NH-NH_2-7 (le précurseur est le tétrachloropalladate de potassium) et NH-NH_2-10 (le précurseur est l'acétate de palladium). Concernant ce dernier, il faut noter que le sel a précipité, ce qui peut expliquer les agrégats observés (fig. 18b). Le NH-NH_2-7 présente une morphologie complètement différente du reste des supports, avec deux types de particules. Une première gamme de particules ayant une taille centrée autour de 2 nm, et une autre centrée autour de 7 nm mais distribuée majoritairement à la surface des macropores (fig. 18a, où seul le deuxième type de particules est discernable). Pour cette gamme de supports, une certaine partie des groupements amines s'ionisent probablement et les groupements stabilisateurs sont alors des NH_3^+ Cl^-, ce qui expliquerait une différence de comportement avec les supports éthylènediamines.

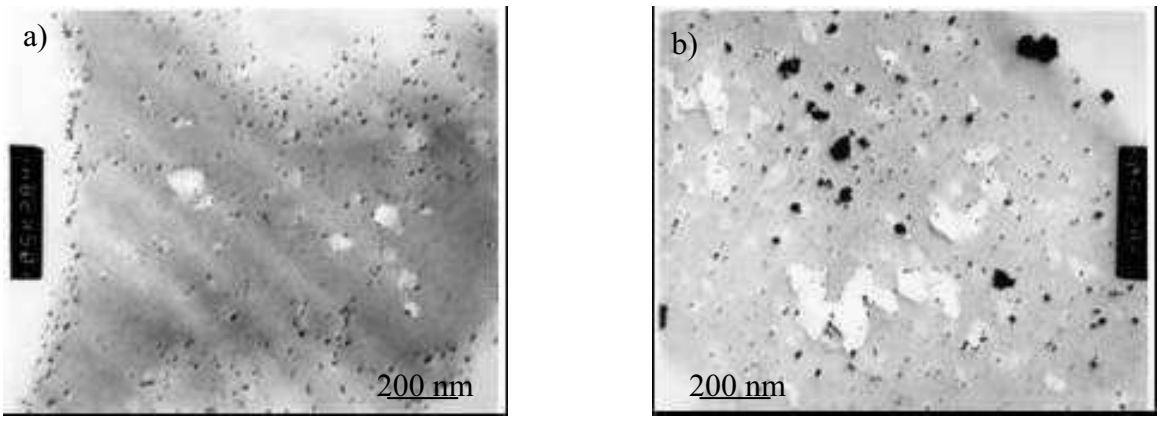


Figure 18 : *Photos MET des catalyseurs porteurs de la fonction éthylènediamine, avec les caractéristiques décrites dans le tableau 4, a) NH-NH_2-7, b) NH-NH_2-10.*

Au vu des différents résultats, cette fonction est celle qui semble apporter la plus grande stabilité aux nanoparticules, même dans des conditions difficiles (température, pH).

Différents supports ont été préparés avec la fonction éthylènediamine en faisant varier plusieurs paramètres. Nous allons donc choisir plusieurs supports issus de ces synthèses pour tester l'influence des paramètres expérimentaux (pH, solvant, précurseur) sur la réactivité des particules. Les supports que nous allons tester en catalyse sont les NH-NH2-1, NH-NH2-4, NH-NH2-5, NH-NH2-7 et NH-NH2-10.

3. Fonctions aminoéthyl-pipérazines

3.1. Méthode de fonctionnalisation

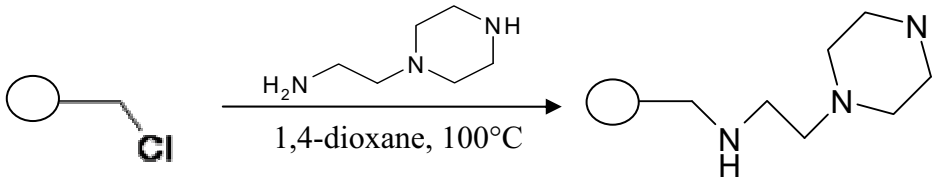


Figure 19: *Greffage de fonctions aminoéthyl-piperazines sur un polyHIPE Chlorométhylstyrène/Styrène/DVB.*

La synthèse est semblable à celle permettant le greffage de l'éthylènediamine (fig. 19), avec des conditions légèrement plus sévères (température de 100°C au lieu de 70°C) dans le but d'obtenir un même taux de chargement. Cette synthèse nécessaire au greffage d'un groupement aminoéthyl-pipérazine se fait en une seule étape. Si le support de départ contient 3 mmol/g de chlore, le taux de chargement du support final est compris entre 1,1 et 1,5 mmol/g de fonctions aminoéthyl-piperazine (entre 4,5 et 6 % d'azote).

3.2. Spectres IR

Les spectres infrarouges correspondant au matériau avant et après croissance de Pd métallique sont présentés sur la figure 20. On retrouve là aussi quelques pics correspondant à la présence de la fonction amine, notamment à 1300 cm^{-1} ((2), vibrations d'élongation ν(CN) pour les amines aromatiques) et 1670 cm^{-1} (1).

En présence de palladium, et comme pour la fonction amine, on observe un pic relativement fin vers 3370 cm^{-1} (1). On note également une disparition du pic large à 1300 cm^{-1} (2). Comme dans le cas des amines, cela semble indiquer une association de la fonction avec le palladium, et ce avec les deux types de sites amines. En effet, le pic situé vers 3400 cm^{-1} (1) correspond à l'amine secondaire alors que celui vers 1300 cm^{-1} (2) correspond à une vibration d'une amine aromatique.

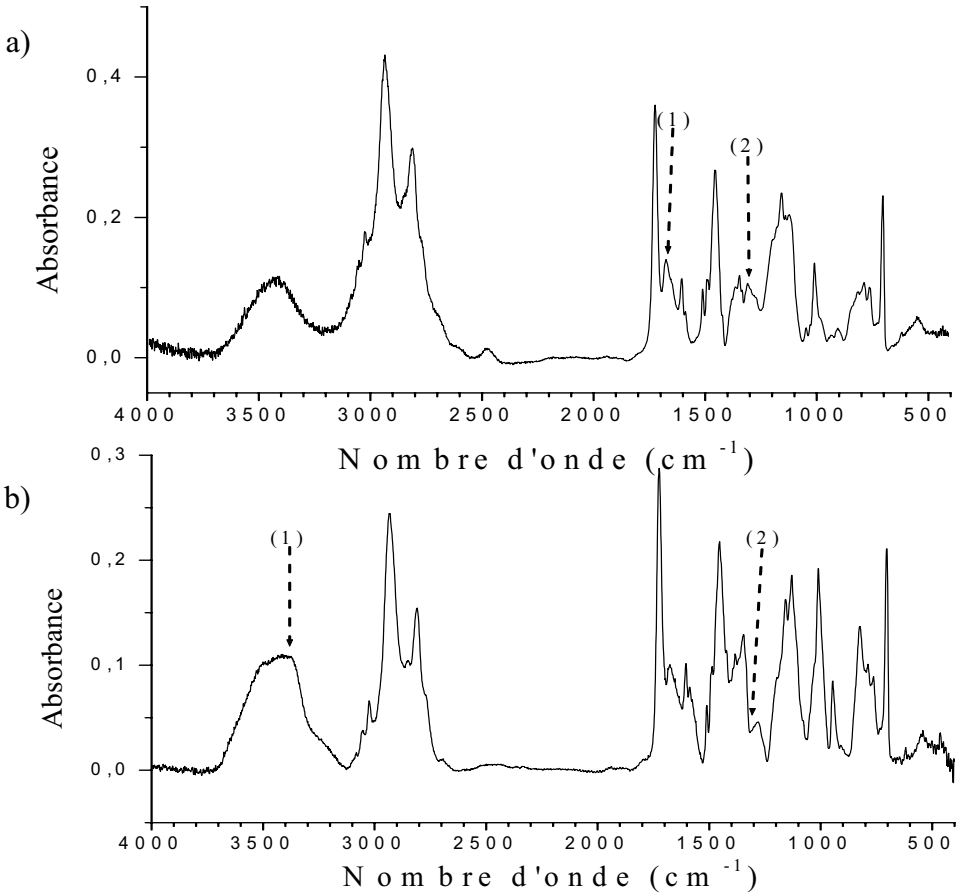


Figure 20 : *Spectre infrarouge du support aminoéthyl-piperazine pipera-3 a) sans palladium, b) avec palladium.*

3.3. Caractéristiques des supports

Nom	Solvant	Précurseur	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation (nm)
Pipera-1	THF	$Pd(OAc)_2$	7,2	5	1,8	Agrégats	-
Pipera-2	THF	$Pd(OAc)_2$ (35°C)	6,8	4,8	1,8	Agrégats	-
Pipera-3	DMF	$Pd(OAc)_2$	6,8	5	1,8	1,6	0,5
Pipera-4	DMF	$Pd(OAc)_2$ (60°C)	5,8	5,8	2,4	Agrégats	-
Pipéra-5	H_2O/THF	$Pd(OAc)_2$	3,4	5,5	4	6,9	5,1
Pipera-6	H_2O/EtOH	$Pd(OAc)_2$	2,9	5,5	4,8	2,7	1,2

Tableau 5 : *Caractéristiques des supports lorsque le palladium est stabilisé par une fonction aminoéthyl-piperazine.*

Le tableau 5 regroupe les caractéristiques des différents supports synthétisés. Il semble y avoir deux types de comportement suivant qu'il y ait ou non présence d'eau. En présence

d'eau (pipera-5 et -6), on obtient des taux de chargement autour de 3% massique de palladium, ce qui correspond à un rapport ligand/palladium autour de 4. Avec un solvant moins polaire, comme le THF ou le DMF, le rapport ligand/palladium est plus proche de 2. Cette différence peut être due au type de stabilisation mis en jeu. En effet, la présence d'eau pourrait faciliter une stabilisation électrostatique par l'hétérocycle pipérazine. En revanche, en milieu peu polaire, ce serait la fonction amine secondaire qui serait le stabilisant préférentiel, avec donc un rapport ligand/palladium autour de 2. Cette différence n'a pas pu être prouvée par infrarouge ou XPS.

Un des problèmes de cette fonction est le caractère basique relativement important apporté par le groupement pipérazine, ce qui a provoqué la déstabilisation du précurseur métallique, qui a alors précipité (tableau 5, pipera-1 et -2), notamment en présence de THF. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par les photos de MET (fig. 21a), où l'on observe des gros agrégats de particules. L'agrégation se produit également, à un degré moindre, lorsque la réduction est effectuée à 60°C (pipera-4, fig. 21b). En présence de DMF (pipera-3), on obtient par contre des particules beaucoup moins agrégées (fig. 21c), une distribution de taille plus étroite (tableau 5) ainsi qu'une bonne dispersion des particules (fig. 21d).

Au niveau de la synthèse des particules, l'utilisation de ce groupement est donc moins aisée (choix plus restreint de réactifs et solvants), et le résultat (morphologie du support, homogénéité, reproductibilité) semble globalement moins bon. Bien entendu, ce jugement est essentiellement qualitatif, et ces supports peuvent tout à fait s'avérer très actifs en catalyse, où la complexité du mécanisme empêche de prévoir le comportement d'un support.

La stabilisation des nanoparticules par la fonction aminoéthyl-piperazine est difficile à commenter car on ne connaît pas avec exactitude le mode de stabilisation, qui peut être covalent (groupement amine secondaire) ou électrostatique (hétérocycle). Il s'agit d'ailleurs très probablement d'un mélange des deux. On voit notamment que, comme dans le cas des stabilisations électrostatiques (ammonium quaternaire, paragraphe 1.b), la croissance des nanoparticules est perturbée par une élévation de température (figure 21 b).

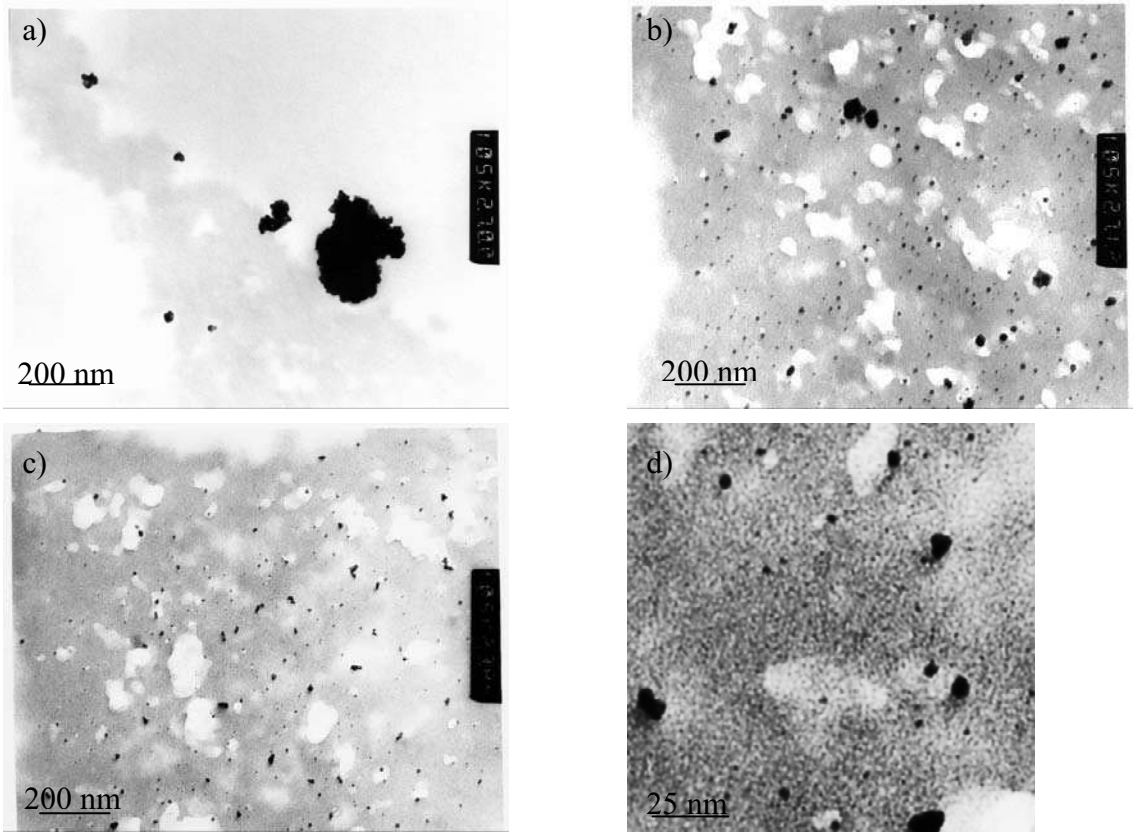


Figure 21 : *Photos MET des supports porteurs de la fonction aminoéthyl-piperazine, avec des conditions décrites dans le tableau 5, a) pipera-1, b) pipera-4, c),d) pipera-3.*

Pour l'utilisation en catalyse, nous utiliserons les supports pipera-1 et pipera-3, étant entendu que le premier support ne possède pas les caractéristiques attendues d'un catalyseur (particules de petite taille bien dispersées), et ne devrait pas montrer une forte activité catalytique.

C. CONCLUSION

Nous avons obtenu un éventail de catalyseurs très différents. Il s'agit de matériaux relativement homogènes, condition indispensable pour obtenir des résultats reproductibles, avec une taille de particules très faible, de façon à augmenter la surface de réaction, et avec différents stabilisants, et donc différentes réactivités. Dans tous les cas, les taux de chargements obtenus sont importants (> 3% de palladium).

La taille des particules (centrée en moyenne autour de 2 nm) s'est avérée être peu dépendante de la fonction stabilisatrice, probablement du fait de la matrice qui limite la diffusion des réactifs. Ce n'est donc pas, dans notre cas, le paramètre critique pour ce qui

concerne la taille des particules. Nous retrouvons également le même type de problématique que dans le chapitre 2, dans lequel nous avions montré la nécessité d'une compatibilité entre le précurseur métallique, le solvant et le support.

Si la taille des nanoparticules peut avoir une influence sur les résultats en catalyse, un autre paramètre crucial est la nature de la stabilisation du palladium. Il s'agit notamment d'un paramètre primordial pour la réaction que nous allons étudier.

Les deux approches de stabilisation des particules par des interactions électrostatiques ou par des liaisons covalentes, ont donc été essayées. L'avantage de la stabilisation par des fonctions amine par rapport à une stabilisation électrostatique est la meilleure tolérance aux conditions de synthèse (température, pH) grâce aux liaisons plus fortes mises en jeu, et une plus grande stabilité des particules. Ce dernier point est pour l'instant théorique, puisque les preuves (IR, XPS) ne sont pas évidentes à fournir. Cela doit donc être confirmé par les résultats de catalyse. Nous avons notamment démontré que l'interface de la particule avec l'air pouvait être en partie oxydée, ce qui pourrait nuire à l'activité catalytique.

Dans le tableau 6, nous présentons finalement un récapitulatif des supports choisis pour être testés en catalyse.

Nom	Solvant	Précurseur	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation (nm)
Fonction sulfonate							
SO_3H-3	DMF	$Pd(OAc)_2$	4	2,2	1,8	2,3	0,8
Fonction ammonium quaternaire							
NR_3-1	H_2O/DMF	K_2PdCl_4	4,4	0,6	1	2,7	0,7
NR_3-3	H_2O/EtOH	K_2PdCl_4	5,8	0,6	0,7	2,3	0,6
Fonction méthylamine							
NH_2-1	THF	$Pd(OAc)_2$	8,5	2	1,8	2	0,5
NH_2-2	H_2O/THF	K_2PdCl_4	7,9	2,4	2,3	1,9	0,6
Fonction éthylènediamine							
NH-NH_2-1	THF	$Pd(OAc)_2$	5,3	4,3	3	2,5	0,6
NH-NH_2-4	H_2O/THF	$Pd(OAc)_2$	6,6	3,4	1,9	2,2	0,5
NH-NH_2-5	H_2O/DMF	K_2PdCl_4	6,4	2,7	1,6	1,8	0,5
NH-NH_2-7	H_2O/DMF	K_2PdCl_4 (pH 2)	5,4	5	3,5	-	-
NH-NH_2-10	H_2O/THF	$Pd(OAc)_2$ (pH 2)	8,6	-	-	Agrégats	-
Fonction aminoéthyl-piperazine							
Pipera-1	THF	$Pd(OAc)_2$	7,2	5	1,8	Agrégats	-
Pipera-3	DMF	$Pd(OAc)_2$	6,8	5	1,8	1,6	0,5

Tableau 6 : *récapitulatif des supports choisis pour le test de catalyse et de leurs caractéristiques.*

II. catalyse : Réaction de couplage de type Suzuki

Les réactions de couplage carbone-carbone induisent la formation de liaisons entre deux atomes de carbone. Ce type de réaction est devenu un des outils de base du chimiste organicien, puisqu'il offre la possibilité de synthétiser des molécules très complexes. Les débouchés les plus importants concernent la préparation de molécules à usage pharmaceutique ou fluorescentes par exemple. Il existe de nombreuses réactions de ce type suivant la nature des réactifs mis en jeu. La réaction de couplage de type Suzuki, qui date d'une vingtaine d'années[139], est devenue l'une des plus utilisées. Il s'agit du couplage entre un halogénure d'aryle et un acide arylboronique.

Ces réactions sont pour la plupart catalysées par le palladium suivant un cycle classique en chimie organométallique, à savoir :

- une étape d'addition oxydante, où les deux réactifs s'additionnent sur le centre métallique,
- une étape d'élimination réductrice qui libère le produit du couplage et redonne le palladium régénéré.

Le mécanisme exact de cette réaction, lorsque le palladium est fixé sur un support, reste méconnu, mais plusieurs hypothèses ont été proposées.[140] Celle qui parait la mieux acceptée, et que nous allons prendre comme base pour notre étude, est celle qui suggère un mécanisme quasi-homogène. Selon cette hypothèse, le palladium se décroche du support lors de l'addition oxydante pour libérer l'espèce organo-palladiée. Le cycle se poursuit en solution, puis, après l'élimination, le palladium s'accroche à nouveau sur la surface du support.[141]

Choix des conditions

Pour tester et comparer tous nos supports, les réactifs choisis pour le couplage de Suzuki ont été le iodobenzène et l'acide phénylboronique (voir Fig. 22). Il s'agit ici de substrats dit non activés puisqu'il n'ont pas de substituant. Nous nous sommes beaucoup

[139] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.*, **11**, 513, 1981.
[140] B.M. Choudary, S. Madhi, M.L. Kantam, B. Sreedhar, Y. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.,* **126**, 2292, 2004; C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.*, **33**, 314, 2000.
[141] D.A. Conlon, B. Pipik, S. Ferdinand, C.R. Leblond, J.R. Sowa Jr., B. Izzo, P. Collins, G.-J. Ho, J.M. Williams, Y.-J. Shi, Y. Sun, *Adv. Synth. Catal.*, **345**, 931, 2003.

appuyé sur les résultats de la littérature pour le choix des conditions réactionnelles.[142] Malgré la grande disparité de conditions utilisées, il a été possible de dégager certaines tendances, notamment dans le cas des catalyseurs supportés. Tout d'abord, la base qui semble donner les meilleurs résultats (même si des variations peuvent apparaître suivant le catalyseur ou les réactifs utilisés) est le carbonate de potassium, qui présente également l'avantage d'être une solution économique. Pour le solvant, le choix est relativement vaste, étant donné que les réactifs de départ peuvent se solubiliser en milieu aqueux ou polaire (THF ou dioxane par exemple). Il n'y a pas, ici, une véritable règle pour le choix du solvant. Il faut toutefois choisir un bon solvant de notre matrice, qui soit aussi suffisamment polaire pour que du carbonate de potassium puisse y être dissout en quantité suffisante. La réaction se déroulant en principe à des températures comprises entre 80°C et 150°C, la température d'ébullition doit être comprise entre ces valeurs. Un bon compromis est le dioxane. Nous avons également choisi de travailler à reflux du solvant, d'une part pour optimiser nos chances d'avoir un bon rendement (en ayant une température de réaction au-dessus de 100°C), d'autre part pour ne pas avoir à agiter. En effet, l'une des caractéristiques liées à ce type de support (et que nous avons déjà évoquée dans le chapitre 2) est leur relative fragilité, notamment leur manque de résistance à l'abrasion. Dans notre cas, cela peut s'avérer un problème car nous utilisons des blocs de polymère d'environ 0,5 cm de côté, pour lesquels les cinétiques de réaction attendues sont relativement lentes. Si les blocs se cassent au cours de la réaction, la cinétique change et les différentes réactions mises en œuvre sont alors difficilement comparables. Nous avons donc choisi de ne pas utiliser d'agitation. L'utilisation sous forme de bloc nous est apparue importante en vue d'une application future en réacteur continu ('flow method'). Ce type de manipulation est relativement difficile à mettre en œuvre et l'approche que nous avons choisie devrait permettre une optimisation plus aisée du catalyseur.

Dans ce système, nous avons trois phases, puisque le carbonate n'est pas complètement soluble dans le dioxane, même à chaud. Certains groupes[143] ont rajouté une faible quantité d'eau pour solubiliser la base (ce que nous n'avons pas fait). Le fait d'avoir plusieurs phases ne semblant pas avoir une grande influence sur le rendement final.

L'un des réactifs est utilisé en excès. Les résultats antérieurs trouvés dans la littérature[7] montrent que cela améliore les rendements, bien qu'aucune justification n'ait été avancée.

---

[142] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 2457, 1995.
[143] N. Miyaura, K. Yamada, H. Suginome, A. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 972, 1985.

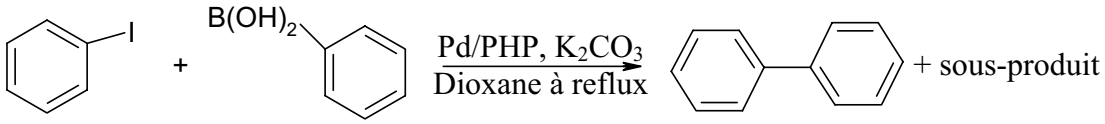


Figure 22 : *Réaction de couplage de Suzuki entre le iodobenzène et l'acide phénylboronique*

En résumé :

- la base utilisée sera le carbonate de potassium
- nous travaillerons dans le dioxane au reflux (T= 105°C), sans agitation extérieure
- nous utiliserons le catalyseur dans une quantité relative de 1% molaire par rapport au réactif limitant (halogénure), et sous la forme de bloc.

Pour analyser les taux de conversion, nous utiliserons la chromatographie en phase gazeuse, qui permet d'identifier et de doser les produits (après un étalonnage interne préalable).

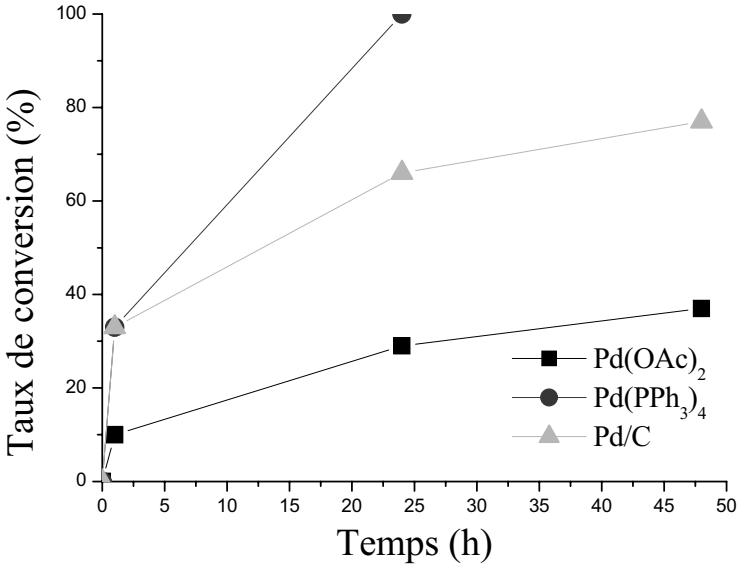


Figure 23 : *Evolution du taux de conversion en fonction du temps pour une réaction de couplage de type Suzuki pour différents catalyseurs commerciaux.*

Pour pouvoir mesurer l'efficacité relative des catalyseurs, nous avons testé 3 catalyseurs commerciaux (Fig. 23). L'acétate de palladium est un catalyseur soluble (catalyse homogène) qui n'est pas connu pour sa grande activité en ce qui concerne le couplage de type Suzuki. Effectivement, le rendement est assez faible, puisqu'il ne dépasse pas 40% après 3

jours. Le tétrakis-triphénylphosphine palladium est en revanche beaucoup plus utilisé, et beaucoup plus actif, puisqu'il permet une conversion complète en moins de 24h. Bien entendu, la catalyse homogène est en principe plus rapide que la catalyse hétérogène, et nous n'atteindrons probablement pas la même activité pour nos supports. Pour avoir un meilleur élément de comparaison, nous avons également testé un catalyseur hétérogène, en l'occurrence le palladium supporté sur du charbon actif, que l'on notera Pd/C. Ce support présente une bonne activité et nous servira de point de repère pour jauger nos catalyseurs. Il se présente sous la forme d'une poudre fine formée de grains d'une centaine de microns de diamètre. Avec un support sous forme de bloc, on peut s'attendre à une cinétique moins rapide que sous la forme de poudre pour des raisons d'accessibilité réduite des espèces réactives aux nanoparticules supportées.

A. Supports fonctionnalisés par les fonctions sulfonate et ammonium quaternaire

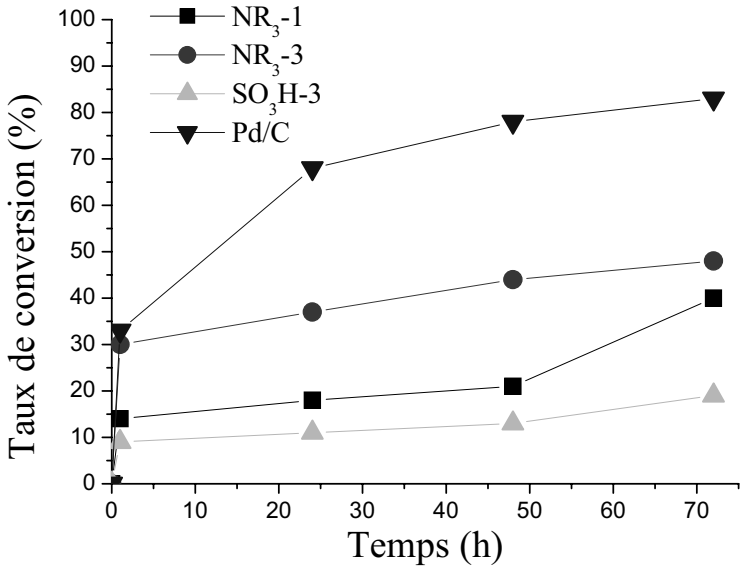


Figure 24: *Evolution cinétique du couplage de Suzuki dans le cas où le palladium est stabilisé par des interactions électrostatiques.*

La figure 24 montre le taux de conversion en fonction du temps pour les supports sur lesquels les nanoparticules de palladium ont été stabilisées par des liaisons électrostatiques. Les deux supports porteurs de la fonction ammonium quaternaire ont des rendements autour de 40-45% après 3 jours. Dans un cas, la réduction s'est effectuée dans un mélange eau/DMF

comme solvant, et dans l'autre cas dans un mélange eau/EtOH. Les deux supports ont été préparés avec le même précurseur (K_2PdCl_4), et possèdent des caractéristiques semblables (bonne dispersion des particules, taille moyenne autour de 2 nm). On n'observe pas de différence notable quant au rendement (40% contre 45% au bout de 3 jours), qui reste moyen en comparaison du Pd/C (80% après 3 jours). Il est probable que la température utilisée lors de la réaction n'ait pas une bonne influence sur ces supports puisque nous avons observé précédemment (chap.III, 1) une augmentation de la taille des agrégats de particules sous l'effet de la température. Le rendement est plus faible que celui obtenu avec le Pd/C.

Le support porteur de la fonction sulfonate SO_3H-3 est caractérisé par un faible rendement (~ 15%). La figure 25 montre des photos de MET de ce support avant et après la réaction de catalyse. Il n'y a pas d'augmentation apparente du nombre d'agrégats (fig. 25 a et c), ni de différence au niveau de la densité ou de la taille des particules (fig. 25 b et d), ce qui signifie que c'est le type de stabilisation du palladium qui est la cause de cette faible activité. Au vu de ces résultats de catalyse, il apparaît donc que la fonction sulfonate n'est pas un stabilisant adéquat dans ces conditions expérimentales.

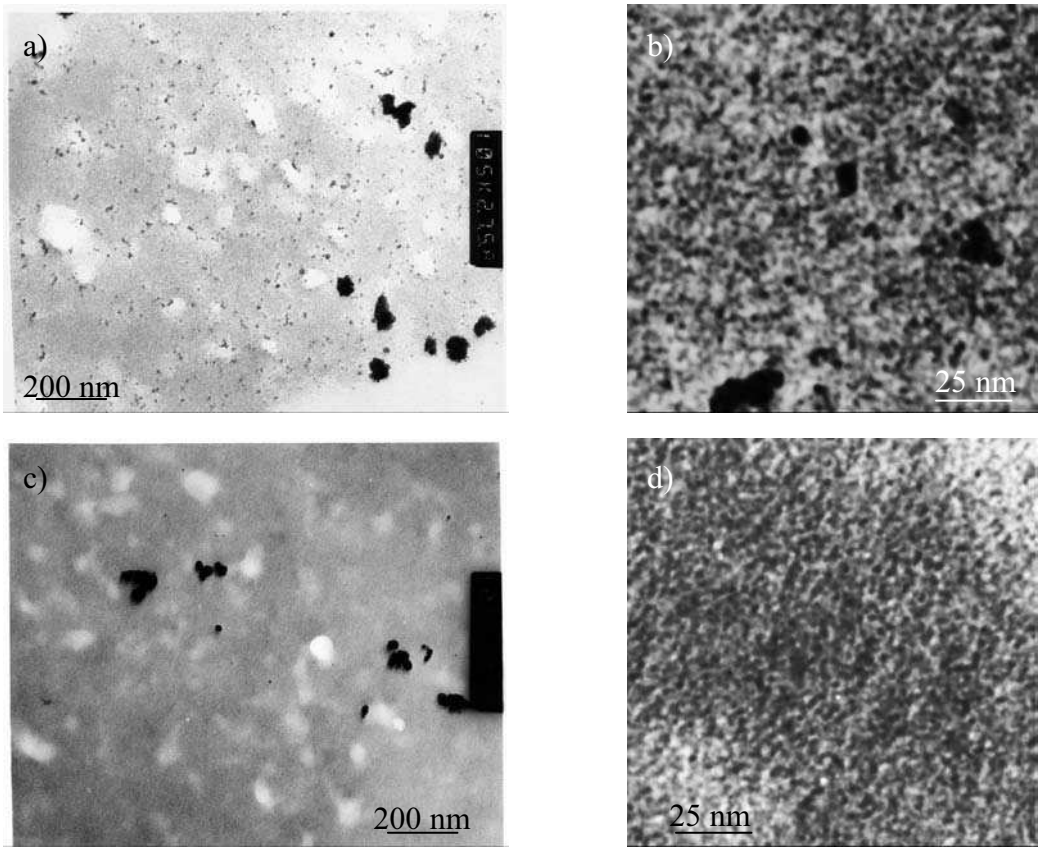


Figure 25 : *Photos MET du support SO_3H-3 a),b) avant catalyse, c),d), après catalyse.*

B. *Supports fonctionnalisés par les fonctions amine*

1. Pipérazine

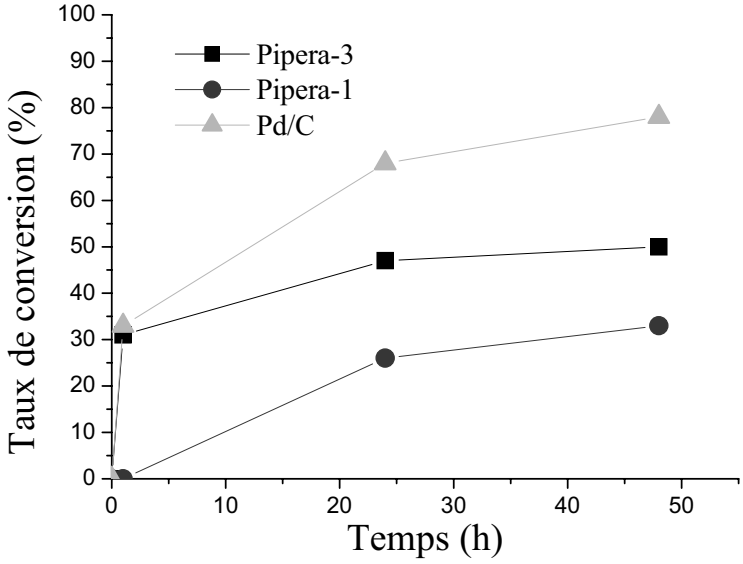


Figure 26: *Evolution cinétique du couplage de Suzuki dans le cas où le palladium est stabilisé par des fonctions aminoéthyl-piperazine supportées sur polyHIPE.*

Les résultats de catalyse sont reportés sur la figure 26. Le support qui donne le moins bon rendement (30%) après 2 jours est celui dans lequel les particules sont sous forme de gros agrégats, le pipera-1. En effet, l'autre support (pipera-3) a une activité supérieure, avec un taux de conversion de l'ordre de 50% après deux jours (fig. 26), et des nanoparticules beaucoup mieux dispersées dans la matrice. Si l'on considère que les nanoparticules sont stabilisées en surface de la même façon, on peut supposer que la différence de taux de conversion est essentiellement induite par la plus grande surface de réaction disponible dans un cas que dans l'autre.

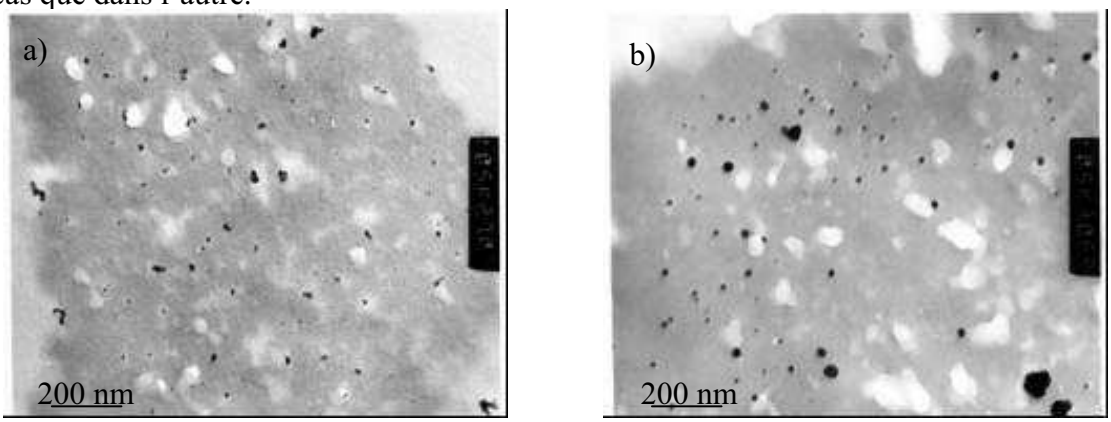


Figure 27 : *Photos de MET montrant le support porteur de fonction pipérazine pipera-3 a) avant catalyse, b) après catalyse.*

On peut voir sur les photos de MET de la figure 27 l'évolution du support le plus performant avant et après la catalyse. Manifestement, la taille des particules augmente et on observe davantage d'agrégats après catalyse. Ce phénomène est probablement le signe d'une mauvaise aptitude du support à être recyclé. Cependant, si les particules se sont agrégées après la catalyse, le taux de chargement a très peu varié (tableau 7), ce qui montre que les fonctions ont suffisamment d'interactions avec le palladium pour que celui-ci reste accroché sur le support après la catalyse.

Support	Solvant	Précurseur	%Pd		%N		Ligand/Pd	
			Av	Ap	Av	Ap	Av	Ap
Pipérazine	H/EtOH	PA	2,9	2,5	5,5	4,4	4,8	4,5
Pipérazine	THF	PA	7,2	7,7	5	4,6	1,75	1,5

Tableau 7: *Evolution des caractéristiques des catalyseurs porteurs de fonction pipérazine pendant la réaction de catalyse. (Av : avant catalyse ; Ap : après catalyse). L'augmentation des pourcentages est due à l'incertitude de l'analyse et à l'hétérogénéité du matériau.*

Les supports aminoéthyl-piperazines présentent des caractéristiques correctes, notamment une bonne interaction avec le palladium, mais leur activité moyenne et la sensibilité de ces supports à la température n'en font pas les meilleurs matériaux pour cette réaction.

2. Amine

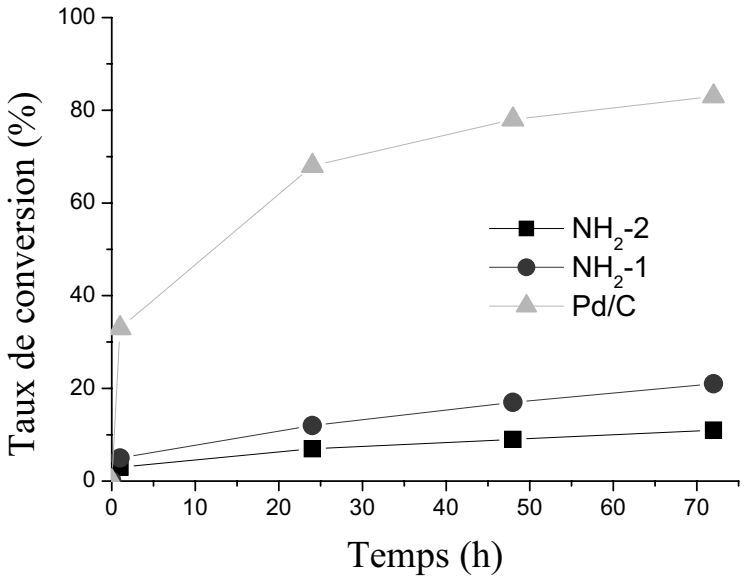


Figure 28: *Evolution de la cinétique du couplage de Suzuki dans le cas où le palladium est stabilisé par des fonctions amines supportées sur polyHIPE.*

Les résultats de catalyse des supports contenant des fonctions amines sont très mauvais (le taux de conversion ne dépasse pas 20% après 72h, cf. Fig. 28), et ce pour les deux supports méthylamines, NH_2-1 et NH_2-2. Ce résultat est d'autant plus surprenant que ces supports possèdent des particules très bien dispersées et stabilisées. On peut tout de même identifier grâce aux résultats d'analyses élémentaires (tableau 8) une perte de palladium, relargué en solution (diminution du pourcentage massique de palladium, augmentation du rapport molaire Ligand/palladium).

Support	Solvant	Précurseur	%Pd		%N		Ligand/Pd	
			Av	Ap	Av	Ap	Av	Ap
NH_2-2	H/THF	K_2PdCl_4	8,5	6,2	2	1,9	1,8	2,4
NH_2-1	THF	$Pd(OAc)_2$	7,9	6,3	2,4	1,9	2,3	2,4

Tableau 8 : *Evolution de la composition des supports pendant la réaction de catalyse pour des supports porteurs de la fonction amine. (Av : avant catalyse ; Ap : après catalyse)*

Cette diminution du taux de chargement, qui reste toutefois important, n'est cependant pas suffisante pour justifier un rendement aussi faible. De même, la formation éventuelle d'agrégats de particules ne pourrait pas expliquer une telle baisse d'activité. On peut alors penser à une pollution des particules par des espèces susceptibles de s'adsorber et ainsi d'empoisonner les sites catalytiques. On parle d'empoisonnement lorsque une espèce extérieure au catalyseur s'adsorbe avec la partie active et diminue sa réactivité. Il est également possible que la stabilisation par la fonction méthylamine donne des nanoparticules peu réactives, peut être à cause d'une trop grande stabilité qui empêche ou ralentit l'étape d'addition oxydante. Quoi qu'il en soit, cette fonction n'est clairement pas utilisable pour la réaction mise en jeu.

3. Ethylènediamine

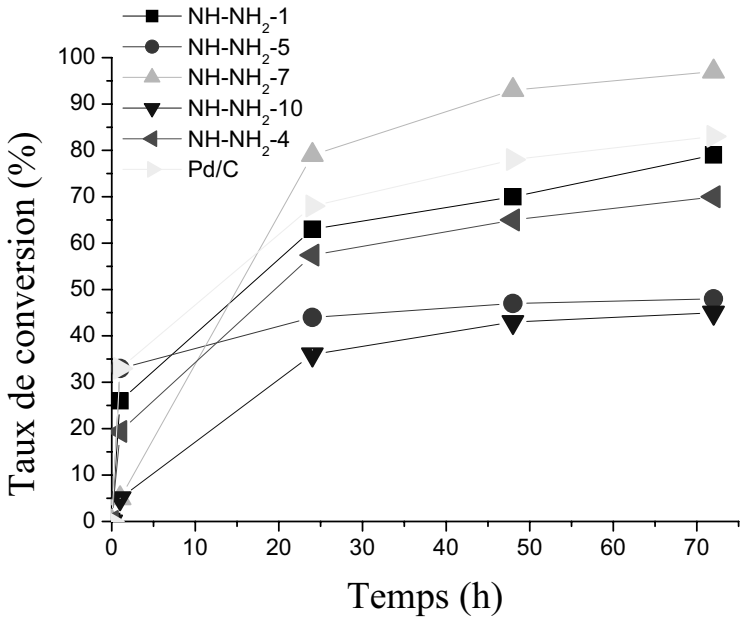


Figure 29: *Evolution de la cinétique du couplage de Suzuki dans le cas ou le palladium est stabilisé par des fonctions éthylènediamine supportées sur polyHIPE.*

De manière générale, les rendements obtenus avec cette gamme de supports sont plutôt bons (supérieurs à 50% après deux jours, fig. 29). Certains supports (NH-NH_2-1 et -4) présentent des taux de conversion comparables à celui du Pd/C, malgré la différence de forme des supports (bloc pour nos supports et poudre fine dans le cas du Pd/C). Il est remarquable que le support NH-NH_2-7 soit même plus actif puisqu'il atteint 97% de conversion après 3 jours. Nous avons ainsi préparé une large gamme de supports de morphologies proches avec cette fonction, ce qui nous a permis de tester l'importance des différents paramètres de la synthèse sur l'activité catalytique.

On peut séparer ces différents supports en deux groupes suivant la présence ou non d'un solution concentrée d'HCl lors de la croissance des particules. Les supports concernés par le changement de pH sont les supports NH-NH_2-7 et NH-NH_2-10. Le deuxième groupe concerne les supports NH-NH_2-1, -4, et -5.

3.1. Supports obtenus sans addition d'une solution concentrée d'HCl

Avec les différents supports choisis, nous pouvons comparer l'influence de deux paramètres de synthèse sur la catalyse, le solvant de réduction et le précurseur métallique.

3.1.a. Influence du solvant de réduction sur la catalyse:

Nous avons comparé les supports NH-NH_2-1 et -4. Dans les deux cas, nous avons utilisé l'acétate de palladium comme précurseur, mais la réduction est effectuée dans deux solvants différents, le THF (NH-NH_2-1) et un mélange H_2O-THF (NH-NH_2-4). Comme nous l'avons déjà vu pour les fonctions ammonium, l'effet du solvant de réduction sur le taux de conversion (les autres paramètres étant identiques) est quasi-nul : on observe sur la figure 29 un même type de comportement et des taux de conversion proches. Ce résultat était attendu, puisque le solvant peut jouer un rôle lors de la synthèse sur l'agrégation des particules, mais ne doit pas changer a priori la réactivité des particules. Or, la morphologie des particules dans les deux supports utilisés est semblable.

3.1.b. Influence de la nature du précurseur métallique utilisé sur la catalyse:

Nous avons testé les supports NH-NH_2-4 et NH-NH_2-5. Leur synthèse s'est déroulée dans les mêmes conditions (le solvant étant un mélange H_2O/THF), mais le précurseur métallique diffère, avec l'utilisation de l'acétate de palladium dans le cas du support NH-NH_2-4, et celle du tétrachloropalladate dans le cas du NH-NH_2-5.

Dans les deux cas, il ne semble pas y avoir de relargage en solution (densité de particules observée sur les photos MET de la figure 31) et on obtient des spectres XPS semblables (fig. 30) après catalyse, qui indique le caractère métallique des nanoparticules, avec toujours une composante due à l'oxydation partielle du palladium. L'évolution de la taille des nanoparticules parait en revanche différente (fig. 31). En effet, dans le cas du K_2PdCl_4, les agrégats semblent avoir augmenté en taille, contrairement au support préparé à partir de l'acétate de palladium. Cette différence n'est cependant pas très marquée, alors que les deux supports se différencient notablement par les résultats de catalyse. Lorsque l'acétate de palladium est utilisé, on note une hausse significative du rendement de la réaction (après 24h, 60% contre 40-45% pour le tétrachloropalladate de potassium, fig. 29), malgré un comportement initial qui semble proche. Cela est sans doute dû à la présence d'ions chlorures, qui peuvent 'empoisonner' les sites catalytiques. L'espèce intermédiaire organopalladiée est également modifiée, ce qui peut expliquer la moins bonne réactivité. La pollution des sites peut également empêcher le palladium de se raccrocher à la surface des supports après la réaction, ce qui expliquerait l'augmentation de taille des nanoparticules.

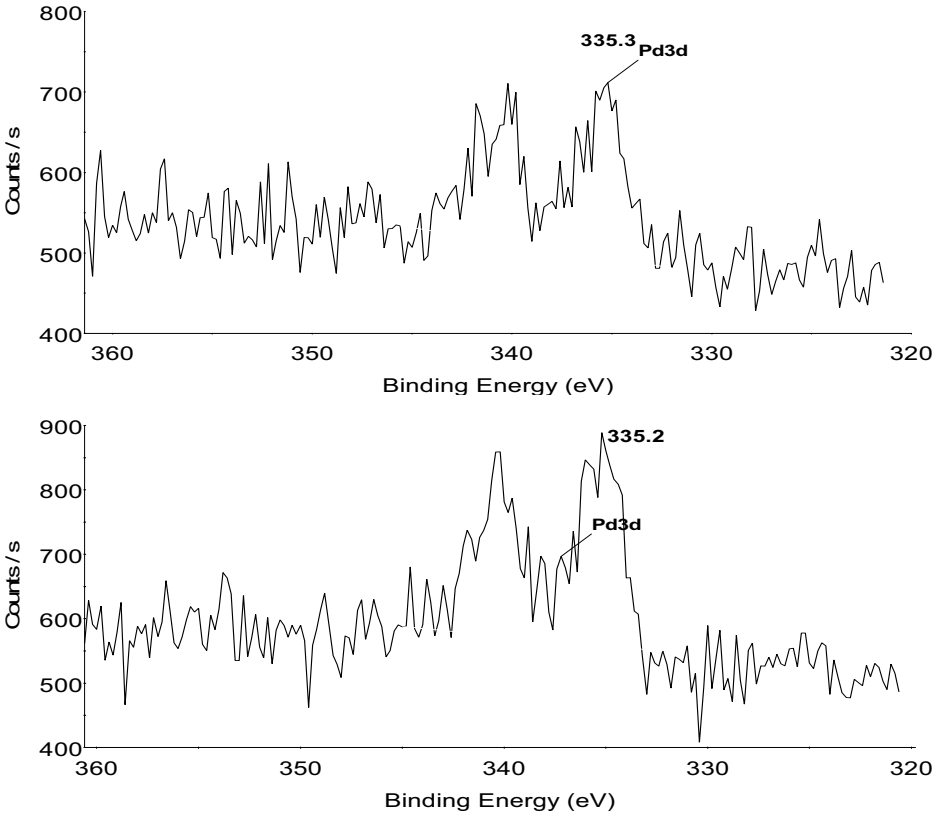


Figure 30 : *Spectre XPS présentant le pic du doublet d'électron 3d du palladium lorsque celui-ci est stabilisé par des fonctions Ethylènediamine après catalyse a) avec un précurseur K_2PdCl_4, b) avec un précurseur $Pd(OAc)_2$.*

En l'absence d'une solution d'HCl, les supports ont globalement le même comportement, en particulier ils ne subissent pas de perte de palladium durant la catalyse comme le montre l'exemple du NH-NH_2-4 dans le tableau 9. Ce résultat est très important en vue d'une éventuelle réutilisation du catalyseur.

Support	Solvant	Précurseur	%Pd		%N		Ligand/Pd	
			Av	Ap	Av	Ap	Av	Ap
NH-NH_2-4	H/THF	$Pd(OAc)_2$	6,6	7,1	3,4	3,6	1,95	1,9
NH-NH_2-10	H/THF pH 2	$Pd(OAc)_2$	8,6	2	-	1,3	-	4,9

Tableau 9 : *Evolution de la composition du support pendant la réaction de catalyse pour des supports porteurs de la fonction éthylènediamine. (Av : avant catalyse ; Ap : après catalyse)*

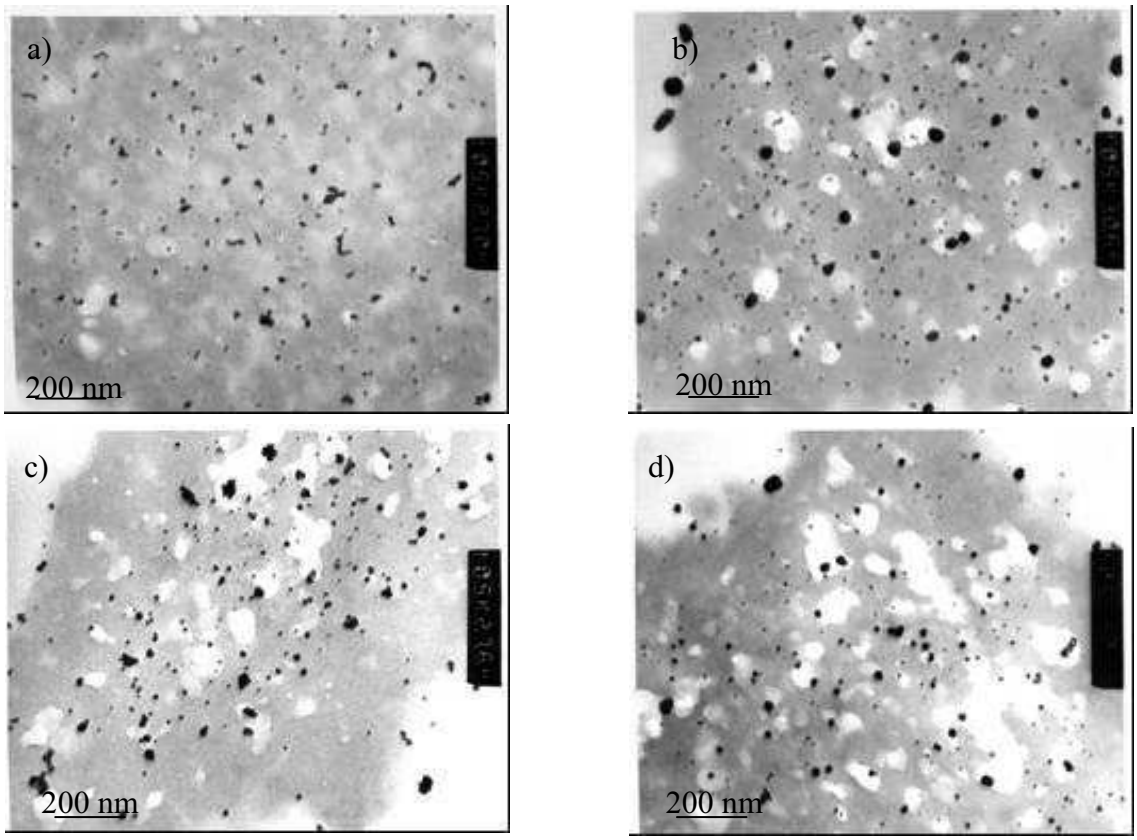


Figure 31 : *Photos MET des supports éthylènediamine synthétisés avec un précurseur Tétrachloropalladate de palladium, a) avant catalyse, b) après catalyse, et acétate de palladium, c) avant catalyse, d) après catalyse.*

3.2. Supports obtenus en présence d'une solution concentrée d'HCl

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe I, les supports à base d'éthylènediamine ont quasiment tous des morphologies (taille et dispersion des particules, distribution de taille) semblables, que l'on change le solvant ou le précurseur. En revanche, l'introduction d'HCl dans le solvant avant la réduction a donné des catalyseurs qui diffèrent à la fois par la morphologie des particules obtenues et par l'activité catalytique. Pour expliquer ce comportement, il est possible d'envisager que l'espèce stabilisatrice ne soit plus une fonction amine, mais une fonction NH_3^+.

Dans le cas du support NH-NH_2-10 ($Pd(OAc)_2$ comme précurseur), le support contient, avant catalyse, des particules très agrégées, et donc, manifestement, peu stabilisées (fig. 32a). De plus, l'analyse élémentaire montre que le support a perdu une grande quantité de palladium durant la réaction de catalyse, en passant de 8% à 2% de palladium (Tableau 9), et on note également une agrégation des particules après catalyse (fig. 32). Il n'est donc pas surprenant que le rendement soit faible (aux alentours de 30 % après 3 jours, figure 29).

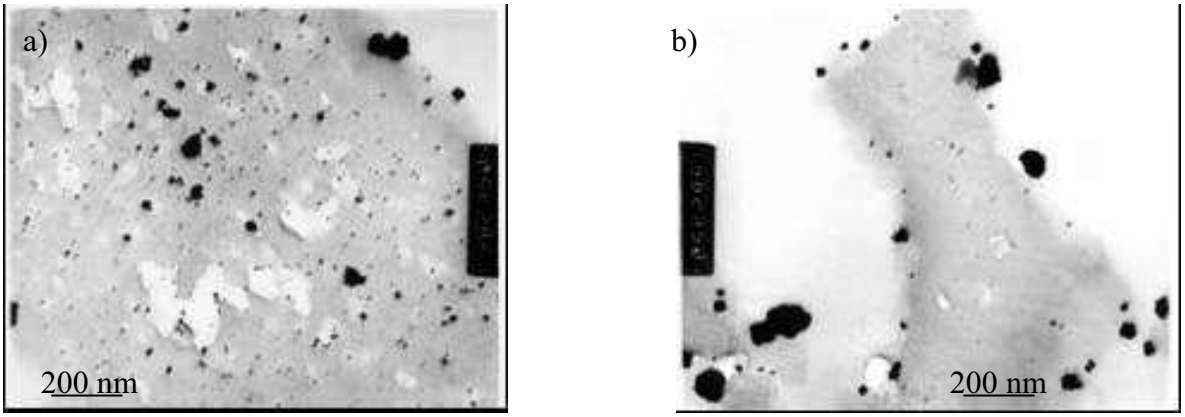


Figure 32 : *Photos MET du support NH-NH_2-10 a) avant catalyse, b) après catalyse.*

Dans le cas du support NH-NH_2-7 (en utilisant le K_2PdCl_4 comme précurseur), la situation est très différente. Les particules sont très bien dispersées, il n'y a aucune trace d'agrégats, et les particules semblent se situer en grande majorité en surface (fig. 33). Le résultat de catalyse est spectaculaire, puisque l'on obtient un taux de conversion de 97 % en 3 jours. Ce résultat est bien supérieur aux autres supports éthylènediamines testés. Le fait qu'il n'y ait pas d'agrégats peut être une des raisons de ce comportement, mais on peut également songer à une catalyse se déroulant en solution, avec des nanoparticules qui se décrochent du support. D'après la figure 33, la présence des particules en surface des pores les plus grands rend ces dernières très accessibles, mais probablement très susceptibles de se solubiliser de façon définitive dans le solvant. Ainsi, une tentative de réutilisation du catalyseur s'est soldée par un taux de conversion de 10%, ce qui confirme que le palladium a effectivement été décroché du support. Ainsi, même si la première utilisation de ce support donne d'excellents rendements, l'impossibilité de le réutiliser est un inconvénient majeur puisqu'il s'agit de l'un des intérêts de réaliser un catalyseur supporté.

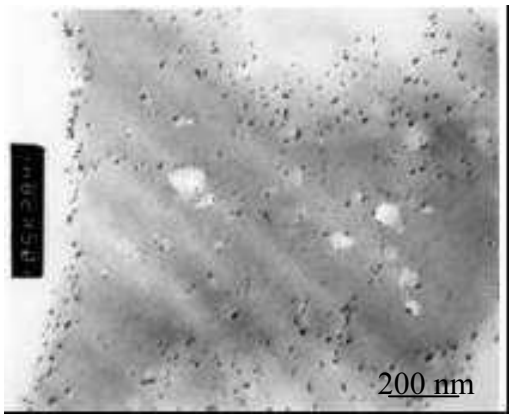


Figure 33 : *Photo MET d'un support éthylènediamine avec un précurseur K_2PdCl_4 et un ajustement de pH avant catalyse.*

C. Comparaison de l'influence des fonctions sur la catalyse

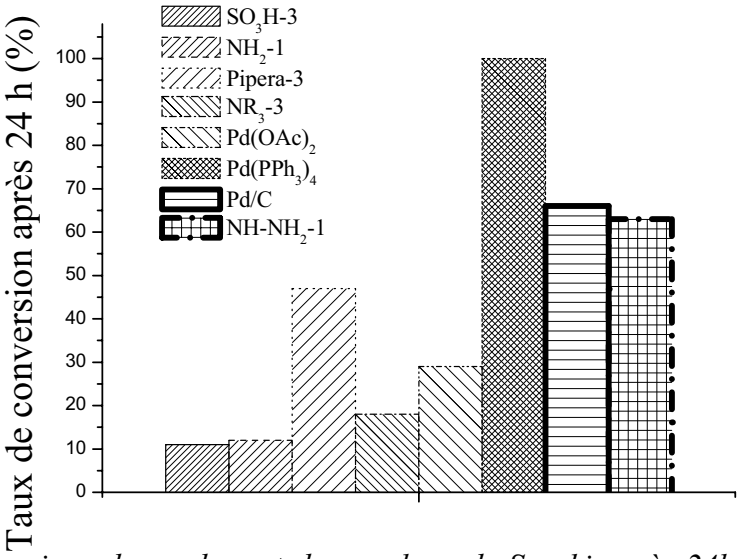


Figure 34: *Comparaison du rendement du couplage de Suzuki après 24h de réaction entre nos supports et différents catalyseurs commerciaux.*

La figure 34 montre un récapitulatif des résultats obtenus en catalyse avec les différentes fonctions utilisées. Le comparatif est également effectué avec plusieurs catalyseurs commerciaux. S'il était prévisible que nos supports ne puissent pas rivaliser avec un catalyseur homogène comme le $Pd(PPh_3)_4$, la comparaison la plus judicieuse se fait avec le Pd/C. Parmi les supports que nous avons synthétisés, le plus prometteur est celui à base d'éthylènediamine, qui montre une efficacité comparable à celle du Pd/C bien que la forme de bloc soit pourtant un obstacle à son efficacité. En effet, rappelons que le Pd/C se présente lui sous la forme d'une poudre fine, ce qui favorise une meilleure diffusion des réactifs, et donc une meilleure cinétique de catalyse. Pour démonstration, nous avons testé la réaction avec le même support NH-NH2-1, mais cette fois en broyant le support (grossièrement à l'aide d'un mortier) pour obtenir une poudre. On observe alors une augmentation nette du taux de conversion, qui passe à 91% après 3 jours, soit un taux de conversion supérieur à celui obtenu avec le Pd/C.

On peut également déduire du graphique que la taille des particules n'est pas le paramètre crucial pour déterminer la réactivité, tout du moins pour cette réaction. On voit en effet des supports avec des particules très petites et bien dispersées avoir un rendement très faible (NH_2-1, SO_3H-3, …).

Les résultats obtenus sont très encourageants, mais, afin de mieux comprendre le mécanisme, et surtout de mieux contrôler (et donc d'augmenter) l'efficacité de nos supports,

nous allons essayer de jouer sur la stabilisation du palladium à l'interface eau/solution, par l'ajout d'additifs en solution.

D. Influence de la présence d'additifs sur les caractéristiques des supports

Toujours dans l'objectif d'améliorer la stabilité des nanoparticules, une autre voie consiste à ajouter des composés organiques dans la solution.[144] Ces additifs peuvent avoir plusieurs effets :

- Stabiliser les particules à l'interface palladium/solution (fig. 35a),
- Modifier la nature du sel, par exemple en se substituant à l'un des ligands du précurseur métallique.
- Modifier la réactivité des nanoparticules (fig. 35b).

Nous avons choisi trois molécules, la triphénylphosphine (PPh_3), la tributylamine et la benzylamine. Les groupements phosphine et amine sont des bons stabilisants pour le palladium, mais ils sont également très utilisés comme ligand du palladium (catalyse homogène) pour la réaction de Suzuki. La triphénylphosphine, notamment, est un ligand très utilisé pour cette réaction. Concernant la benzylamine, sa structure rappelle celle du support porteur de la fonction méthylamine, les résultats concernant cet additif pourront peut-être nous permettre de voir à quoi est due la faible activité de ces supports. Nous avons choisi d'utiliser un rapport molaire 2 :1 de ligand par rapport au palladium pour tous les additifs, et un essai supplémentaire avec un rapport 4 :1 pour le PPh_3.

[144] J. Cheng, F. Wang, J.-H. Xu, Y. Pan, Z. Zhang, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7095, 2003.

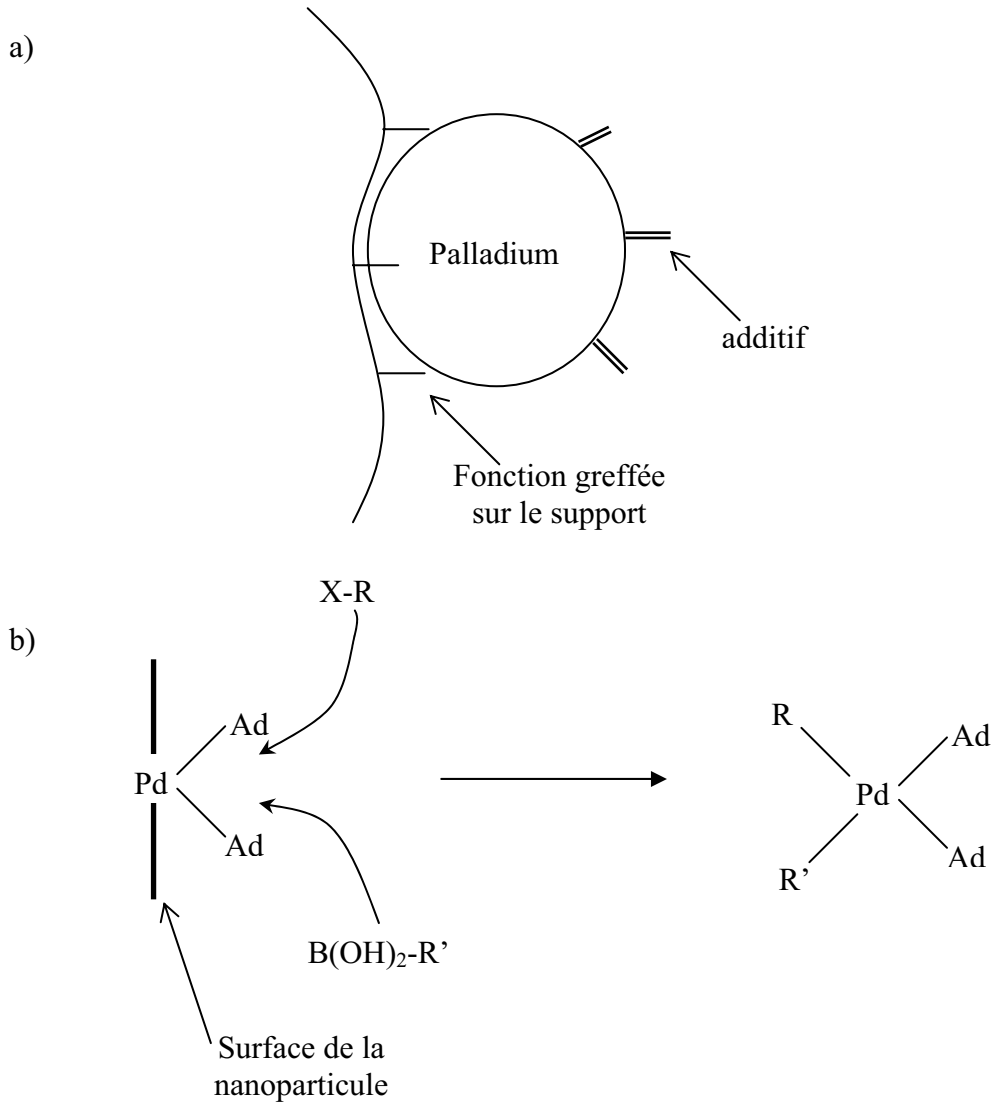


Figure 35: *représentation schématique de l'effet des additifs a)sur la stabilisation b) sur le mécanisme réactionnel de la catalyse tel que nous l'imaginons. (Ad : additif)*

1. Ajout d'additifs sans fonctionnalisation

A titre d'exemple démontrant l'influence d'un additif sur la morphologie d'un support, nous avons réalisé un essai comparatif sur un support non fonctionnalisé. Ainsi, on peut voir, sur les photos de MET de la figure 36, que la morphologie du support peut être bouleversée par l'addition d'une substance. Ainsi, en comparant les photos d'un support sans (fig. 36a) ou avec additif (fig. 36b), on obtient ainsi des particules beaucoup plus petites (~ 2-3nm) et mieux dispersées. En revanche, les particules sont toujours peu stabilisées par le support, et on retrouve dans certaines parties du support une agrégation des particules (fig. 36c). Le fait que

les particules ne coalescent pas semble confirmer que l'additif stabilise, et donc modifie, la surface des nanoparticules. L'ajout d'additif permet donc :

- de limiter la taille des nanoparticules
- de modifier la surface des particules, et donc leur environnement et leur réactivité.

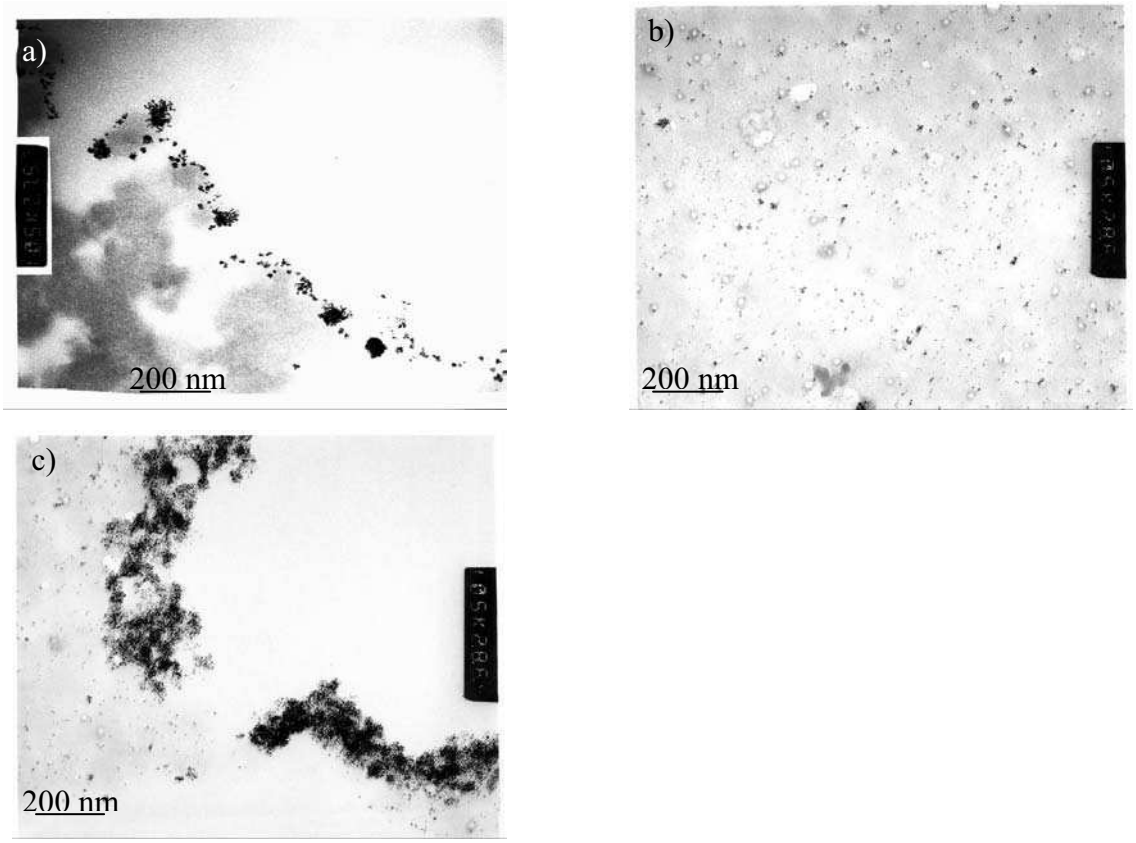


Figure 36 : *Photos MET d'un catalyseur non-fonctionnalisé (SDP) a) sans additif, b), c) avec un additif Tributylamine lorsque la réduction est effectuée par une solution de $NaBH_4$.*

2. Ajout d'additifs après fonctionnalisation

Nous couplons ici les deux types de stabilisation, par la fonctionnalisation du support par des ligands adéquats, et par des additifs dissous dans la solution. Cela permet de synthétiser une grande variété de catalyseurs de réactivités différentes. Le problème reste toutefois qu'il est très difficile de connaître la composition de la surface des particules. Tout d'abord, les techniques d'analyse que nous utilisons (XPS et analyse élémentaire) comportent une certaine plage d'erreur, d'autant plus critique que les quantités d'additifs sont faibles. Ensuite, il s'agit d'un matériau massif, et il s'est avéré difficile, voire impossible, d'obtenir un

matériau parfaitement homogène dans tout le volume. Le test déterminant de la qualité des supports sera donc l'activité catalytique.

Pour ces tests avec les additifs, nous avons utilisé deux types de supports. Les supports porteurs de la fonction éthylènediamine, puisqu'il s'agit du support présentant la meilleure activité, et les supports avec une fonction méthylamine. Ces derniers sont les supports ayant donné le plus mauvais rendement de catalyse, et donc, a priori, ceux pour lesquels une éventuelle amélioration sera d'autant plus perceptible.

Le tableau 10 présente les caractéristiques des supports synthétisés.

Support	Additif, Rapport Ad/Pd	% Pd	% fonction	Ligand/Pd	Taille moyenne (nm)	Déviation (nm)
NH_2-1-P2	PPH_3 2:1	3,1	1,9	4,9	2,1	0,5
NH_2-1-P4	PPH_3 4:1	1,5	2,1	10,1	-	-
NH_2-1-T	tbuamine	5,6	2,1	2,1	2,4	0,6
NH_2-1-B	Benzylamine	3,6	1,8	4,2	-	-
NH-NH_2-1-P2	PPH_3 2:1	3,7	3,4	4,1	2,3	0,7
NH-NH_2-1-P4	PPH_3 4:1	2,7	3,9	5,6	-	-

Tableau 10 : *Caractéristiques des supports fonctionnalisées, en ayant rajouté un additif.*

On obtient, dans chacun des cas, des particules très bien dispersées, avec une distribution de taille étroite, une bonne dispersion (fig. 37b, d, f) et très peu d'agrégats (tableau 10, fig. 37a, c, e). Le support NH2-1-T avec un additif tributylamine est celui qui parait le moins intéressant, car ses caractéristiques semblent très proches de celles du support équivalent sans additif, avec notamment la présence d'agrégats. Dans les autres supports, très peu d'agrégats de particules sont observés. Le taux de chargement en Pd est légèrement inférieur à celui du matériau équivalent sans additif. Cela peut s'expliquer par le fait que, l'additif modifiant le précurseur, le sel obtenu est plus stable, et donc plus difficile à réduire. C'est également pour cette raison que plus on augmente la proportion de PPh_3 par rapport au palladium, plus le pourcentage de palladium diminue (tableau 10, supports NH_2-1-P2 et NH_2-1-P4 ou NH-NH_2-1-P2 et NH-NH_2-1-P4). De plus, à une proportion de 20:1, la réduction ne se produit pas, et cela quelle que soit la quantité de $NaBH_4$ introduite dans le milieu.

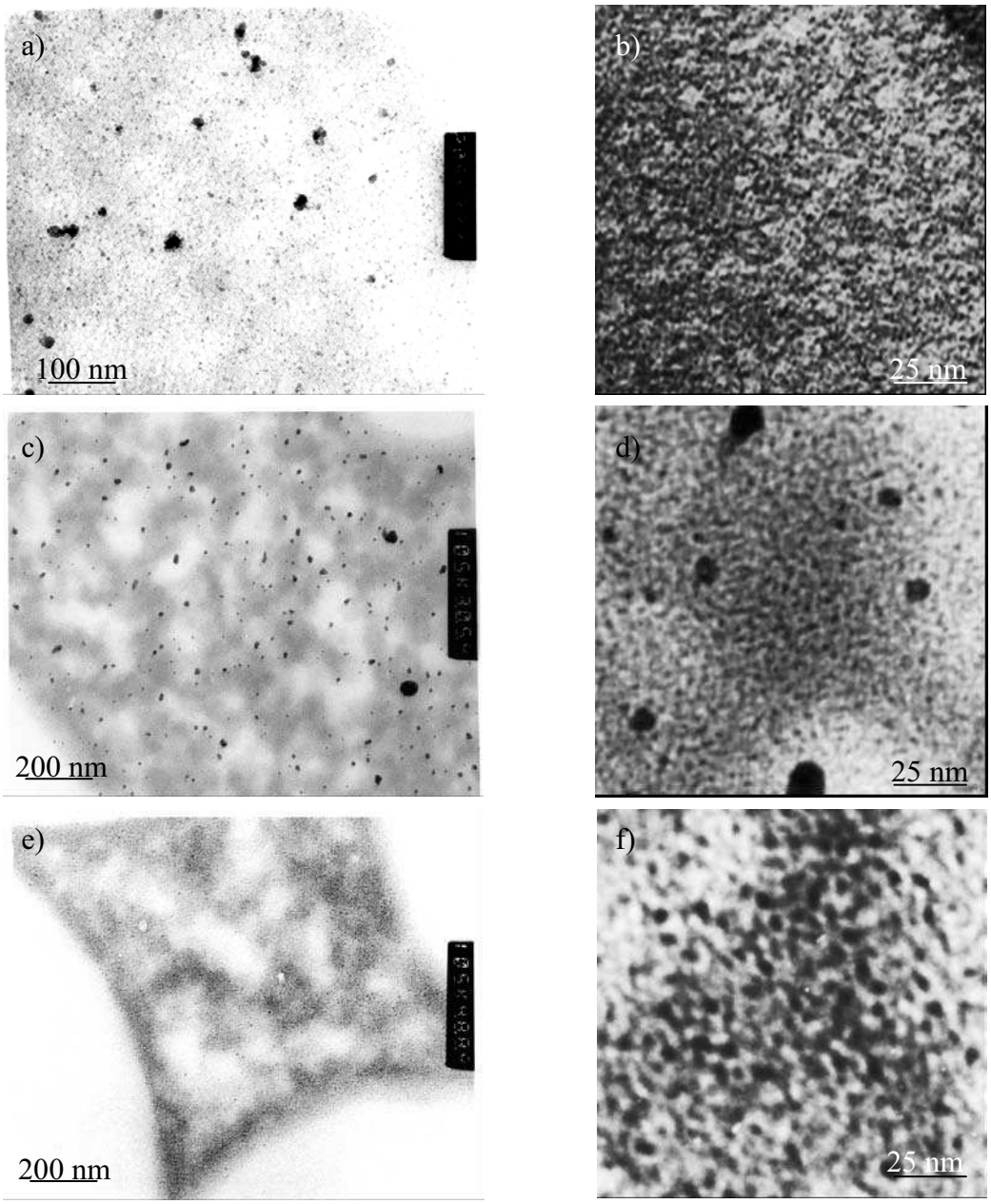


Figure 37 : *Photos MET des supports a) NH_2-1-P2, b) NH_2-1-T, c) NH-NH_2-1-P2.*

Le matériau obtenu présente une très bonne homogénéité. Sur le spectre XPS du support avec la triphénylphosphine, le pic correspondant à l'électron $3d_{5/2}$ du palladium est centré sur 336 eV (fig. 38a). Le pic est très fin et on ne distingue pas de pic d'une forme oxydée du palladium. Sur le spectre correspondant au support avec la tributylamine (fig. 38b), dû à la présence d'agrégats, on obtient un pic plus large et positionné plus près de 335 eV. Ces spectres XPS semblent indiquer la présence quasi-exclusive de Pd au degré d'oxydation 0 et donc l'absence quasi-totale de PdO.

Au vu de ces résultats, il est clair que la stabilité des particules peut être augmentée par l'ajout d'additifs qui modifient la surface des particules. Les additifs triphénylphosphine et

benzylamine ont ainsi permis la synthèse de supports sans agrégats, et dont les particules ne présentent pas d'oxydation de surface.

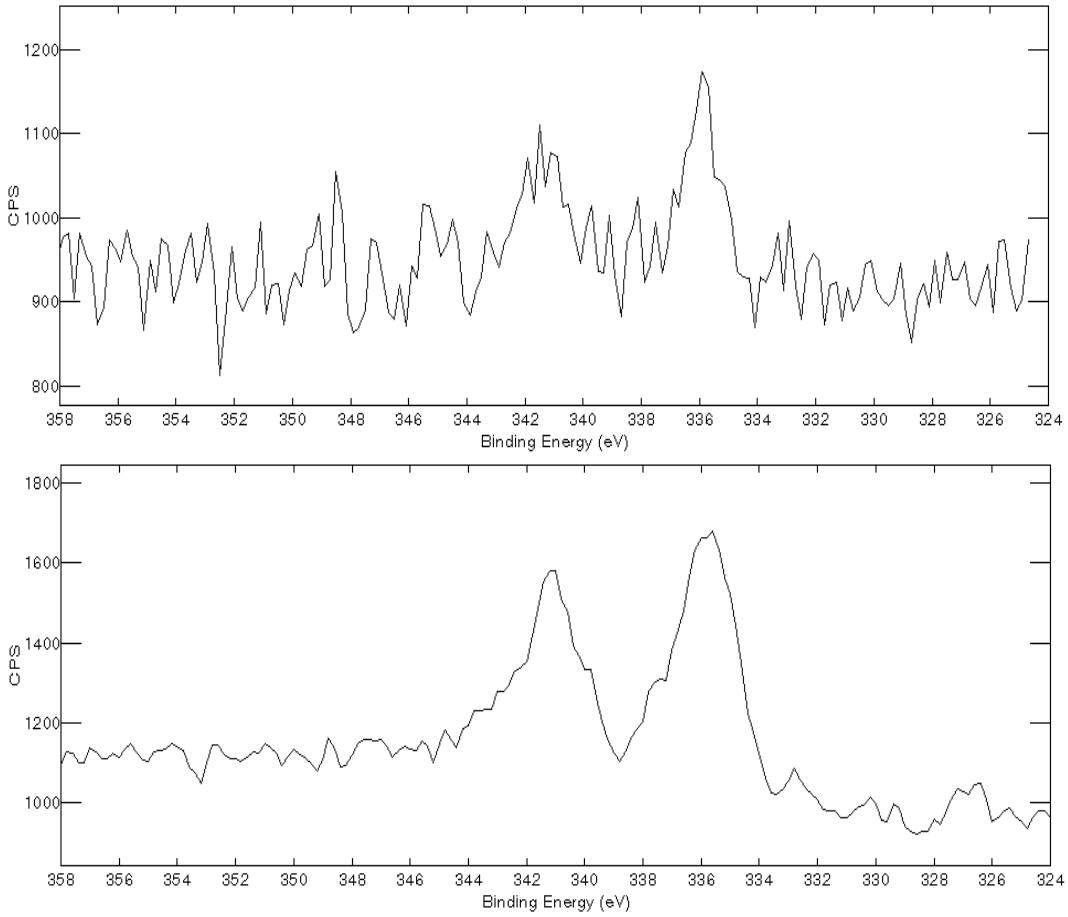


Figure 38 : *Spectre XPS présentant le pic du doublet d'électron 3d du palladium pour les supports a) NH_2-1-P2, b) NH_2-1-T.*

3. Influence de la stabilisation par les additifs sur l'activité catalytique

Notre étude sur la synthèse des supports montre que les additifs influencent la stabilisation des nanoparticules, et nous allons voir que les résultats de catalyse ont également été très influencés par ces ajouts. Ceci prouve que ces additifs ont un effet lors de la réduction (notamment en modifiant le précurseur métallique) et de la stabilisation, mais restent également présents après le lavage du support (où ils sont probablement à la surface des nanoparticules).

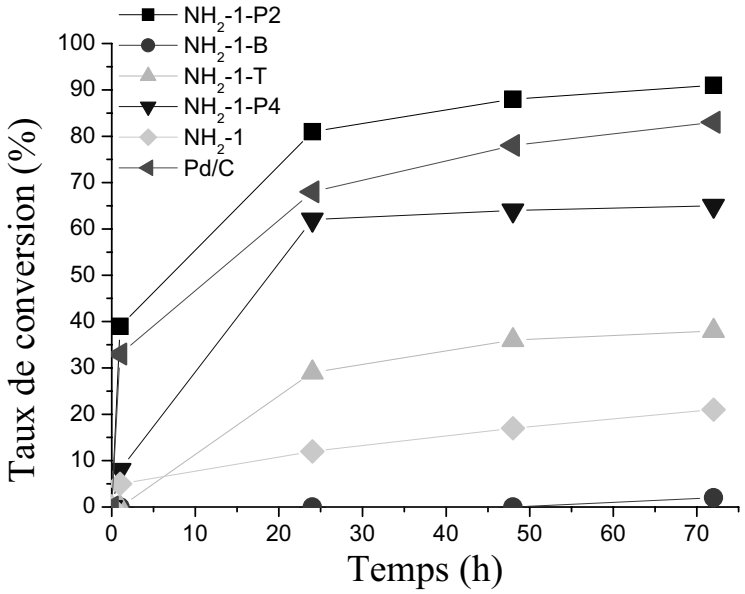


Figure 39: *Rendement du couplage de Suzuki en fonction du temps pour les catalyseur amine avec additifs.*

Pour les matériaux porteurs de la fonction amine, le changement de comportement est spectaculaire (fig. 39). Le matériau de départ, NH_2-1, donne un très mauvais rendement (~ 20% de conversion après 3 jours). Suivant l'additif que l'on rajoute, on peut complètement modifier ce résultat, soit l'augmenter considérablement, soit rendre le support quasi-inactif. Tout d'abord, nous observons que le support NH_2-1-T avec la tributylamine comme additif est peu intéressant, puisqu'il ne se démarque que très peu du support initial en terme d'activité. L'influence des deux autres additifs est, en revanche, nettement plus spectaculaire (NH_2-1-P2 et NH_2-1-P4).

En rajoutant de la benzylamine (NH_2-1-B), il semblerait que les particules soient désactivées, puisqu'on obtient un taux de conversion quasi-nul. Il semble que cette fonction stabilise très fortement les nanoparticules et empêche les réactifs de s'additionner sur le centre métallique. Cette forte stabilisation avait déjà été remarquée lors de la synthèse des supports, à la surface desquels des particules très bien dispersées et non agrégées étaient observées.

En revanche, l'ajout de triphénylphosphine (supports NH_2-1-P2) augmente considérablement l'activité catalytique des particules (~ 90% de rendement après 3 jours). On peut transformer un support très peu actif en un catalyseur à l'efficacité supérieure à celle du Pd/C. Le rapport de la quantité d'additifs sur la quantité de précurseur joue également un rôle puisqu'un rapport molaire de 4 :1 (support NH_2-1-P4) au lieu de 2 :1 (support NH_2-1-P2) fait chuter le rendement de 90% à 60%. Dans le cas du rapport phosphine/palladium le plus élevé,

on peut penser que le palladium est entouré de plus de ligands, ou de ligands qui le rendent plus stable. L'étape d'addition oxydante est alors ralentie par la stabilité du palladium, ce qui explique ainsi la différence de comportement. Si cette hypothèse parait solide, notamment par rapport aux résultats obtenus lors de la synthèse des matériaux (réduction plus difficile avec une grande quantité de palladium, quantité de palladium moins importante dans le cas d'un rapport 4 :1 de PPh_3), nous ne connaissons pas la stoechiométrie de surface des nanoparticules qui pourrait confirmer notre explication.

Support	Additif	Solvant	Précurseur	%Pd		%N		Ligand/Pd	
				Av	Ap	Av	Ap	Av	Ap
NH_2-1-P2	PPh_3	THF	$Pd(OAc)_2$	3,1	1,4	1,9	1,1	4,9	6
NH_2-1-T	TBuN	THF	$Pd(OAc)_2$	5,6	4,2	2,1	1,7	2,1	3,1
NH_2-1-B	$BenzNH_2$	THF	$Pd(OAc)_2$	3,6	3,2	1,8	1,7	4,2	4,1

Tableau 11 : *évolution des supports aminés avec additifs durant la catalyse. (Av : avant catalyse ; Ap : après catalyse)*

La composition du support avant et après catalyse (obtenue par analyse élémentaire) est reportée dans le tableau 11. Concernant la benzylamine, les particules semblent très bien stabilisées, puisqu'on retrouve le même taux de chargement et le même rapport ligand/palladium, mais l'activité étant quasi-nulle, ce support n'est pas intéressant dans l'optique d'une application en catalyse. Pour le support avec un additif tributylamine (NH_2-1-T), on note un relargage du palladium en solution, puisque la quantité de palladium diminue alors que la quantité d'azote varie peu (en tenant compte de l'incertitude due à l'analyse élémentaire). Là encore, ce support ne se démarque pas suffisamment de la fonction amine sans additif pour être intéressant.

Les résultats concernant la triphénylphosphine sont un peu plus délicats à analyser. Certes la quantité de palladium diminue, ce qui peut faire penser à un relargage de palladium. Mais on note parallèlement une diminution, quasiment dans les mêmes proportions, de la quantité d'azote. Il ne s'agit donc pas, a priori, d'un relargage en solution (à moins qu'il ne soit accompagné d'une destruction de la fonction, ce qui n'est pas à exclure), mais ce comportement ressemble plutôt à une pollution ou une adsorption en grandes quantités d'un composé lourd. Ce phénomène sera discuté plus en détail dans la partie traitant du recyclage des supports.

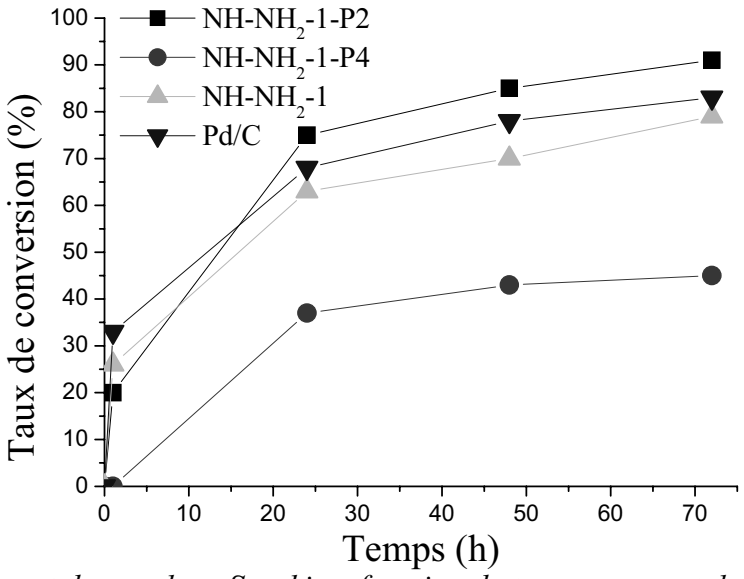


Figure 40: *Rendement du couplage Suzuki en fonction du temps pour catalyseur.*

En ce qui concerne les fonctions éthylènediamine (figure 40), le taux de conversion était déjà bon sans avoir à utiliser d'additif. L'ajout de triphénylphosphine dans un rapport 2 :1 permet tout de même une amélioration notable, alors qu'un rapport 4 :1 ((support NH_2-1-P4) fait tomber le taux de conversion autour de 40% après 24h (contre 60% après 24h pour le support NH_2-1-P2). On retrouve ainsi le même comportement que pour la fonction amine, avec (a priori) les mêmes raisons, c'est-à-dire la plus grande stabilité du palladium avec un rapport élevé de triphénylphosphine.

En conclusion, il semble que l'ajout d'additifs permette une amélioration notable des performances des supports. Nous pensons que la raison de cette amélioration est liée à une meilleure stabilisation des particules de Pd à la surface des supports.

E. Aptitude au recyclage des supports catalytiques

Un bon catalyseur doit pouvoir être non seulement facilement récupérable (ce qui est notre cas, puisqu'on utilise des blocs récupérables par simple filtration), mais aussi et surtout réutilisable. Nous avons donc sélectionné les supports les plus prometteurs et avons mesuré l'évolution de leur activité catalytique en fonction du nombre de cycles réactionnels effectués.

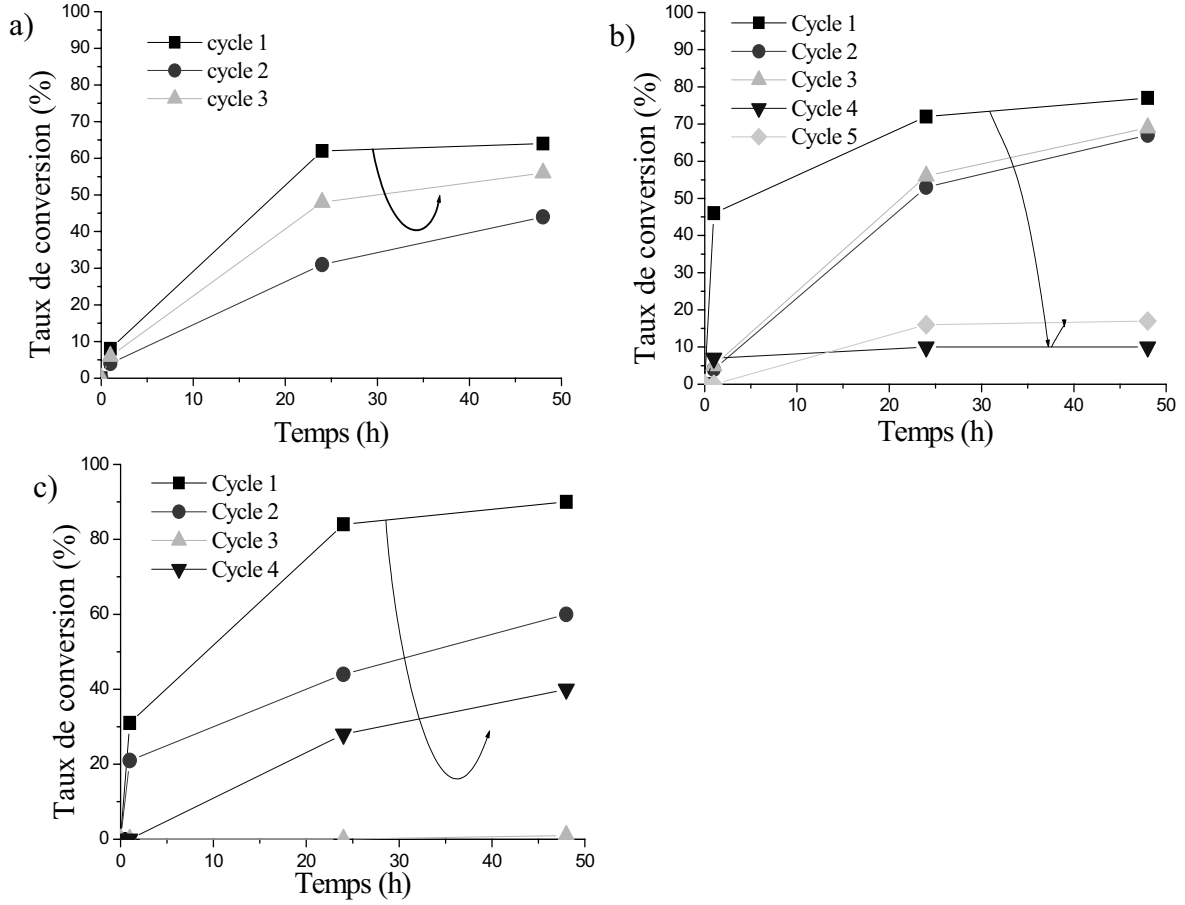


Figure 41 : *Tests de recyclage pour les supports : a) NH_2-1-P4; b) NH_2-1-P2; c) NH-NH_2-1.*

Nous avons sélectionné uniquement les supports les plus actifs pour ce test. La figure 41 présente les résultats des expériences de recyclage effectuées avec 3 supports différents. Le comportement des différents supports est globalement le même, c'est-à-dire que le rendement reste d'une valeur raisonnable pendant 3 cycles, mais diminue régulièrement. Après 3 cycles, le taux de conversion atteint des valeurs faibles, le support n'est quasiment plus actif. Un comportement très surprenant est l'augmentation du rendement entre deux cycles (par exemple sur le support NH-NH_2-1, le taux de conversion passe de quasiment 0% à presque

40% après deux jours). Une explication possible est sans doute due à une pollution du matériau par un réactif (ou un produit) qui s'adsorbe sur le support. L'activité après recyclage dépend alors très fortement de la qualité du lavage entre les deux manipulations. Si le support n'est pas suffisamment bien lavé, les espèces parasites restent adsorbées sur la surface des particules, ralentissant ou stoppant le mécanisme catalytique. Le groupe d'El-Sayed a par exemple montré que les réactifs pouvaient s'adsorber sur le palladium.[145]

Support	Additif	% Pd		% N		% P		Ligand/Pd	
		Av	Ap	Av	Ap	Av	Ap	Av	Ap
NH_2-1-P2	PPh_3 2:1	3,1	1,1	1,9	0,6	0,5	9,6	4,9	4,3
NH_2-1-P2	PPh_3 2:1 (Poudre)	3,1	4	1,9	1,8	0,5	2	4,9	3,4
NH_2-1-P4	PPh_3 4:1	1,5	0,2	2,1	0,6	0,8	25	10,1	21
NH-NH_2-1	aucun	5,3	1,9	4,3	3	-		3	4,75
NH-NH_2-1-P2	PPh_3 2:1	5,9	1,6	4	4,1	0,5	1,2	4,1	14
NH-NH_2-1-P4	PPh_3 4:1	2,7	2	3,9	5,6	0,8	4,8	5,6	9

Tableau 12 : *Evolution des caractéristiques des supports après 4 cycles de catalyse.Tous les supports présentés ont été synthétisés dans le THF comme solvant et le $Pd(OAc)_2$ comme précurseur. (Av : avant catalyse ; Ap : après catalyse)*

Le tableau 12 présente les analyses élémentaires effectuées pour chaque support avant la catalyse, puis après la série de cycles catalytiques. En dehors du NH-NH_2-P2 utilisé sous forme de poudre, dont le cas sera discuté un peu plus tard, on observe pour les différents supports un net changement du taux de chargement en palladium, mais également en azote. Au final, pour plusieurs supports, le rapport ligand/palladium change peu alors que la quantité de palladium est bien inférieure. Ce résultat est compatible avec une pollution du support par un composé lourd. Si la source peut être le réactif halogéné, il faut également considérer la possibilité d'une contamination par la phosphine. Les résultats d'analyse élémentaire de certains catalyseurs montrent en effet un fort taux de chargement en phosphore (essentiellement les supports NH_2-1-P2 et NH_2-1-P4), avec jusqu'à 26% de phosphore pour le catalyseur NH_2-1-P4. Cela est d'autant plus surprenant que le phosphore, amené par l'additif PPh_3, est présent au départ en petite quantité (< 1%). Il nous faut alors envisager la possibilité d'une contamination de la verrerie utilisée par la triphénylphosphine introduite en tant qu'additif avant l'étape de réduction du palladium. Les effets de ce groupement phosphine peuvent être la stabilisation en surface des particules, et donc leur 'passivation' vis-à-vis de la réaction, mais ils peuvent également stabiliser le palladium solubilisé pendant le mécanisme

[145] Narayanan, M. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 2004.

catalytique, et donc l'empêcher de se raccrocher au support, ce qui explique la perte de palladium. On observe aussi la présence d'iode sur le spectre XPS des échantillons (Figure 42). Il y a donc pollution des sites par deux types de composés, les groupements phosphines et l'halogénure d'alkyle (iodobenzène). On note également pour certains catalyseurs (NH_2-1-P4, NH-NH_2-1-P2, NH-NH_2-1-P4) un relargage de palladium en solution.

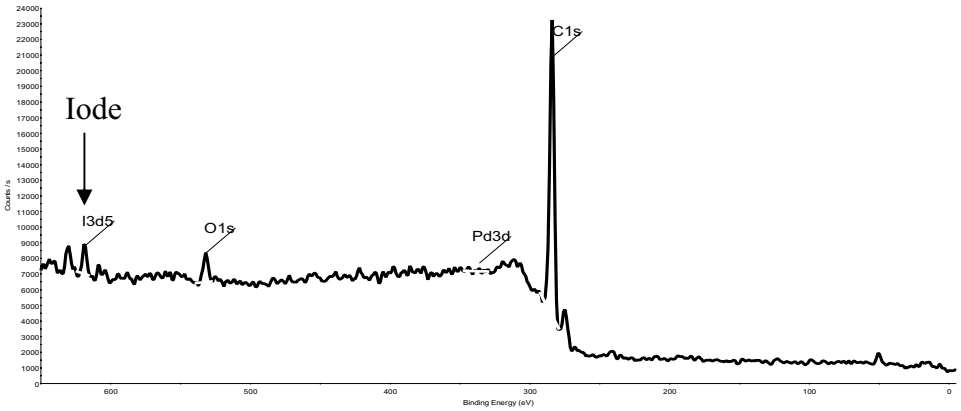


Figure 42 : *Spectre XPS du support NH2-1-P2 après catalyse.*

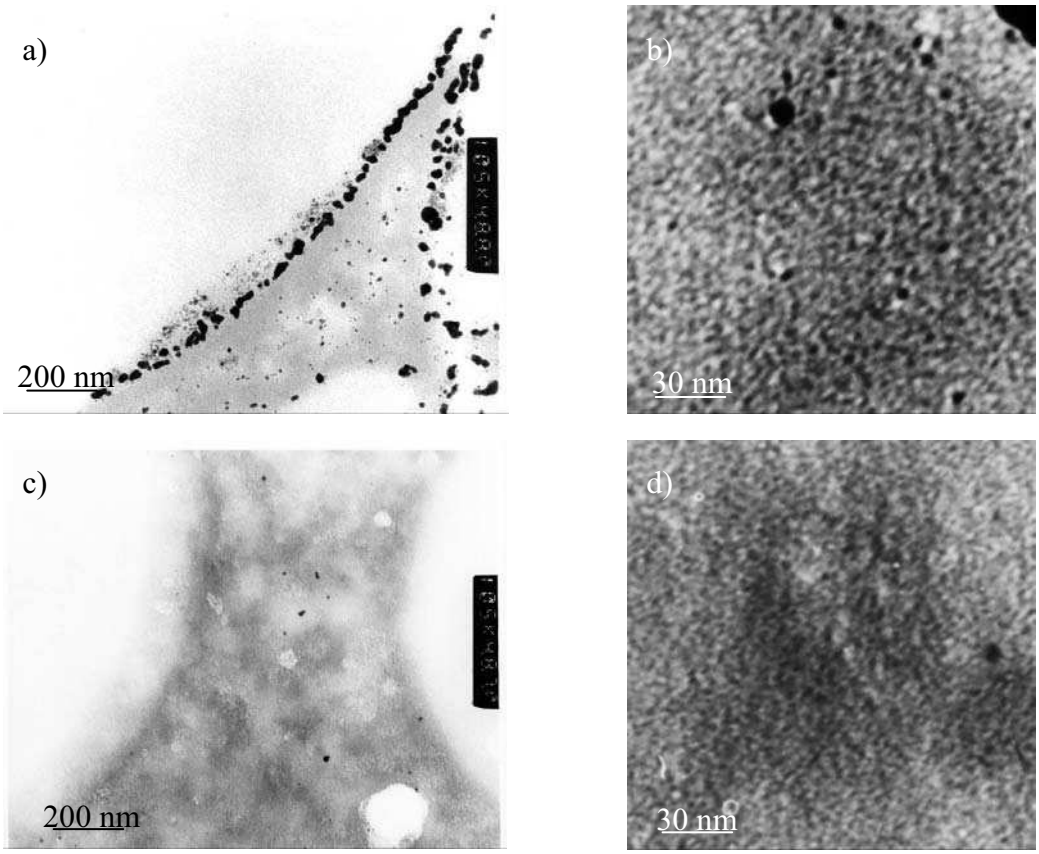


Figure 43: *Photos MET des supports porteurs de fonctions amine après 4 cycles de recyclage, a),b) NH_2-1-P2, c)d) NH_2-1-P4.*

La figure 43 montre les photos de MET des supports NH_2-1-P2 et NH_2-1-P4. Ce dernier support possède toujours des particules de petites tailles, non agrégées et bien dispersées, mais en quantité nettement moins importante qu'au départ, et certaines zones du support sont vierges de particules. Pour le support NH_2-1-P2, On retrouve la même situation, mais on trouve en plus des agrégats de particules en surface des macropores. Si on peut attribuer une partie de la diminution du taux de chargement à une pollution, l'ampleur de la baisse indique également un relargage de palladium en solution. La présence d'agrégats (NH_2-1-P2, fig. 43a), notamment, montre que le ré-accrochage du palladium n'est pas optimal, peut être à cause des sites pollués qui ne peuvent plus servir à stabiliser les particules, d'où les phénomènes d'agrégation. Les raisons peuvent être multiples, mais sont certainement liées à la nature de l'espèce active du palladium (lors de l'addition oxydante), à laquelle nous n'avons malheureusement pas accès. Elle peut être peu stable, donc très réactive, et former des agrégats (NH_2-1-P2), ou au contraire très stable, et donc rester en solution (NH_2-1-P4).

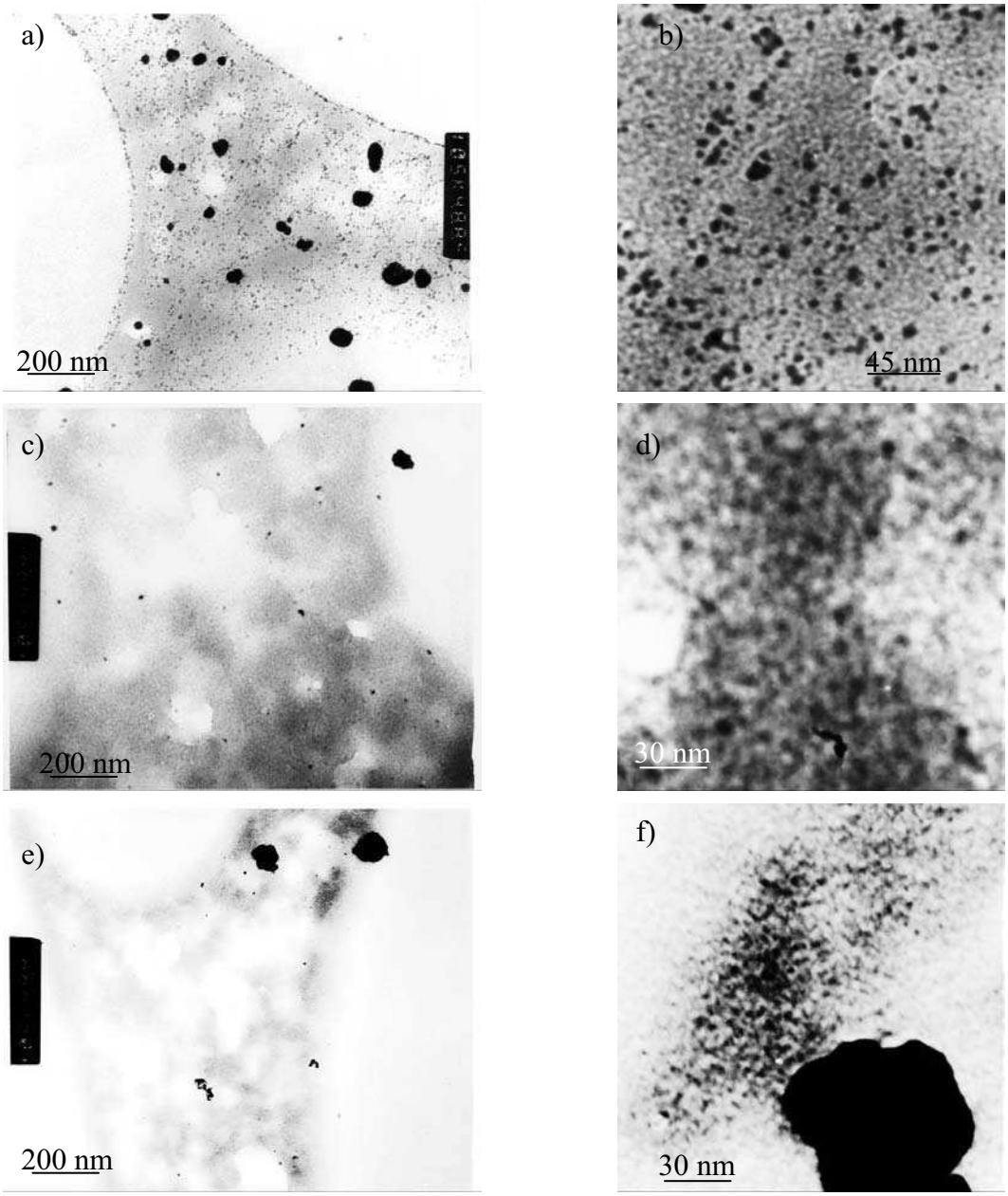


Figure 44: *Photos MET des supports porteurs de fonctions éthylènediamine après 4 cycles de recyclage, a),b) NH-NH$_2$-1, c)d) NH-NH$_2$-1-P2, e),f) NH-NH$_2$-1-P4.*

Sur la figure 44 sont montrées les photos MET des supports fonctionnalisés par des fonctions éthylènediamines (tableau 11, NH-NH$_2$-1, NH-NH$_2$-1-P2, NH-NH$_2$-1-P4). Nous observons globalement les mêmes tendances, avec toutefois, comme nous l'avons déjà remarqué, une meilleure stabilisation de cette fonction éthylènediamine par rapport à la fonction amine (baisse moins importante du taux de chargement en palladium). Pour le support sans additif (NH-NH$_2$-1), on observe clairement sur les figures 44 a) et b), une augmentation de la taille des particules, contrairement aux supports avec additif (NH-NH$_2$-1-

P2 et NH-NH_2-1-P4). Ce fait souligne une fois de plus l'importance de l'additif pour la stabilisation des particules, et son intérêt pour modifier la réactivité du palladium.

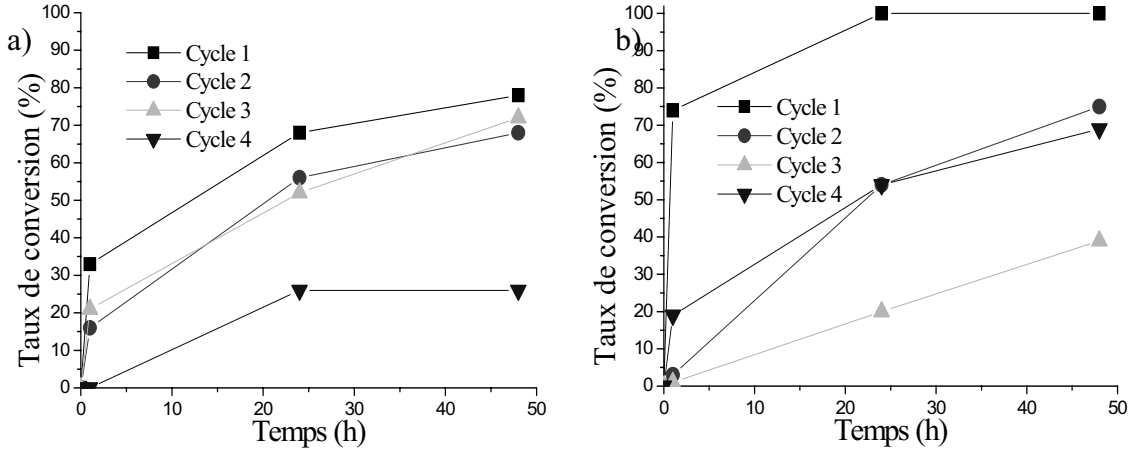


Figure 45 : *Tests de recyclage pour les supports : a) Pd/C ; b) NH_2-1-P2 (en poudre).*

Ces tests de recyclage ont également été mis en œuvre pour le Pd/C commercial (Fig. 45a). Les résultats sont sensiblement identiques, avec peut être une meilleure résistance pour les trois premiers cycles. On retrouve ensuite la sévère perte d'activité au quatrième cycle.

Pour pouvoir mieux comparer notre support au Pd/C, nous avons réitéré le test avec un support NH_2-1-P2, mais cette fois sous forme de poudre (tableau 12). Le cycle initial est bien entendu supérieur, et il présente même une activité étonnante, puisque notre support est aussi actif que le Pd(PPh3)4, avec un taux de conversion total en quelques heures. Ensuite, on note une baisse lors des cycles qui suivent. Là encore, l'activité remonte entre le 3ième et le 4ième cycle. La surprise est que l'activité est sensiblement identique entre le 2ième et le 4ième cycle. Encore plus surprenant, Les taux de chargement (palladium, azote) n'ont pas changé (tableau 12). La figure 46 montre d'ailleurs une photo de MET de ce catalyseur, avec des particules qui ont sensiblement la même taille, toujours très bien dispersées, et sans trace d'agrégats. On pouvait pourtant s'attendre au résultat inverse, avec des particules peut être moins protégées que dans le cas d'un bloc, et donc plus susceptibles de se détacher du support. Au contraire, le catalyseur semble plus robuste et son activité reste bonne même après plusieurs cycles de catalyse. Le support ayant été broyé grossièrement au mortier, une première hypothèse pour expliquer la différence entre ses performances et celles du matériau-bloc serait une modification de la structure du support à l'échelle caractéristique de la taille des pores. Or, les photos MET montrent clairement une structure cellulaire, qui ne parait pas avoir été

endommagée par le broyage. Il est donc possible que la forme de bloc piège les substances polluantes, ce qui a pour effet de diminuer les performances du matériau.

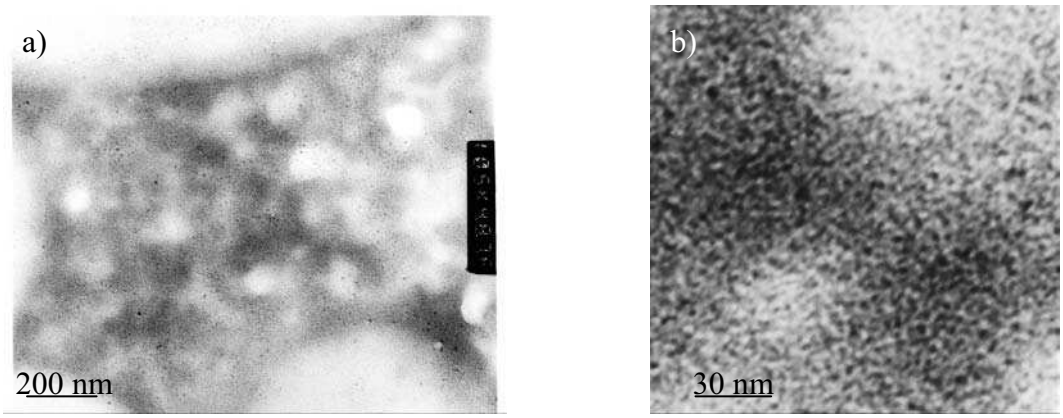


Figure 46 : *Photos MET du catalyseur NH-NH2-P2 sous forme de poudre, après catalyse.*

Nous avons montré que nos supports étaient recyclables. En l'état actuel de cette étude, on note toutefois plusieurs problèmes, comme une perte d'activité au bout de quelques cycles. Ce problème est lié à la pollution des sites réactifs et des sites stabilisants. Nous avons également observé que ce problème est beaucoup moins important dans le cas d'un support sous forme de poudre. La géométrie de bloc offre en effet, pour le polyHIPE, une meilleure reproductibilité. Elle permet donc une comparaison plus aisée des différents supports, de façon à tester les différents paramètres, mais ne constitue pas la mise en forme la plus adéquate. On obtient en effet un support bien plus actif, et également plus résistant sous forme de poudre.

En résumé, les conclusions que nous pouvons tirer sur ces expériences de recyclage sont les suivantes :

- Nos supports atteignent des performances comparables à celles du Pd/C, tant du point de vue de la réactivité que de l'aptitude au recyclage.
- Sous la forme de poudre, l'activité, ainsi que l'aptitude au recyclage est grandement améliorée

F. Influence de la présence de substituant sur les substrats de la réaction de couplage de Suzuki

Jusqu'à présent, nous avons utilisé une réaction classique entre l'acide phénylboronique et l'iodobenzène. Cependant, la réactivité de l'halogénure peut être très affectée par une modification du substrat (via par exemple l'ajout d'un substituant).

Il est important de tester notre catalyseur avec différents types de substrats, puisque son utilisation doit pouvoir se faire sur des composés variés et en principe plus complexes (molécules plus encombrées, hétérocycles, …). Il est également intéressant de tester d'autres halogènes que l'iode, à savoir le brome et le chlore.

Notre étude s'est concentrée sur les supports NH_2-1-P2, NH-NH_2-1 et NH-NH_2-1-P2. Nous avons utilisé les 4 substrats suivants comme réactifs de couplage de type Suzuki : le 4-bromotoluène, 4-bromoaniline, 4-bromoacétophénone et le 4-chlorobenzène (fig. 47).

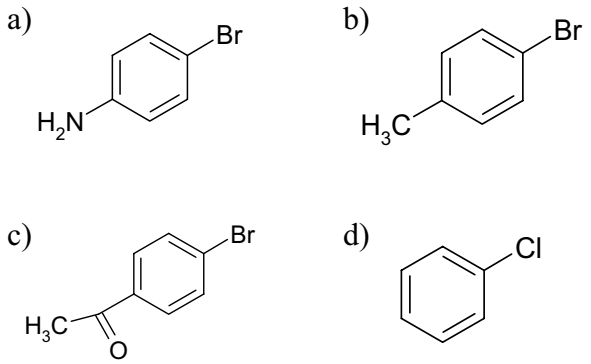


Figure 47 : *Halogénures d'aryle utilisés pour le couplage de type Suzuki : a) 4-Bromoaniline, b) 4-Bromotoluène, c) 4-Bromoacétophénone, d) Chlorobenzène.*

Dans le cas où un des groupements est accepteur d'électrons (tel que le groupement acétophénone (fig. 47c)), le substrat est alors dit 'activé'. Dans ce cas, la réaction est en principe facilitée, puisque la liaison C-Br est fragilisée, et l'halogène partira alors plus facilement. C'est effectivement le cas, et trois supports testés donnent entre 90% et 100% de rendement après 48h (fig. 47c). Les groupements amine et méthyle des substrats 4-Bromotoluène (fig.47b) et 4-Bromoaniline (fig.47a) ont en revanche un caractère donneur qui rend la réaction plus difficile. Cela est notamment évident avec le bromotoluène (fig. 47b), où

seul le NH-NH_2-1-P2 dépasse 50% de rendement (il permet même une conversion totale). Ce support se montre extrêmement réactif, même avec ces composés dits désactivés. En revanche, le support NH_2-1-P2 n'est pas assez réactif lorsque la réaction est difficile.

On remarque également que le brome possède une réactivité sensiblement équivalente à celle de l'iode, puisque les taux de conversion obtenus avec cet halogène ainsi que les cinétiques de réactions sont proches de ceux obtenus avec le iodobenzène. Le chlore, en revanche, est réputé beaucoup moins réactif (fig. 48d) et peu de catalyseurs sont actifs pour ce type de composés. Dans notre cas, les valeurs des taux de conversion obtenus avec cet halogène sont effectivement relativement faibles. Cependant, le support NH-NH2-1-P2 s'est révélé actif, avec un rendement comparable à certains travaux de la littérature[146], et ce malgré la forme de bloc utilisée.

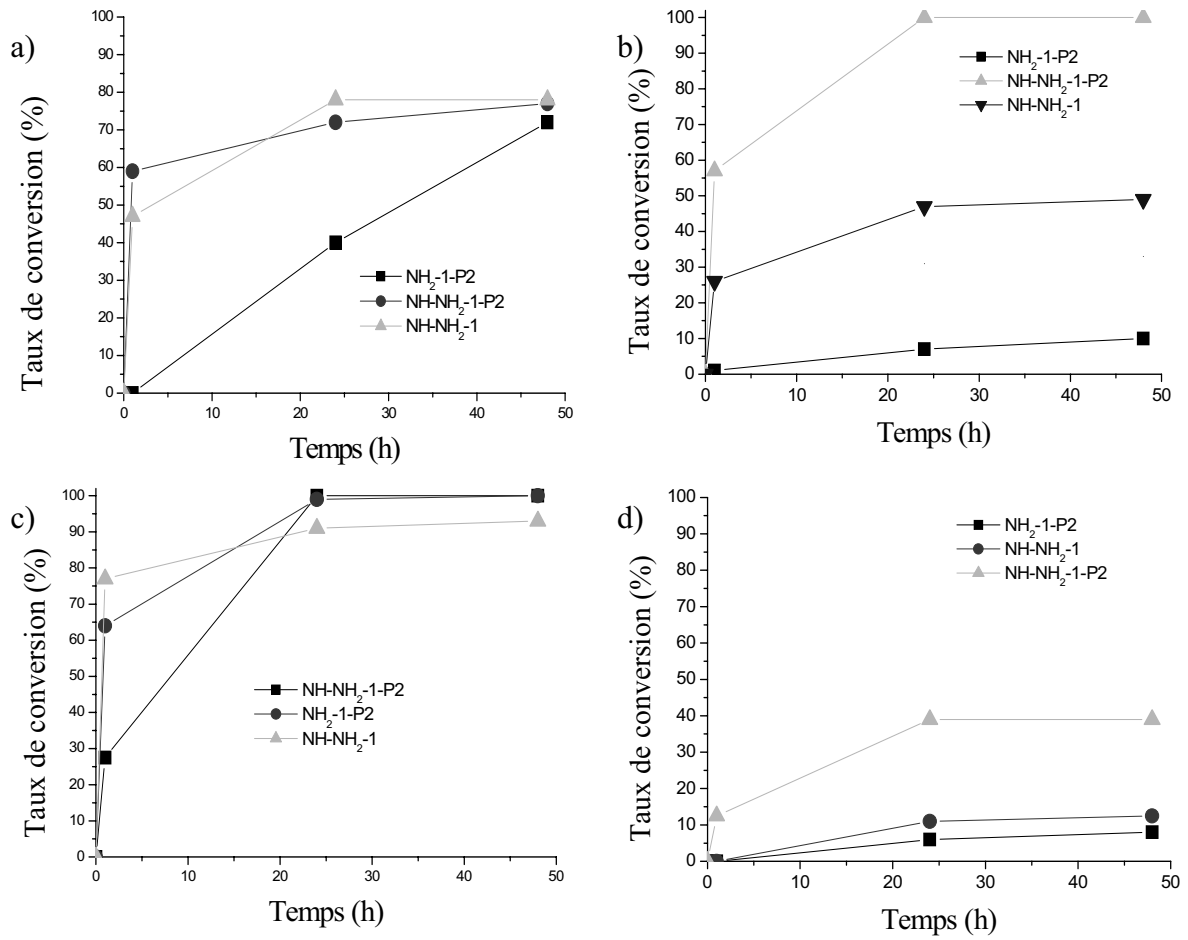


Figure 48: *Rendement du couplage Suzuki en fonction du temps pour différents catalyseur pour le couplage de l'acide phénylboronique et du a) 4-Bromoaniline, b) 4-Bromotoluène, c) 4-Bromoacétophénone, d) 4-Chlorobenzène.*

[146] M.D. Smith, A.F. Stepan, C. Ramarao, P.E. Brennan, S.V. Ley, *Chem. Comm.*, 2652, 2003; K.-I. Shimizu, T. Kan-no, T. Kodama, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5653, 2002.

G. Conclusion

Lors de ce travail, nous avons testé toute une gamme de catalyseurs afin d'étudier leur activité, en prenant comme réaction test un couplage carbone/carbone, le couplage de type Suzuki-Myaura. Nous avons ainsi pu remarquer une grande différence d'efficacité suivant la fonction stabilisatrice des nanoparticules de palladium présentes sur le support. Si la taille des particules semblent avoir relativement peu d'influence, le facteur prépondérant est apparemment la composition de la surface des nanoparticules. La démonstration la plus flagrante est le changement de comportement qui est observé lors de l'ajout d'additifs en solution (voir par exemple le cas des supports 'méthylamine' dont l'efficacité est grandement améliorée par l'ajout d'additif triphénylphosphine). Cette observation expérimentale est compatible avec le mécanisme catalytique proposé dans la littérature pour cette réaction. Ainsi, il apparaît que l'ajout d'un additif est un moyen très simple et très efficace pour améliorer le taux de conversion de la réaction de couplage, même s'il nécessite une phase préalable de formulation.

Nous avons également montré qu'il était possible de réutiliser certains catalyseurs plusieurs fois, et avons étendu la réaction à différents substrats. Notamment, l'un des supports étudié a révélé une activité intéressante pour les substrats chlorés, généralement peu réactifs. Ces essais démontrent la polyvalence des supports que nous avons mis au point.

Enfin, un autre résultat est la meilleure résistance à la pollution du support sous forme de poudre. Si l'augmentation d'activité était attendue, de par la diffusion plus rapide des espèces, le support a montré une bien meilleure résistance à une utilisation répétée que sous la forme de bloc. Pour cette raison, mais également pour des raisons pratiques, il serait nécessaire de mettre en forme le PolyHIPE. Généralement, pour de telles applications, les polymères sont mis sous forme de billes. Nous allons voir dans le chapitre suivant qu'une telle mise en forme est dans le domaine du réalisable.

Optimisation des caractéristiques du polyHIPE

Deux études ont été menées pour améliorer le support. L'amélioration est ici à prendre au sens large, puisqu'il peut s'agir de faciliter l'usage du catalyseur, d'augmenter ses performances, ou bien encore de donner accès à d'autres types de réactions.

I. Préparation de billes de polyHIPEs

A. Etat de l'art

Comme nous l'avons vu lors des précédents chapitres, la forme de bloc n'est pas toujours la plus adaptée pour une utilisation en chimie supportée, et ce d'autant plus que les scientifiques de cette communauté ont l'habitude d'utiliser des billes de tailles millimétriques (de la centaine de microns à quelques mm), qui sont jugées plus faciles à manipuler.

Le procédé classique pour l'obtention de billes de polymères de taille millimétriques est la polymérisation en suspension. On dispose pour cela d'un réacteur à double enveloppe rempli d'un fluide dans lequel le monomère à polymériser est immiscible. Le réacteur est agité par une pâle reliée à un moteur, puis on ajoute le monomère qui sera donc dispersé dans le fluide sous forme de gouttes. La polymérisation est amorcée par chauffage en faisant circuler de l'eau à la température voulue dans l'enveloppe extérieure du réacteur. Plusieurs groupes ont tenté de préparer des billes de polyHIPEs par ce procédé.[147] Ils se sont toutefois heurtés à quelques difficultés. L'un des problèmes est la viscosité de l'émulsion qui complique la mise en forme de gouttes. Pour contourner ce problème, il faut travailler la formulation de l'émulsion. Un autre problème important est la fragilité de l'émulsion (puis du polyHIPE) qui peut être cassée par la forte agitation. Pour obtenir des particules sphériques, il faut également limiter le phénomène de coalescence. En effet, lorsque la polymérisation des billes n'est pas totalement achevée, les gouttes peuvent s'agglomérer les unes aux autres et

[147] A. Desforges, M. Arpontet, H. Deleuze, O. Mondain-Monval, *React. and Funct. Polym.*, **53**, 183, 2002.

éventuellement fusionner. Des phénomènes de collage sur la surface du réacteur sont également fréquents.

Vers le milieu des années 90, Ruckenstein et al.[148] ont proposé une alternative à la polymérisation en suspension : la polymérisation par sédimentation. Ils ont tout d'abord développé cette méthode pour des billes pleines ou macroporeuses (avec une porosité obtenue par l'évaporation d'un porogène), puis le groupe de Cooper[149] a repris ce travail pour l'étendre aux polyHIPES hydrophiles (préparés à partir d'une émulsion directe). Le problème est que cette technique requiert une grande quantité de solvant, ce qui peut poser des problèmes de sécurité. Nous avons donc transposé cette technique en milieu aqueux, ce qui nous permet de préparer des billes de polymères hydrophobes.

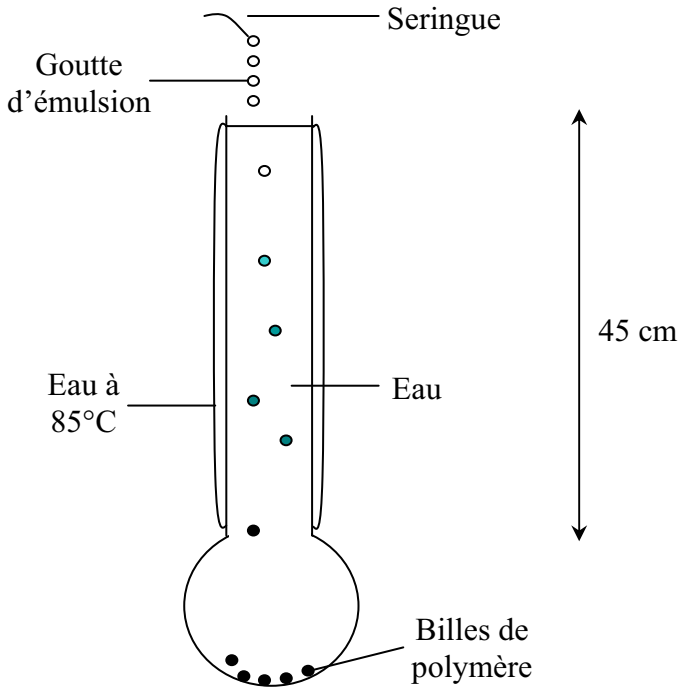


Figure 1: *Schéma de la polymérisation de monomères hydrophobes par polymérisation par sédimentation*

L'émulsion inverse concentrée est placée dans la seringue, puis injectée goutte à goutte dans la colonne remplie d'eau à 85°C (schéma de la fig. 1). Les billes polymérisent durant la descente et sont collectées en bas de la colonne. Ce procédé permet, en théorie, d'avoir une distribution en taille de billes étroite (< 10%) car les gouttes sont isolées les unes des autres durant la sédimentation et on évite ainsi les phénomènes d'agrégation ou de fusion (coalescence) dues aux collisions entres billes. La principale difficulté est que la

[148] E. Ruckenstein, L. Hong, *Polymer*, **36**, 2857, 1995 ;
[149] H. Zhang, A.I. Cooper, *Chem. Mater.*, **14**, 4017, 2002.

polymérisation doit être suffisamment rapide pour que les billes soient polymérisées (au moins partiellement) avant d'arriver en bas de la colonne. Pour cela, il est nécessaire d'ajuster la densité entre les billes et la phase continue afin que le temps de descente soit suffisamment long pour que la polymérisation soit effectuée lorsque les billes arrivent en bas du réacteur. Le fait d'utiliser une émulsion complique la situation tout d'abord pour l'ajustement de la densité, il faut également tenir compte des problèmes de stabilité de l'émulsion qui n'autorisent pas l'utilisation de n'importe quelle formulation. Par ailleurs, la stabilité peut également être affectée par le processus d'injection à travers l'aiguille de la seringue. Dans le cas d'un monomère, il n'y a pas de problème particulier, mais une émulsion concentrée peut devenir très visqueuse. Dans ce cas, on n'aura pas de gouttes, mais plutôt des fils, et la viscosité éventuellement importante de l'émulsion empêchera alors la relaxation sous forme de gouttes sphériques.

B. Formulation

Nous avons d'abord testé la préparation de billes pleines afin de fixer certains paramètres avec un milieu simple (monomère, porogène et amorceur). Pour obtenir des gouttes avec un bon débit et qui conservent leur forme en arrivant dans le milieu liquide, nous avons utilisé une vitesse d'injection de 65 mL/h, un diamètre d'aiguille de 0,5 mm et une hauteur d'injection (distance entre le milieu aqueux et l'aiguille) d'environ 5 cm. Egalement, une densité de 1,05-1,06 est apparu convenable, avec une arrivée en bas de colonne en approximativement 30 secondes. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à des systèmes styrène/DVB

1. Système Styrène/Divinylbenzène

1.1 Viscosité du système

Le principal facteur affectant la viscosité de l'émulsion est la fraction volumique initiale en eau. Avec la formulation que nous avons utilisée, l'émulsion était 'injectable' seulement pour des fractions volumiques en eau inférieures ou égales à 60% (60% de phase

dispersée). Nous avons par ailleurs constaté que l'ajout de divers porogènes (bromobenzène, chlorobenzène, toluène, octane ou éther de pétrole) n'a aucun effet sur la viscosité de l'émulsion. Lorsque l'émulsion est trop visqueuse, elle tombe sous forme de fils et il n'y a pas de relaxation de forme dans le milieu de polymérisation.

1.2. Densité du système

La densité doit être ajustée de façon à être très légèrement supérieure à celle du milieu de polymérisation. En effet, si la densité de l'émulsion est trop élevée, la goutte tombe rapidement au fond du réacteur sans avoir eu le temps de polymériser. Elle s'écrase alors au fond du réacteur ou coalesce avec les autres billes. Si la densité est trop faible, les gouttes flottent à la surface. Dans ce cas, elles ne prennent pas une forme sphérique et finissent par rentrer en contact les unes avec les autres pour fusionner ou coller avant d'avoir polymérisé. Ce problème de densité n'est pas aisément soluble car la plupart des monomères de types styrène ou acrylates ont une densité assez faible. Pour augmenter la densité, la méthode la plus simple consiste tout d'abord à ajouter un porogène de densité importante. Mais, comme la phase organique de l'émulsion est en faible proportion dans l'émulsion, on doit donc, soit ajouter beaucoup de porogène, ce qui fragilise le matériau final, soit ajouter un porogène très lourd (dibromobenzène, iodobenzène). Nous avons donc opté pour une autre méthode, qui consiste à augmenter la densité de la phase aqueuse de l'émulsion. Pour cela, on remplace une partie de l'eau par du glycérol, qui possède une densité plus élevée (1,24 contre 1 pour l'eau) que l'eau mais des propriétés physico-chimiques équivalentes. Cette solution nous donne une liberté de formulation beaucoup plus grande, et cela sans changer les propriétés de l'émulsion (la viscosité notamment).

1.3. Polymérisation

Pour obtenir une viscosité correcte, la fraction volumique en phase aqueuse ne doit pas excéder 60%. Même dans ces cas là, nous avons obtenu des billes déformées et écrasées. Cela est dû principalement à la vitesse de polymérisation qui est trop lente avec ce type de monomères. On obtient ainsi beaucoup d'agrégats en bas de colonne, à cause du fait que les gouttes imparfaitement polymérisées coalescent.

Un exemple de composition type est :

- une phase aqueuse composée d'un mélange eau-glycérol, de sel (NaCl) et d'un amorceur de polymérisation (l'Azo-bis-(2-méthylpropionamidine)dihydrochloride ou V50).
- Une phase organique qui contient le mélange styrène/DVB (60% du mélange), 30% de porogène (bromobenzène) et 10% de tensioactif (SPAN80).

Nous avons pu constater que la microstructure des objets obtenus est bien de type polyHIPE (cellulaire interconnectée, fig.2), avec une surface spécifique de 382 m^2/g. Cela prouve que l'émulsion est stable à 85°C, et qu'il est en principe possible d'effectuer cette mise en forme sans que la structure du matériau ne soit affectée.

Les résultats sont similaires lorsqu'on remplace le DVB par de l'hexanedioldiacrylate (HDDA), avec le problème majeur de forme des billes qui persiste (billes non-sphériques), et qui est la aussi dû à la trop faible vitesse de polymérisation.

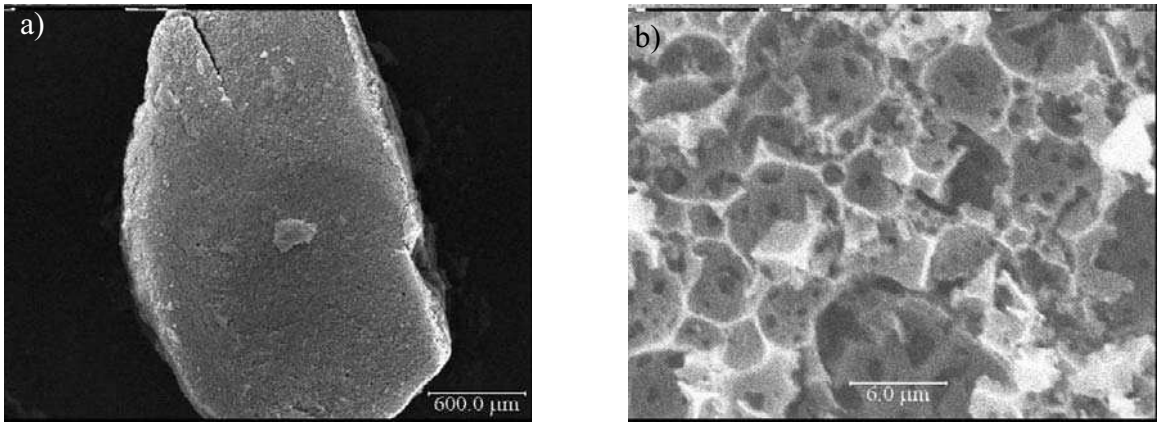


Figure 2: *Photo de MET d'une bille de poly(styrène-co-DVB) en utilisant le SPAN 80 comme tensioactif de l'émulsion.*

2. Système à base d'acrylates

Afin de résoudre ce problème de vitesse de polymérisation, nous avons travaillé avec des monomères de type acrylate, dont les vitesses de polymérisation sont plus grandes[150], on peut donc espérer figer la structure de la goutte avant qu'elle n'arrive en bas de colonne.

[150] A.Y. Sergienko, H. Tai, M. Narkis, M.S. Silverstein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2018, 2002.

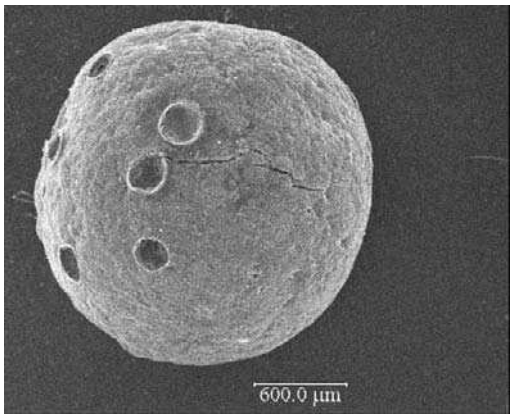


Figure 3 : *Photo de MET d'une bille de poly(hexylacrylate-co-HDDA) en utilisant le SPAN 80 comme tensioactif de l'émulsion.*

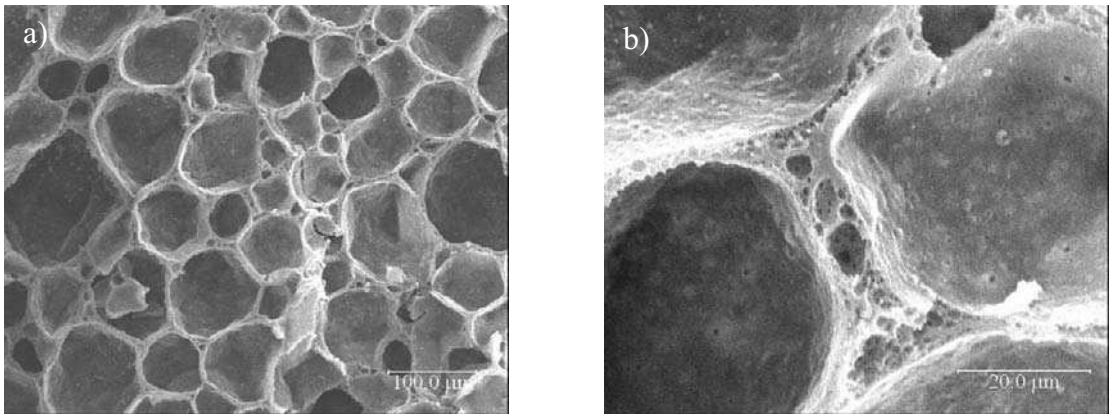


Figure 4: *Photo de MET d'une bille de poly(hexylacrylate-co-HDDA) en utilisant le SPAN 80 comme tensioactif de l'émulsion.*

On constate en effet que la forme des billes est relativement sphérique (fig. 3). Cependant, la microstructure est différente de celle obtenue pour les monolithes (fig. 4): la structure n'est pas homogène. On trouve des cellules de taille fines (quelques micromètres) séparées par des cellules de taille plus élevée (50-100 µm). La taille de départ de l'émulsion se situant entre 3 et 8 µm, il est clair que la granulométrie de l'émulsion évolue lors du processus de polymérisation. Cette évolution semble indiquer une augmentation du phénomène de coalescence, et donc un manque de stabilité de l'émulsion. Pour remédier à ce problème, nous avons donc testé un autre tensioactif, le polyglycérol polyricinoléate (PGPR). Pour comparer ces deux formulations, nous avons mesuré l'évolution de la granulométrie des émulsions après chauffage de l'émulsion mère pendant 2h à 60°C. Les résultats sont portés dans le tableau suivant :

Tensioactif	Conditions	Taille moyenne (µm)
Span 80	Temp. Ambiante	3,1
Span 80	Après 2h à 60°C	10,3
PGPR	Temp. Ambiante	1,5
PGPR	Après 2h à 60°C	1,2

Tableau 1: *Comparaison de la stabilité d'une émulsion eau dans acrylate avec deux tensioactifs différents.*

Le PGPR offre une bien meilleure stabilité pour les émulsions à base d'acrylates. Au bout de 2h à 60°C, la granulométrie n'a pas évolué avec une taille de gouttes moyenne plus petite qu'avec le SPAN 80. De plus, on peut concentrer l'émulsion jusqu'à une fraction volumique en phase dispersée de 70% tout en gardant une viscosité suffisamment basse pour l'injecter dans la colonne.

En revanche, si la température est trop basse, le monomère n'a pas le temps de polymériser complètement et les billes s'agrégent. Il faut donc chauffer au minimum à 85°C. Les photos correspondantes au matériau sont présentées sur la figure 5.

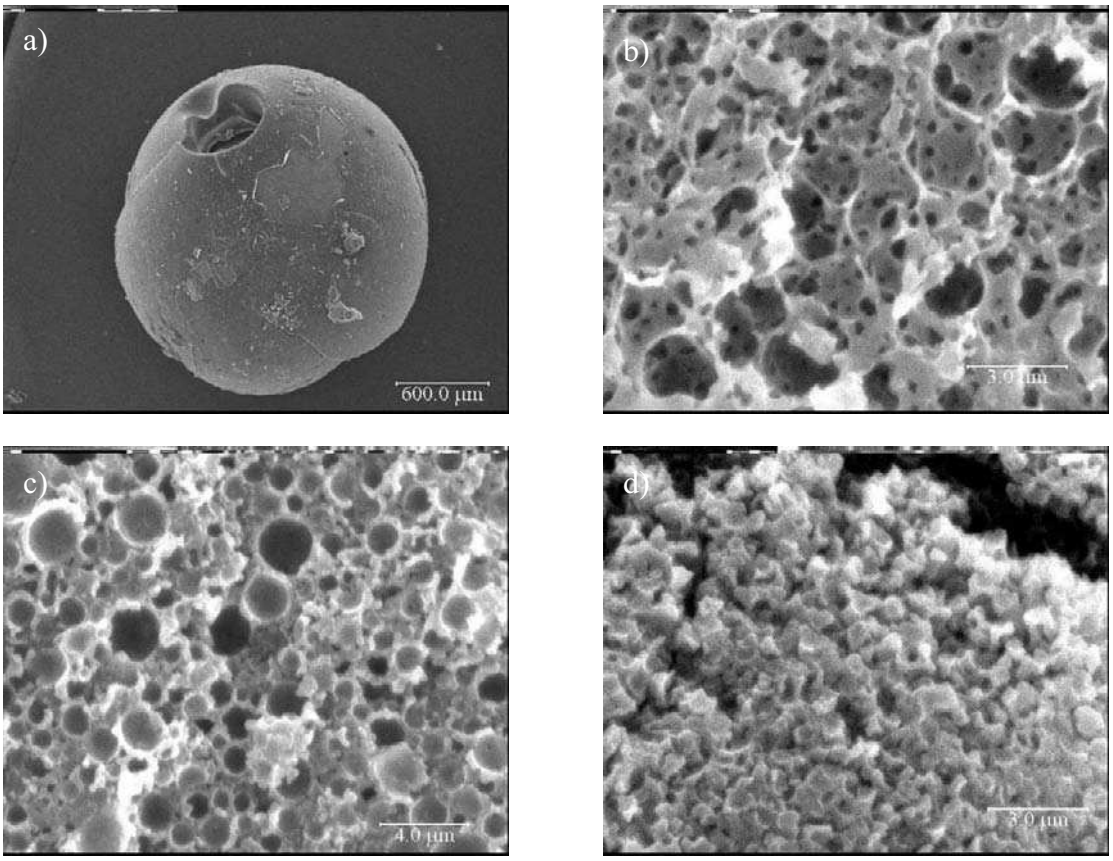


Figure 5: *Photo de MET d'une bille de poly(hexylacrylate-co-HDDA) en utilisant le PGPR comme tensioactif de l'émulsion.*

Comme on peut le voir, les billes obtenues sont relativement sphériques et présentent localement une structure polyHIPE. En revanche, cette structure est inhomogène, et, dans

certaines parties des billes, on peut observer des cellules non connectées (fig. 5 b-c). Une mesure de la surface spécifique sur un échantillon avec un pourcentage de 25% de porogène dans la phase organique donne une surface BET de 17 m^2/g, ce qui est très faible, et correspond typiquement à la valeur trouvée pour un polyHIPE sans porogène. Il semble donc qu'il y ait une déstabilisation de l'émulsion, ou bien une solubilisation du porogène dans la phase aqueuse, ou encore un effondrement de la structure. Ce problème est probablement lié à la haute température de polymérisation (85°C) et à la présence probable d'un gradient de température (et donc de vitesse de polymérisation) à l'intérieur de la goutte.

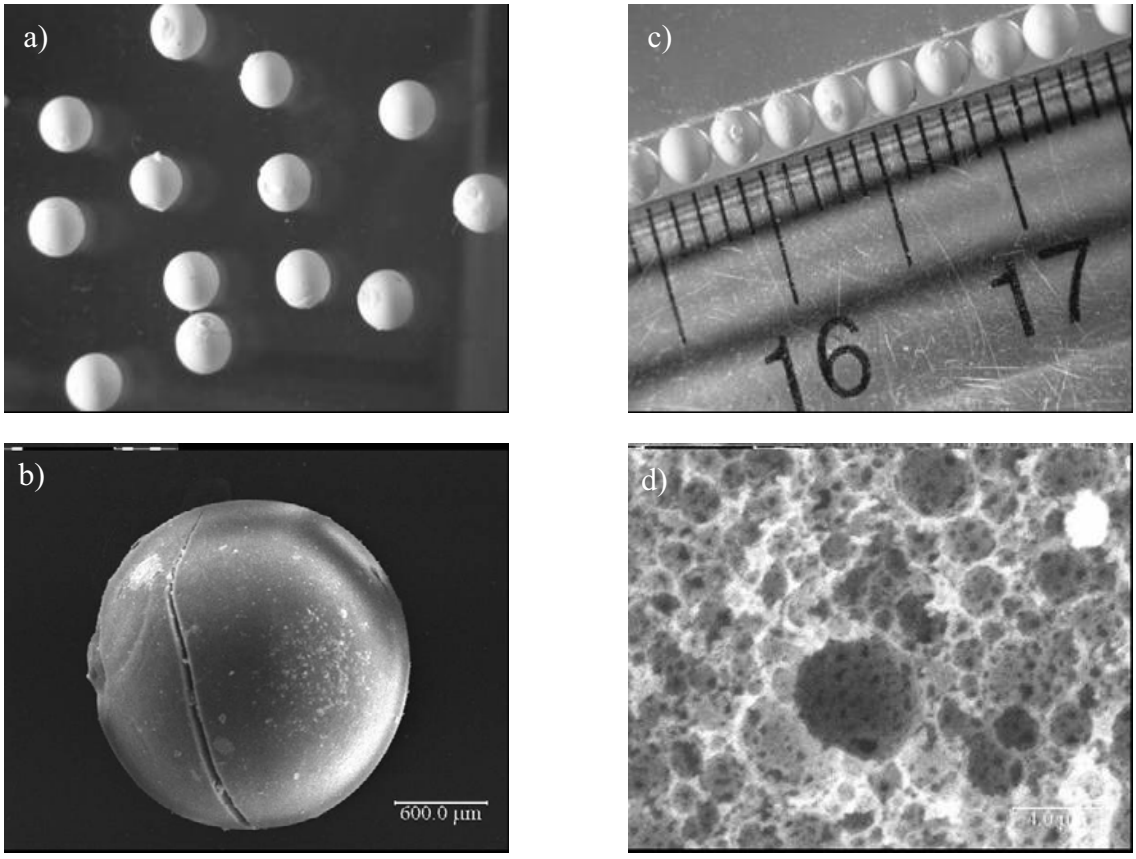


Figure 6: *Photo a),b) des billes de poly(hexylacrylate-co-HDDA), c),d) de MET d'une bille de poly(hexylacrylate-co-HDDA) en utilisant le PGPR comme tensioactif de l'émulsion avec la technique de chauffage préalable à l'injection dans le réacteur.*

Pour remédier à ce problème, nous effectuons un préchauffage de l'émulsion. Cette étape consiste à placer l'émulsion pendant 10-15 minutes à 60°C avant de l'injecter dans la colonne. De cette façon, la polymérisation est amorcée avant son injection, et il y a génération de radicaux et formation d'oligomères. On amorce ainsi la polymérisation dans tout le volume de la bille, et lors de l'injection dans la colonne, le temps de polymérisation est réduit. La structure se fige très rapidement, ce qui limite les phénomènes de déstabilisation de l'émulsion. Grâce à cette technique, on obtient des billes régulières, sphériques, possédant une

structure cellulaire interconnectée homogène dans tout le volume (fig. 6) et possédant une grande surface spécifique (on trouve une surface BET d'environ 380 m^2/g avec 25% de porogène dans la phase organique).

3. Conclusion et perspectives

Notre étude a montré la faisabilité de la polymérisation par sédimentation pour réaliser des billes de polyHIPEs. Cette technique permet d'obtenir des billes millimétriques avec une faible polydispersité, et cela sans altérer la structure polyHIPE contrairement à la polymérisation en suspension. Même si on est limité en fraction volumique, on conserve la structure cellulaire interconnectée que l'on désirait, et on peut rajouter un porogène lorsque l'application demande une grande surface spécifique. Il reste toutefois un inconvénient majeur qui est la productivité. En effet, pour notre étude, nous avons travaillé sur de petites quantités et l'extension de la technique à des quantités plus grandes n'est pas immédiate. On peut toutefois imaginer réaliser un réacteur plus large permettant de mettre plusieurs seringues en parallèle.

Il reste ensuite à étendre ce travail à d'autres monomères, par exemple des monomères fonctionnels. La fonctionnalisation est une étape importante pour ce matériau afin d'avoir accès aux applications de type synthèse sur support ou catalyse. On peut notamment penser à utiliser des acrylates fonctionnels (par exemple porteurs de groupements époxy qui peuvent facilement être modifiés ensuite), ou à copolymériser des monomères styréniques fonctionnels (chlorométhylstyrène).

II. Carbonisation des supports poreux

Le principal inconvénient de notre catalyseur est sa faible résistance à des températures supérieures à 200°C. Or, beaucoup de réactions catalysées par le palladium se déroulent à température élevée. C'est ce qui explique pourquoi les supports privilégiés pour ce type de catalyseurs sont les supports inorganiques ou carbonés (silice, alumine ou charbon actif). Le plus utilisé est le palladium supporté sur du charbon actif, car il possède une bonne résistance à la fois thermique, mécanique et chimique. Le but recherché au cours de cette étude est donc la carbonisation de notre matrice, de façon à augmenter les propriétés, principalement celle de résistance thermique, tout en gardant la forme microcellulaire interconnectée qui fait la spécificité de notre support.

A. Etat de l'art

Le charbon actif se prépare à partir de précurseurs naturels ou synthétiques (bois, écorce de noix de coco par exemple)[151]. Les polymères synthétiques occupent notamment une place non négligeable parmi les précurseurs possibles. Cette carbonisation se fait en chauffant le précurseur à des températures suffisantes pour volatiliser les hétéroatomes et l'hydrogène, de façon à ne conserver que le squelette carboné du polymère. Il y a donc une forte perte de masse, et la qualité du précurseur est reliée à ce rendement de carbonisation (également appelé taux de cokéfaction). Bien entendu, tous les polymères ne sont pas de bons précurseurs de carbonisation. Parmi les meilleurs, citons, par exemple, des composés cycliques aromatiques (polyaniline, polyphénol)[152] ou des composés pouvant se cycliser par élévation de la température (polyacrylonitrile)[153]. A l'inverse, certains polymères sont de très mauvais précurseurs, tels que, par exemple, le polystyrène, bien connu pour dépolymériser à haute température, ce qui conduit à son évaporation.

Le mécanisme de carbonisation est complexe et ne sera pas discuté ici, en dehors des points importants pour comprendre le comportement de nos supports. Il se produit un réarrangement de la structure du support, qui tend à former des blocs, avec des 'pseudo-

[151] L.R. radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla dans: *Chemistry and physics of carbon*, vol 27 (eds. L.R. Radovic, Marcel Dekker, New York, 2000.
[152] J. Lahaye, G. Nansé, *Carbon*, **37**, 585, 1999.
[153] S. Ye, A.K. Vijh, L.H. Dao, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1734, 1997.

couches' de graphène qui se forment et s'enroulent sur elles-mêmes. On obtient du carbone amorphe, plus ou moins ordonné suivant le précurseur utilisé et le mode opératoire de la carbonisation. [154] Le traitement thermique est généralement réalisé dans la gamme 600-1200°C. En chauffant au-delà (~ 2000°C), on peut obtenir, suivant le précurseur, une graphitisation du matériau, ainsi que l'alignement des couches de graphène. Le terme de charbon actif est utilisé lorsque le charbon obtenu a subi un traitement (thermique ou chimique), qui rend sa surface active grâce à la présence de groupements de surfaces (dont les natures chimiques dépendent du traitement subi). Le traitement est effectué soit simultanément, soit consécutivement à la carbonisation.

Quelques exemples de carbonisation de supports poreux existent dans la littérature. Le procédé est délicat car la structure est plus fragile, et peut facilement s'effondrer du fait de la contraction et de la restructuration du matériau. Dans le cas des polyHIPEs, la structure est très poreuse (~ 90%), et les matériaux que nous avons préparés sont à base de polystyrène, soit un mauvais précurseur de carbonisation. Plusieurs méthodes sont possibles pour augmenter le rendement de carbonisation, et éviter une restructuration trop violente du matériau.

Une première possibilité est de préparer un polyHIPE à partir d'un bon précurseur de carbonisation. Cette voie est possible, et nous avons d'ailleurs fait quelques essais avec des monomères de type acrylonitrile, ou avec des mélanges résorcinol/formaldéhyde. Cette méthode a cependant des inconvénients majeurs, puisqu'elle nécessite une reformulation de l'émulsion, travail fastidieux qui ne permet pas d'utiliser les résultats acquis dans les autres parties de notre étude. Il nous a paru ainsi plus judicieux de garder le polyHIPE de polystyrène, dont la structure est maintenant bien maîtrisée, et de trouver des voies nouvelles permettant de faciliter la carbonisation.

Une possibilité est de 'protéger' le polystyrène, par exemple en polymérisant sur la surface du polyHIPE un bon précurseur de carbonisation. Cette voie a déjà été exploitée avec succès.[155] Le précurseur choisi lors de cette étude était un mélange Résorcinol/Formaldéhyde. L'utilisation de ce 'moule' permet notamment de conserver la structure microcellulaire interconnectée.

---

[154] T.J. Barton, L.M. Bull, W.G. Klemperer, D.A. Loy, B. McEnamey, M. Misono, P.A. Monson, G. Pez, G.W. Scherer, J.C. Vartuli, O.M. Yaghi, *Chem. Mater.*, **11**, 2633, 1999; R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli dans: *Active Carbon*, Marcel Dekker, new york, 1988.
[155] A.N. Nyitray, J.M. Williams, *J. Of Cellular plastics*, **25**, 217, 1989.

Une autre alternative est l'imprégnation avant carbonisation d'un mélange de sels inorganiques dans le support.[156] Les sels permettent de limiter la réorganisation structurale qui se produit durant la carbonisation, permettant ainsi, dans le cas des matériaux poreux, de faciliter la conservation de la structure.

Le but poursuivi au cours de cette étude est, dans un premier temps, la mise au point d'une méthode de carbonisation des polyHIPEs qui soit simple, rapide, et qui soit la plus générale possible, afin de pouvoir s'adapter aux caractéristiques des différents supports polyHIPEs (ductilité, hydrophilicité, fragilité mécanique) obtenus en faisant varier la nature du polymère utilisé. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur la conservation de la structure cellulaire interconnectée. Nous n'avons pas cherché à optimiser la surface spécifique en fonction du traitement thermique ou des additifs qu'il est possible d'ajouter.

B. Matériau de base

Nous avons effectué cette étude sur deux types de polyHIPEs qui présentent des caractéristiques très différentes. Nous avons choisi de tester ces deux matériaux afin d'évaluer la polyvalence des méthodes proposées, et, en conséquence, leur possibilité d'application à une vaste gamme de matériaux. Dans un premier temps, nous avons essayé la méthode la plus simple qui consiste à porter le matériau à haute température afin de déclencher la carbonisation.

1. **PolyHIPE poly(divinylbenzène) (DVB-PHP)**

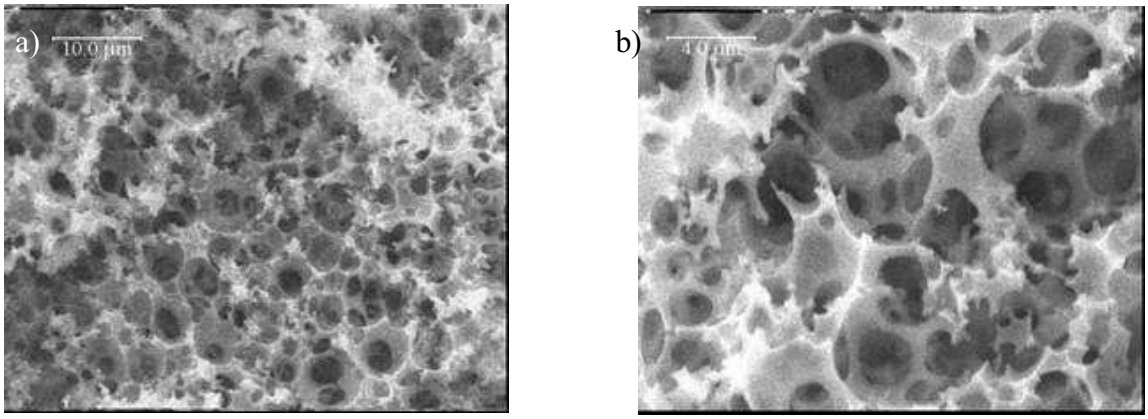


Figure 7 : *Photos de MEB du polyHIPE poly(divinylbenzène)*

[156] C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, MRS bulletin, nov. 2001.

Ce support est uniquement constitué de divinylbenzène. Il s'agit donc d'un matériau fortement réticulé, donc très rigide, et qui ne gonflera pas, même en présence d'un bon solvant. La porosité est de l'ordre de 80% (densité de 0,2 g/cm^{-3}), mais constitué de pores de grandes tailles (~ 1 µm comme le montre la photo de la figure 7b), ce qui explique la faible surface spécifique obtenue, de l'ordre de 6 m^2/g. On reconnaît la structure microcellulaire interconnectée typique des polyHIPEs. Carbonisé à 800°C sans subir de modification, on obtient un rendement de l'ordre de 12-14%, mais le bloc de départ a été réduit en poudre durant le processus de carbonisation.

2. PolyHIPE Styrène/Hexanedioldiméthacrylate 8 :2 avec porogène (chlorobenzène) (SHcb-PHP)

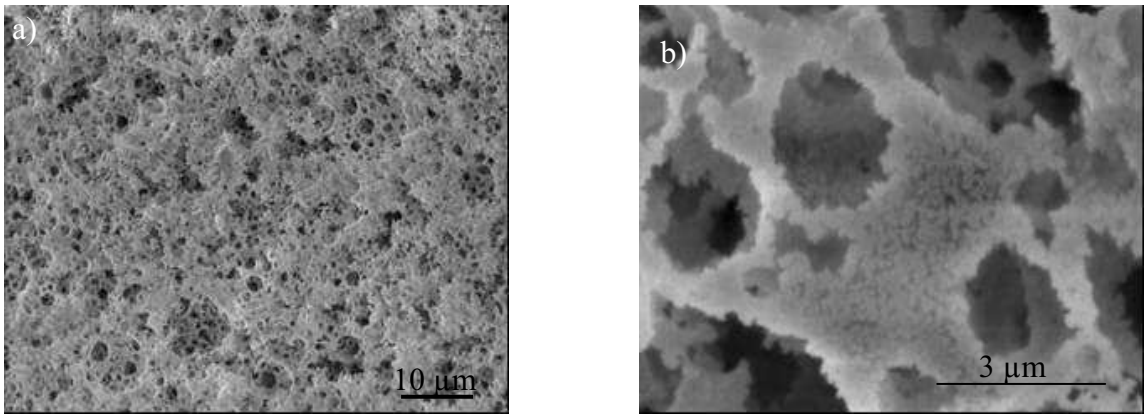


Figure 8 : *Photos de MEB du polyHIPE poly(styrène/hexanedioldiméthacrylate)*

Ce support est identique à celui utilisé pour la génération de nanoparticules métalliques (chap. II, paragraphe II.C.6.). L'agent réticulant est un acrylate qui apporte une plus grande élasticité au matériau. Le taux plus faible de réticulation par rapport au polyHIPE divinylbenzène permet le gonflement du support en situation de bon solvant. De plus, ce support est synthétisé en présence d'un porogène, ce qui augmente sa porosité (densité apparente du matériau de 0,1 g/cm^3) et sa surface spécifique (75 m^2/g et des pores de plus petites tailles, figure 8b), mais également la fragilité du matériau. Il ne reste rien du matériau lorsque il est carbonisé à 800 °C, celui-ci ayant probablement dépolymérisé.

Ainsi, la conclusion partielle concernant ces deux types de supports est qu'il n'est pas possible d'obtenir leur carbonisation sans une altération de leurs propriétés mécaniques (effondrement du support).

C. Première méthode : utilisation d'un mélange résorcinol-formaldéhyde (RF)

Les mélanges tels que le résorcinol-formaldéhyde (RF), et de façon plus générale les dérivés du phénol, se classent parmi les précurseurs de carbone les plus utilisés. Le mélange se polymérise par polycondensation en présence d'un acide ou d'une base (voir figure 9). Le résorcinol est un dérivé du phénol. Il s'agit d'un cycle benzènique porteur de 2 groupements hydroxyles en position 1 et 3. Le formaldéhyde, de formule $H_2C{=}O$, est utilisé sous forme d'une solution aqueuse à 37% de formaldéhyde. On peut également noter que ce produit est soupçonné d'être cancérigène. L'étude de ce mélange pour la carbonisation de supports poreux a déjà été proposé par certains groupes.[153] Le mode opératoire utilisée pour cette étude est assez classique. Notamment, La nature de la base ou de l'acide, qui sert de catalyseur à la réaction de polymérisation, ainsi que sa quantité relative (que l'on mesure par le rapport molaire entre la quantité de résorcinol et la quantité de base ou d'acide) sont deux des facteurs importants du procédé. Une formulation satisfaisante est obtenue avec une catalyse basique par le carbonate de potassium, dans un rapport molaire Résorcinol/catalyseur de 335.

Nous avons testé les paramètres les plus évidents, qui sont d'une part la concentration en RF, soit 2 ou 3%, et d'autre part le solvant utilisé pour l'imprégnation (l'eau ou l'éthanol).

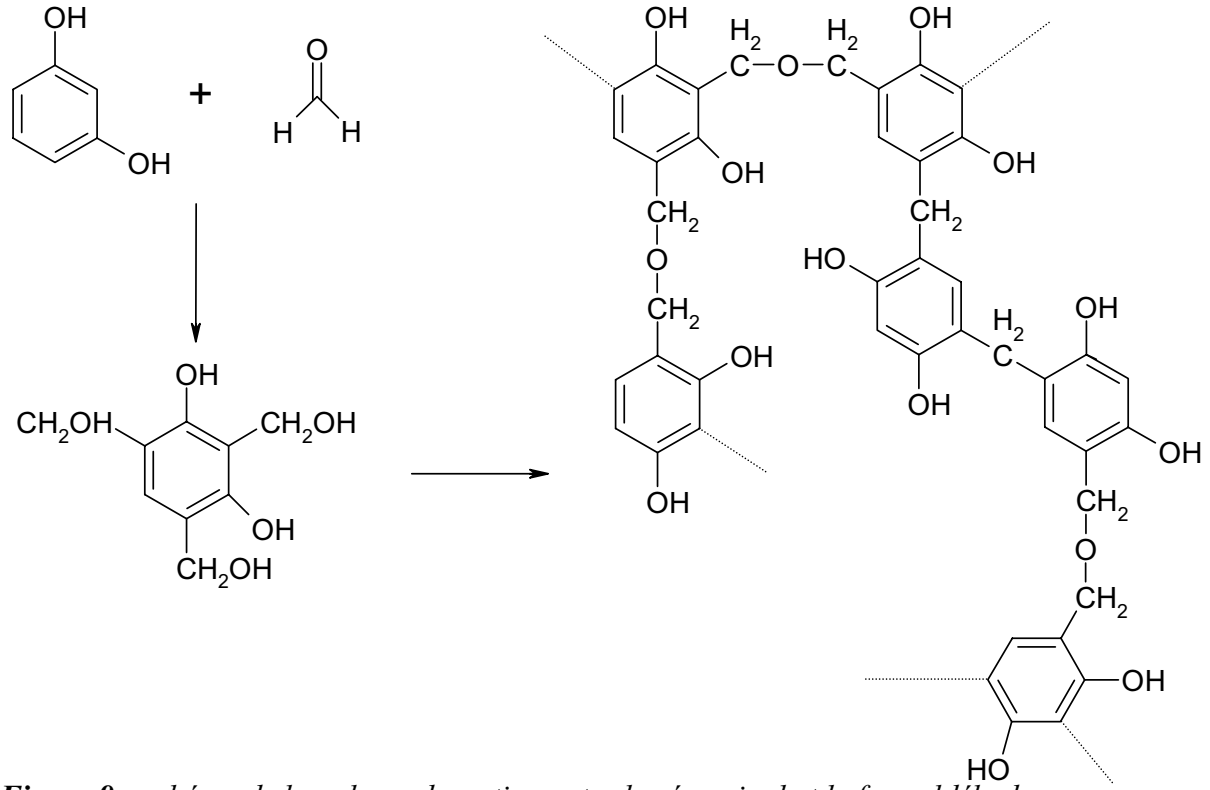


Figure 9 : *schéma de la polycondensation entre le résorcinol et le formaldéhyde.*

Le mode opératoire est le suivant :

- ➔ Imprégnation du support par la solution de RF (il est nécessaire de tirer sous vide dans le cas de l'eau)
- ➔ Polycondensation à 95°C pendant 24h (65°C pour l'éthanol)
- ➔ Lavage
- ➔ Imprégnation dans une solution d'acide acétique 1M pendant 1 semaine pour promouvoir la condensation
- ➔ Lavage eau, puis eau-éthanol et éthanol
- ➔ Séchage
- ➔ Carbonisation : Sous atmosphère d'Argon, on augmente la température avec une rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C. Cette température est maintenue 4H, avant d'être descendu à la température ambiante.

L'étape d'imprégnation par la solution de RF est critique. Avec l'éthanol, le mouillage du support est suffisant et on laisse juste le morceau de polyHIPE dans une solution de RF dans l'éthanol pendant 3 jours. Dans le cas de l'eau, il faut forcer l'imprégnation en tirant sous vide pour pomper l'air présent dans la matrice, puis, remplir les pores par capillarité.

On lave ensuite le support pour évacuer les monomères n'ayant pas réagi, puis on plonge le support dans une solution d'acide acétique 1M pour promouvoir la condensation et rigidifier le réseau.

1. Influence du solvant

Les polymérisations se déroulant dans l'éthanol se sont révélées très lente.[157] En effet, même après 1 semaine, la solution polymérise très peu. Ainsi, avec une solution à 3% de RF, le rendement de carbonisation est très faible (≤ 10% dans le meilleur des cas) et la forme du bloc est perdue. Si la polymérisation de ce mélange dans des solvants volatils (éthanol, acétone) a été exploitée dans la littérature pour préparer des aérogels (avec effectivement des temps de polymérisation plus longs), elle n'est pas adaptée à notre problématique.

Nous avons donc travaillé en milieu aqueux, puisque la polymérisation se fait plus rapidement, et que l'imprégnation a donné des résultats corrects. On peut noter qu'il n'y a pas de différence entre 1 jour et 3 jours de polymérisation.

[157] G. Qin, S. Guo, *Carbon*, **39**, 1929, 2001.

2. Influence de la concentration en RF

PHP	[RF] (mol/l)	Rendement[a] (%)	Surface spécifique (m^2/g)
SHcb	Support de départ	-	75
SHcb	2	16	87
SHcb	3	18	88
DVB	Support de départ	-	6
DVB	2	19	6
DVB	3	21	11

Tableau 3: *Caractéristiques des supports carbonisés par la méthode RF*
[a] le rendement est calculé avec le rapport entre la masse du support après carbonisation et la masse du support avant carbonisation (masse du résorcinol/formaldéhyde comprise)

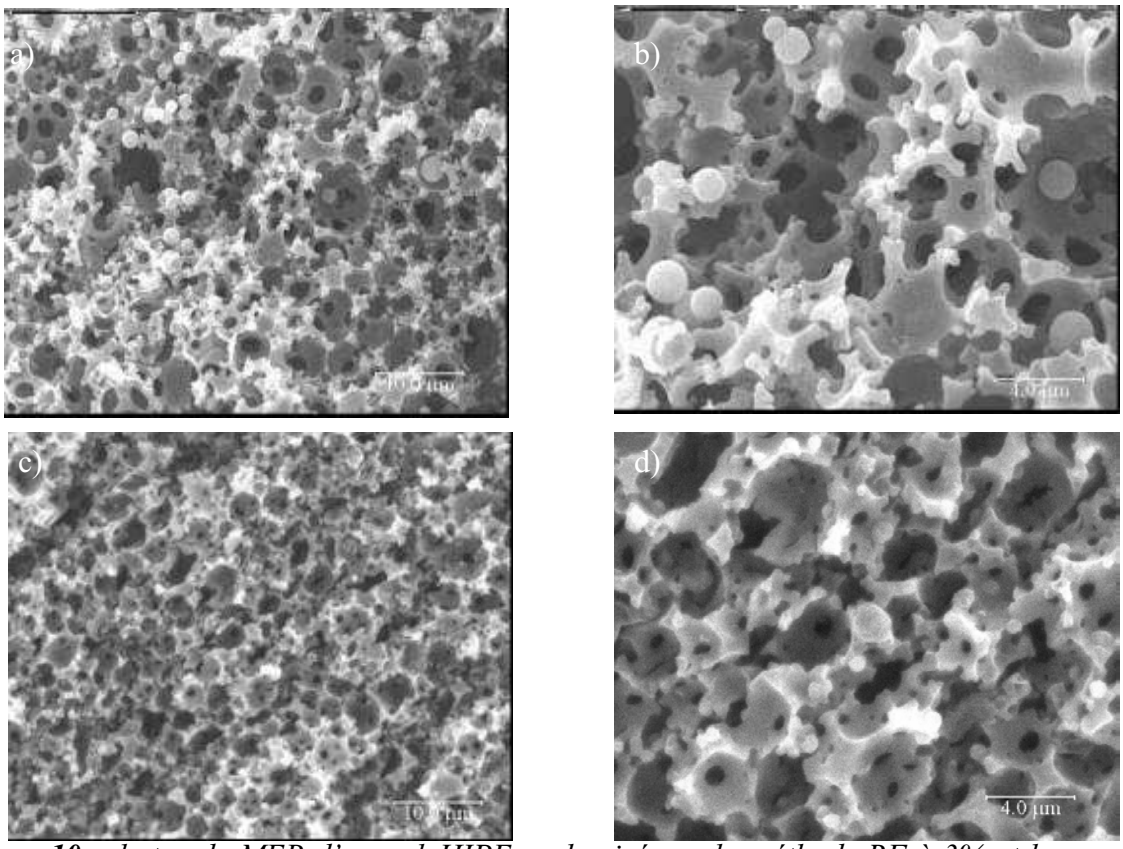


Figure 10: *photos de MEB d'un polyHIPE carbonisé par la méthode RF à 3% et le support a), b) SHcb-PHP, c), d) DVB-PHP.*

Au niveau de la forme du matériau, on retrouve globalement le morceau de polyHIPE de départ, mais il peut avoir des défauts, comme des craquelures ou des fractures. Le retrait peut également être important sur certains échantillons. Cela est probablement dû à la grande

porosité du matériau qui le rend fragile, ce qui peut provoquer des effondrements de la structure.

Les résultats sont présentés dans le tableau 3. Pour chaque support, deux concentrations de RF (2 et 3%) ont été utilisées. La comparaison est également donnée avec les supports de départ non carbonisés. Le rendement d'environ 20% est comparable avec les résultats de la littérature.[158] La structure des matériaux est montrée sur les photos de microscopie électronique des figures 10 et 11. Un point notable est que, quels que soient le support de départ et la concentration en RF, on obtient une structure cellulaire interconnectée. De plus, la taille des cellules ne semble pas avoir varié de façon importante du fait de la carbonisation du matériau. La surface spécifique, calculée d'après la théorie BET, varie très peu après carbonisation, ce qui veut dire, que, d'une part la taille des pores n'a pas changé de façon importante, d'autre part, il n'y a pas eu création de micro ou de méso porosité.

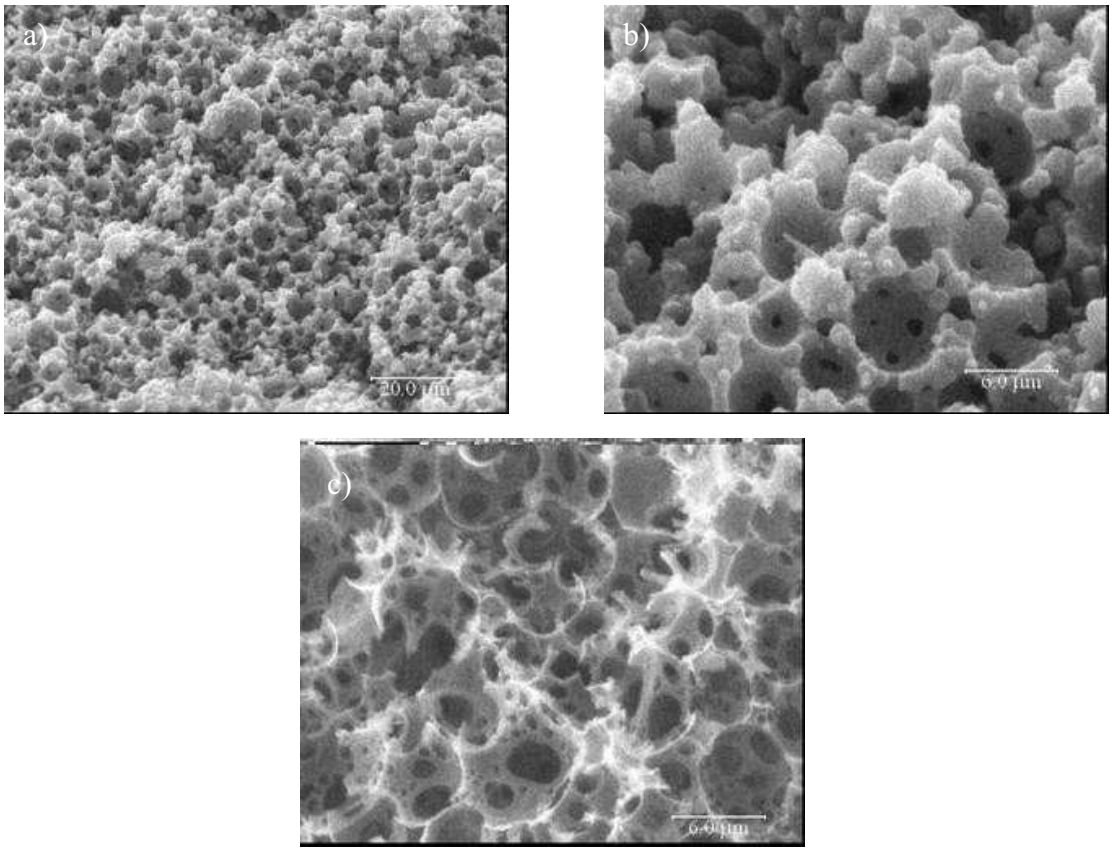


Figure 11: *photos de MEB d'un polyHIPE carbonisé par la méthode RF à 2 % et le support a), b) SHCB, c) DVB.*

Le rendement est meilleur avec une concentration plus importante en RF, mais il est également amélioré pour le PHP DVB comparé au PHP SHcb. En revanche, la surface

[158] H. Tamai, M. Kouzu, H. Yasuda, *Carbon*, **411**, 1645, 2002.

spécifique du PHP DVB est beaucoup plus faible que celle du PHP SHcb. D'après les photos MET présentées sur la figure 12, il semble que les parois de carbone soient plus épaisses et plus compactes dans le cas du PHP DVB (figure 12a) que dans celui du PHP SHcb (figure 12b). Dans le premier cas, il semble qu'une partie du DVB carbonise, et donne ainsi naissance à des parois moins poreuse, plus compactes, ou alors à une grande porosité 'fermée'. En revanche, dans le cas du PHP SHcb, on observe seulement l'empreinte du RF et quasiment plus le matériau de départ. La structure obtenue semble plus ramifiée, plus poreuse, en bon accord avec les mesures de surface spécifique.

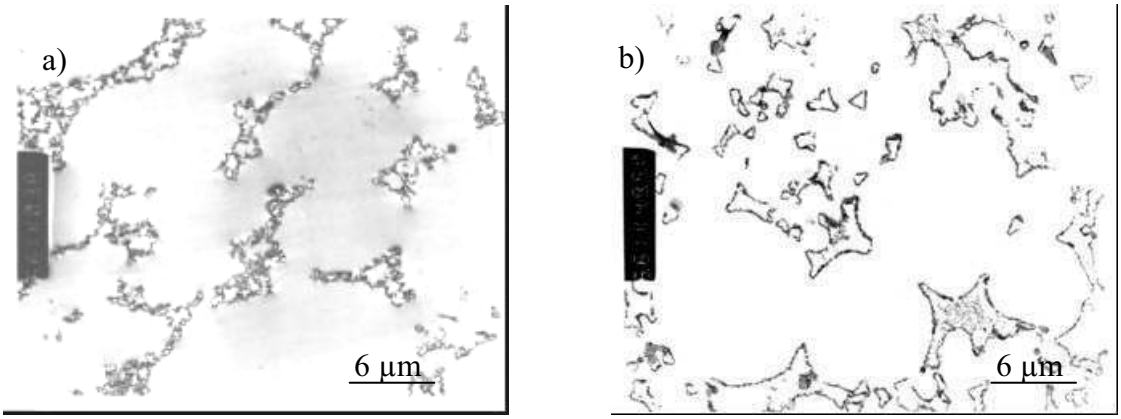


Figure 12 : *photo de MET d'un matériau carbonisé par la méthode RF 3% avec un support a) PHP-DVB, b) PHP-SHcb.*

Il est toujours possible d'augmenter la surface spécifique, mais il faut alors rajouter une étape que l'on appelle généralement l'étape 'd'activation du support'. Il peut s'agir d'une activation thermique (en chauffant sous atmosphère de CO_2 par exemple)[159] ou chimique[160]. Dans le dernier cas, il peut alors s'agir soit de l'utilisation de sels métalliques qui vont servir de porogène (voir la deuxième méthode), soit de l'utilisation d'acides ou de bases fortes. On trouve par exemple dans la littérature le traitement du support avant carbonisation par de la potasse KOH, et la mésoporosité peut alors être contrôlée par la température de carbonisation.[161]

La méthode que nous venons de décrire est relativement simple et permet de carboniser des matériaux qui ont de faibles rendements en carbonisation. Notamment, elle a

[159] F.J. Maldonado-Hodar, M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, *Carbon*, **37**, 1199, 1999.
[160] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonzo, F. Suarez-Garcia, J.M.D. Tascon, *Carbon*, **40**, 1507, 2002.
[161] S.-J. Park, W.-Y. Jung, *J. Coll. & Interf. Sci.*, **250**, 93, 2002.

semblé fonctionner aussi bien quel que soit le support utilisé. Par contre, cette méthode est très coûteuse en temps, et comporte beaucoup d'étapes. On peut également signaler quelques problèmes de reproductibilité, probablement dus à la mauvaise imprégnation de la matrice par la solution aqueuse. Bien entendu, Il ne s'agit ici que d'une étude préliminaire et de nombreux points sont susceptibles d'être optimisés. A titre d'exemple, on aurait pu chercher à augmenter la concentration en RF, ce qui permettrait peut-être de résoudre les problèmes d'effondrements et d'augmenter le rendement. On peut également rajouter de la porosité (et donc de la surface spécifique), de manière relativement contrôlée.

D. Deuxième méthode : utilisation de sels métalliques

Les sels tels que $ZnCl_2$ ou $FeCl_3$ sont utilisés dans la littérature[162] pour améliorer le rendement de carbonisation et amener de la porosité en jouant le rôle de porogène. Il s'agit donc ici d'un porogène solide, de taille moléculaire. Il est volatilisé à la fin de la carbonisation, ce qui laisse une porosité de très petite taille, dans la gamme micro, voire limite méso poreux.[163] L'espèce volatilisée peut être $ZnCl_2$, mais il s'agit plus vraisemblablement d'une nanoparticules d'oxyde de zinc qui se forme avec le traitement thermique. Son rôle sera de diriger et de contrôler le réarrangement structural qui se produit durant la carbonisation, afin d'éviter l'effondrement du matériau. Cette méthode n'a pas, à notre connaissance, été utilisée pour aider à la carbonisation de support polymère poreux.

Le mode opératoire est le suivant :
Préparation d'une solution de $ZnCl_2$ ou $ZnCl_2/FeCl_3$ à la concentration voulue.

- ➔ Imprégnation durant 3-5 jours du support par la solution de sels (tirer sous vide dans le cas de l'eau)
- ➔ Lavage
- ➔ Séchage
- ➔ Carbonisation: Sous atmosphère d'Argon, on augmente la température avec une rampe de 5°C/min jusqu'à 800°C. Cette température est maintenue 4H, avant d'être descendu à la température ambiante.
- ➔ Traitement dans l'acide chlorhydrique concentré (éventuellement à chaud -pour enlever le Zn et le Fe-)

[162] M. Kocirik, J. Brych, J. Hradil, *Carbon*, **39**, 1919, 2001.
[163] H. M. Mozammel, O. Masahiro, S.C. Bhattacharya, *Biomass and Bioenergy*, **22**, 397, 2002.

➔ Lavage
➔ Séchage

De la même façon que pour la première méthode, les paramètres étudiés sont la concentration en sel et le type de solvant utilisé.

1. Influence du solvant utilisé

L'imprégnation s'est révélée assez problématique avec les solutions aqueuses, bien plus que dans le cas du résorcinol/formaldéhyde, et cela même en tirant sous vide. Les résultats de carbonisation qui ont suivi ont, en effet, été très mauvais : un rendement inférieur à 10% et des matériaux sous forme de poudre. En revanche, l'imprégnation a donné de très bons résultats dans l'éthanol, avec une imprégnation homogène et, au final, de bons rendements de carbonisation (entre 15 et 25 %, et une conservation de la forme du matériau). Ce comportement est donc à l'opposé de celui obtenu avec la méthode résorcinol-formaldéhyde. L'imprégnation d'une solution aqueuse dans la matrice hydrophobe est difficile, même en tirant sous vide. C'est notamment ce qui explique les problèmes de reproductibilité avec la méthode RF. Néanmoins, dans ce cas, la solution de RF n'a pas besoin d'imprégner totalement la matrice, puisque une polymérisation à la surface des macropores est suffisante pour assurer la tenue de la forme du support. Dans le cas de l'ajout des sels, en revanche, il est nécessaire que la solution imprègne toute le support, d'où l'obtention de meilleurs résultats avec l'éthanol, qui mouille beaucoup mieux le polystyrène.

2. Influence de la concentration en sel

La concentration en sel influe directement sur la quantité de $ZnCl_2$ présent dans la matrice, et donc sur l'efficacité de la carbonisation. Une concentration de 5% massique est trop faible pour assurer une bonne carbonisation et notamment une conservation de la forme du support, qui se présente alors finalement sous la forme d'une poudre. Une concentration de 20/25% semble suffisante pour obtenir un rendement correct en carbonisation tout en conservant la forme du matériau. On obtient en effet des rendements autour de 20-25%, et le matériau conserve sa forme de bloc. Le support, bien qu'ayant subi un peu de retrait, possède

beaucoup moins de défauts que lorsqu'on utilise le RF. D'après la littérature, il semblerait que de meilleurs résultats soient obtenus avec 40% en masse de $ZnCl_2$.[164] Quoiqu'il en soit, la quantité que nous avons utilisée est suffisante pour assurer une bonne conservation de la forme du support, ainsi que de la microstructure (fig. 13).

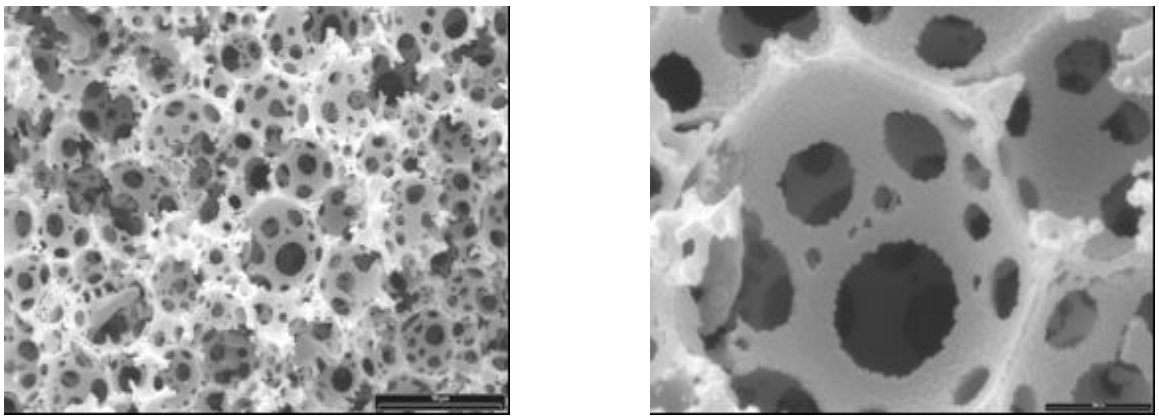


Figure 13 : *Photo de MEB d'un matériau carbonisé par la méthode d'ajout de sels (solution de 25% $ZnCl_2$ dans l'éthanol).*

On peut également utiliser d'autres sels ou encore des mélanges de sels (un mélange $ZnCl_2/FeCl_3$ par exemple), mais les résultats obtenus sont les mêmes. Notons également que la méthode utilisée pour enlever le Zinc (utilisation d'HCl concentrée) fonctionne bien, car le taux résiduel de Zn déterminé par analyse élémentaire est inférieur à 0,5%.

Les différents résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau 4. Les rendements sont bons (entre 15 et 25%) lorsque l'imprégnation est effectuée avec une solution d'éthanol et une concentration suffisante en sels. Nous avons, dans certains cas, comparé deux températures de carbonisation, 800 et 1000°C. Comme attendu, cette méthode de carbonisation permet de développer une porosité dans la gamme micro/méso. Cette porosité dépend de la température de carbonisation et l'on observe une augmentation de la surface spécifique lorsque la température de carbonisation utilisée augmente.

[164] Z. Yue, C.L. Mangun, J. Economy, *Carbon*, **40**, 1181, 2002 ; Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni, *Carbon*, **39**, 877, 2001.

PHP	[$ZnCl_2$] (%)	Solvant	Rendement (%)	Surface spécifique (m^2/g)
SHcb	25	Eau	< 1	-
SHcb	25	Ethanol	22	-
SHcb	20*	Ethanol	15	137 (386)
DVB	5	Ethanol	14	-
DVB	25	Eau	10	-
DVB	25	Ethanol	25	(436)
DVB	20*	Ethanol	15	74 (391)

Tableau 4 : *Caractéristiques des supports carbonisés par la méthode sels.*
(les chiffres entre parenthèses montrent les résultats pour un support carbonisé à 1000°C)
** mélange $ZnCl_2$ (13%) et $FeCl_3$ (7%).*

Quoi qu'il en soit, il est important de noter que les surfaces spécifiques obtenues avec cette technique sont significativement plus importantes que celles mesurées dans les matériaux carbonisés avec le mélange RF. Par ailleurs, cette méthode de carbonisation est également plus rapide et surtout plus simple que la méthode RF. Les rendements sont bons, et elle peut être utilisée, a priori, sur la plupart des polymères. En résumé, cette méthode est très prometteuse, même si le procédé doit être encore optimisé.

E. Carbonisation des supports hybrides Pd/PHP

Pour améliorer la résistance thermique des supports catalytiques présentés dans le chapitre II, nous avons tenté de les carboniser par les deux méthodes. Nous avons appliqué les mêmes modes opératoires que ceux présentés ci-dessus.

De façon générale, la présence de palladium semble faciliter la carbonisation, le palladium jouant probablement un rôle similaire à celui du $ZnCl_2$. Nous avons utilisé un support non fonctionnalisé de Pd/PHP comportant des nanoparticules de palladium d'environ 14 nm de diamètre et de distribution de taille resserrée.

Pour les deux méthodes, le taux de chargement en palladium est bien entendu augmenté du fait de la diminution de matière, passant de 2% à environ 5% massique en palladium.

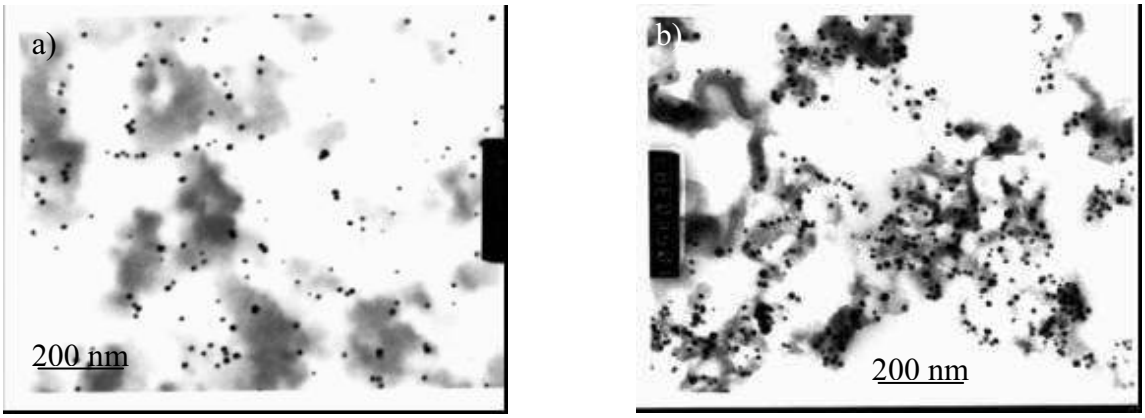


Figure 14 : *photo de MET a) du support de départ, b) du support après carbonisation par la méthode RF 3%.*

Avec la méthode RF, et de façon assez surprenante, la taille des nanoparticules ne change pas après carbonisation (figure 14a et 14b). Il semble donc que la couche de résorcinol/formaldéhyde recouvre les particules de palladium, qui sont ainsi confinées entre le polystyrène et le RF, ce qui empêche les particules de s'agréger et/ou de coalescer.

Avec la deuxième méthode, en utilisant $ZnCl_2$ (à une concentration de 25% massique), les résultats obtenus sont totalement différents. En effet, dans ce cas, les particules de Pd ne sont plus confinées entre deux couches de polymères et s'agrégent et coalescent (fig. 15).

Quelle que soit la méthode, des expériences d'XPS montrent que les nanoparticules de palladium sont toujours à l'état métallique après carbonisation.

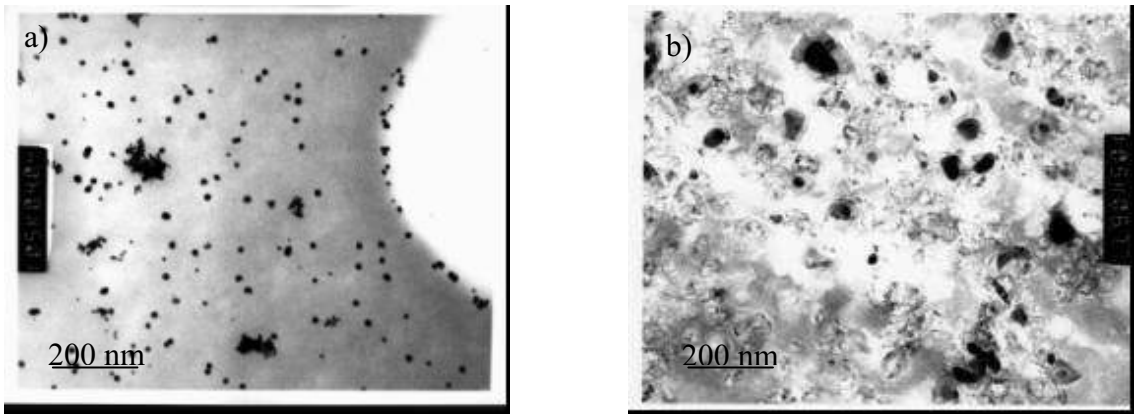


Figure 15 : *photo de MET a)du support de départ, b) du support après carbonisation par la méthode d'imprégnation par les sels métalliques (solution à 25% de $ZnCl_2$ dans l'éthanol).*

Une autre possibilité serait de générer des particules de Pd au sein d'un support préalablement carbonisé.En effet, il existe de nombreux travaux décrivant la synthèse de

nanoparticules sur du charbon actif.[165] Il est possible qu'une telle approche permette un meilleur contrôle de la croissance des nanoparticules.

F. Conclusion

Les deux méthodes proposées permettent la carbonisation de supports polymères. La méthode par ajout de sels, plus rapide et plus simple, donne de meilleurs résultats pour les supports non fonctionnalisés. En revanche, la méthode RF permet la carbonisation des supports hybrides Pd/PHP tout en conservant la taille et la distribution de taille des nanoparticules de palladium. Nous n'avons pas mesuré l'activité catalytique des supports carbonisés. Une des perspectives de notre travail est bien entendu la mesure de ces propriétés catalytiques.

La carbonisation peut devenir un bon moyen pour obtenir des matériaux carbonés macroporeux. Si ce type de matériaux est assez courant et facilement contrôlable avec des polymères, il est plus délicat d'en synthétiser l'équivalent avec du charbon. Nous proposons ici des techniques simples, faciles à mettre en œuvre, applicables sur la grande majorité des supports existants et où la structure du support initial est fidèlement reproduite. On obtient ainsi une meilleure résistance en température. Parmi les applications éventuelles, on peut citer, bien entendu, la catalyse, mais également la fabrication de filtres ou d'électrodes.

[165] M.L. Toebes, J.A. van Dillen, K.P. de Jong, *J. mol. Catal. A : Chemical*, **173**, 75, 2001 ; P. albers, R. Burmeister, K. Seibold, G. Prescher, S.F. Parker, D.K. Ross, *J. Catal.*, **181**, 145, 1999.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Instrumentation :

Les expériences d'XPS ont été menées avec un VG 220i XL.

Le microscope électronique à transmission est un CM10 Philips TEM, travaillant à 60kV.

Les échantillons ont été préparés d'abord en incluant, puis en polymérisant une résine époxy dans la matrice de polyHIPE, puis en faisant des coupes minces du support d'environ 80 nm grâce à un ultramicrotome Ultracut E Reichert-Jung. La coupe est alors placée sur une grille de MET en cuivre. La distribution de taille des particules a été déterminé en comptant au moins deux clichés de deux régions différentes de la coupe à un grossissement de 105K. Un minimum de 100 particules a été pris en compte. Les grossissements des photos ont été effectués à l'aide du logiciel de traitement d'image GIMP.

Le microscope électronique à balayage est un 515 Philips SEM.

Les expériences de diffusion de rayons X ont été réalisées sur un appareil Philips PW1820/1710 powder diffractometer avec une géométrie de Bragg-Brentano (radiation Cu $K\alpha_{1,2}$).

Les surfaces spécifiques et les caractéristiques des pores ont été mesurées avec un Micromeritics ASAP 2010, en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

L'appareil de chromatographie est un VARIAN 3800 relié à un ordinateur. Le logiciel d'acquisition est le STAR CHROMATOGRAPHIE SOFTWARE. La colonne capillaire est une DB5 (5% de groupements phényles) de 30 mètres de longueur avec un diamètre intérieur de 0,25 mm et une épaisseur du film de phase stationnaire de 0,25 µm. La pression en tête de colonne du gaz vecteur (azote) est égale à 10 psi (détecteur à ionisation de flamme). La température est monté de 50 °C à 250 °C avec une rampe de 10 °C/min, puis un plateau de 10 min est effectué à 250°C.

II. Synthèse

II.1 Préparation d'un polyHIPE

La phase continue est constituée de styrène (4,5g), de divinylbenzène (1,2g), de chlorobenzène (4g) et de SPAN80 (monooléate de sorbitan, 2g). La phase dispersée est constituée de 60 g d'eau distillée et de persulfate de potassium (0,16g). La phase continue est placée dans le réacteur. La phase aqueuse est additionnée lentement sous une agitation mécanique réalisée par une tige demi-lune reliée à un moteur tournant à 300 tours/minute. Cet ajout terminé, l'agitation est maintenue pendant 10 minutes dans le but d'homogénéiser l'émulsion. Celle-ci est alors versée dans un flacon en polyéthylène qui est ensuite placé dans un bain thermostaté à 60°C pendant 8 heures. Le monolithe ainsi formé est ensuite lavé au soxhlet (eau-éthanol) pendant 2 jours. Le séchage se fait dans une étuve sous vide pendant 24 h.

Pour les supports sans porogène, le chlorobenzène est remplacé par du styrène et du DVB. Pour les supports à base d'acrylate, le DVB est remplacé par l'hexanediol-diméthacrylate. Lorsqu'on utilise un amorceur soluble dans l'huile, AIBN ou peroxyde de benzoyle, il est utilisé dans la même quantité, 0,16g.

II.2. Génération de particules métalliques sur un polyHIPE Styrène/DVB

Une solution d'un sel métallique est préparée dans l'eau ou dans un mélange eau-THF. Le sel choisi est du K_2PdCl_4. Deux morceaux de PHP d'environ 0,5cm de coté sont alors ajoutés et la réduction est effectuée selon l'une des voies suivantes :

- $NaBH_4$: un excès (10 équivalents) de $NaBH_4$ en solution dans un mélange eau-THF est additionné sous agitation. Le polyHIPE devient rapidement violet. La solution se décolore également, signe que la réaction n'est pas cantonnée à l'interface solution/polyHIPE.
- UV : le flacon contenant la solution de sel métallique dans un flacon est placée devant une lampe au mercure qui émet un rayonnement à 354 nm (avec une puissance de 250W) pendant quelques heures. Le PHP et la solution se colorent en violet.
- Auto-réduction : Le polyHIPE en suspension dans la solution est laissé sans agitation pendant quelques jours (~ 15 jours). La solution garde sa coloration initiale tandis que le PHP se colore en violet.

Dans tous les cas, le matériau obtenu est récupéré par filtration, lavé deux jours dans l'éthanol avec une agitation sporadique puis séché à l'air.

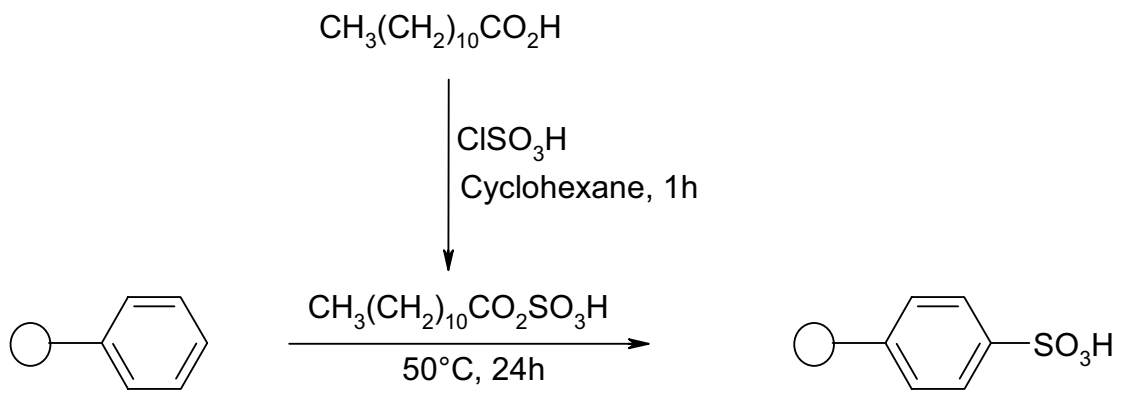
La procédure est la même lorsque l'on change de solvant ou de précurseur métallique.

II.3. Préparation d'un polyHIPE chloré :

La préparation est la même que pour le polyHIPE présenté ci-dessus, mais une partie du styrène est remplacée par du chlorométhylstyrène. La phase organique est donc composé de chlorométhylstyrène (3,7g), de styrène (0,8g), de divinylbenzène (1,2g), de chlorobenzène (4g) et de SPAN80 (2g). Le taux de chargement est, au final, de 3,9 mmol/g de chlore.

II.4. Fonctionnalisation

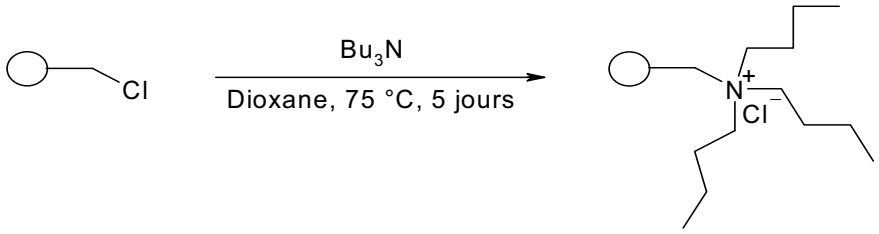
a) Fonctionnalisation par des fonctions sulfonates :



La première étape est la préparation du sulfate de lauroyle à partir de l'acide laurique. L'acide laurique est dissout dans du cyclohexane dans un ballon tricol sous agitation et sous azote. L'acide chlorosulfonique est ajouté, et l'agitation est maintenue pendant 1h à température ambiante. Les cubes de polyHIPEs sont placés dans un ballon tricol de 100 mL, fermé avec un septum. La solution de sulfate de lauroyle est transférée dans ce ballon via une seringue, et le ballon chauffé à 50°C pendant 24h. Le polyHIPE est alors récupéré, lavé au soxhlet pendant 48h avec de l'éther de pétrole (bp 60-80°C), puis séché sous air.

Analyse élémentaire : 3 mmol/g de fonction sulfonate.

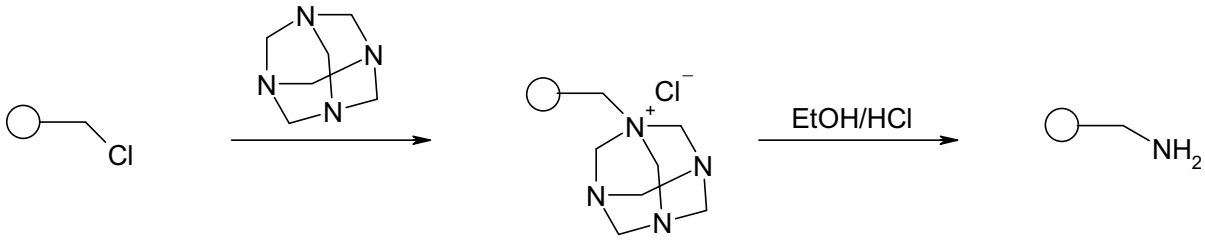
b) Fonctionnalisation par des fonctions ammoniums quaternaires



Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant et d'un barreau magnétique, la tributylamine (2,22g, 12 mmol) est diluée dans 100ml de 1,4-dioxane. le PHP-Cl (1,09g, 4mmol de groupements chlore) est ajouté, puis le ballon est chauffé à 70°C pendant 72h. La solution prend une teinte jaune/orange. Les supports sont récupérés par filtration, lavés successivement avec du 1,4-dioxanne, THF, H2O, EtOH, H2O, EtOH, Ether de pétrôle puis séchés sous air.

Analyse élémentaire : 0,6 mmol/g de fonction ammonium

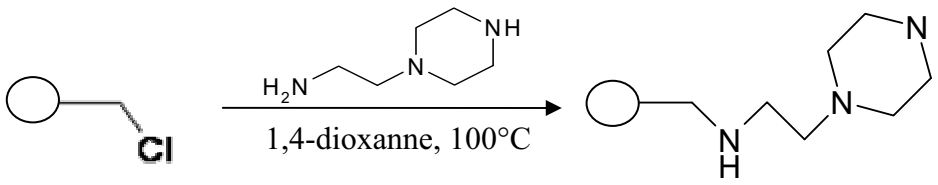
c) Fonctionnalisation par des fonctions amines.



Dans un ballon de 250ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, l'hexaméthylènetetraamine (1,32 g, 6mmol) et l'iodure de sodium (1,42 g,) sont dissous dans 150ml d'éthanol. Le PHP-Cl (722 mg, 3.15mmol) est ajouté, la température est ajustée à 60°C et le mélange laissé à réagir pendant 24h. Les supports sont récupérés par filtration et lavés successivement avec l'EtOH, un mélange EtOH/H2O(1 :1), puis de l'eau.

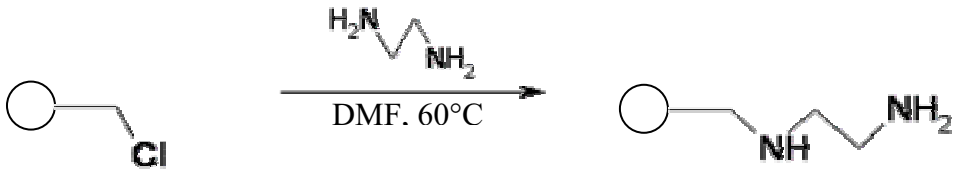
Les supports sont récupérés puis immergés dans une solution éthanolique d'HCl (1 :15) à 75°C pendant 24h. Les supports sont récupérés par filtration et lavés successivement avec du EtOH, EtOH/H2O, MeOH, Et_3N, MeOH puis sèchés sous air.
Analyse élémentaire : ~ 2 mmol/g de fonctions NH_2.

d) Fonctionnalisation par des fonctions aminoéthyl-piperazines



Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, la 1,2-aminoéthyl-piperazine (1.548g, 12 mmol) est placée dans 100ml de 1,4-dioxanne. le PHP-Cl(1,09 g, 4mmol) est ensuite rajouté et la suspension est chauffée à 100°C pendant 72h. La solution prend une teinte jaune/orange. Les supports sont récupérés par filtration, lavés successivement avec du 1,4-dioxane, THF, H_2O, EtOH, Et_3N, H_2O, EtOH, Ether de pétrole puis sèchés sous air.
Analyse élémentaire : ~ 5 mmol/g de N, soit environ 1,6 mmol/g de fonctions aminoéthyl-piperazine.

e) Fonctionnalisation par des fonctions éthylènediamines



Dans un ballon de 100ml équipé d'un réfrigérant et d'un agitateur magnétique, on mélange l'éthylènediamine (0.72g, 12 mmol) 100ml de DMF. Le PHP-Cl (1,1g, 4mmol) est rajouté et le mélange est chauffé à 60°C pendant 72h. La solution prend une teinte jaune/orange. Les supports sont récupérés par filtration et lavés successivement avec du Toluène, THF, H_2O, EtOH, Et_3N, H_2O, EtOH puis éther de pétrole puis sèchés sous air.
Analyse élémentaire : ~ 4mmol/g de N, soit 2 mmol/g de fonction éthylènediamine.

II.5. Réduction du palladium fixé sur des supports fonctionnalisés

Le mode opératoire est le même que pour les supports non fonctionnalisés, si ce n'est que la seule méthode effective dans ce cas est l'utilisation du borohydrure de sodium. La partie d'imprégnation est également plus courte, typiquement deux jours.

II.D. ADDITIF

L'additif est ajouté avant ou après le précurseur métallique. Le mélange est alors agité de façon à bien dissoudre ou mélanger la solution suivant que l'additif est solide ou liquide. On observe alors un changement de couleur de la solution, qui possède une teinte marron sans additif. Après ajout de triphénylphosphine, la solution devient rouge vif. Après ajout d'amine (tributylamine ou benzylamine s'éclaircit, et possède des reflets orangés avec la benzylamine.

La réduction se déroule de la même façon que précédemment, en utilisant du borohydrure de sodium en excès.

III. CATALYSE

III.1. Hydrogénation de l'alcool allylique

Un ballon de 100 mL, équipé d'un réfrigérant relié à une colonne séchante et un bulleur, est rempli avec 50 mL de THF et avec soit le Pd/PHP, soit du Pd/C commercial, puis dégazé avec N_2 pendant 15 min. On remplace alors l'N_2 par du dihydrogène H_2 jusqu'à obtenir un débit constant dans le bulleur. Une fois l'azote totalement remplacé, 2 mL d'une solution d'alcool allylique à 1 M dans le THF sont additionnés via une seringue. L'hydrogénation se fait sous agitation magnétique et à température ambiante. Des échantillons sont alors prélevés toutes les 20 min à l'aide d'une seringue jusqu'à la fin de la réaction. L'analyse est alors effectuée par chromatographie en phase gazeuse. Le réactif et le produit ayant une structure et des caractéristiques physico-chimiques très proches, les quantités respectives de chaque produit peuvent être estimée par la comparaison des aires sous les pics du chromatogramme.

III.2. Réaction de couplage de type Suzuki :

Dans un ballon de 50 ml, le benzonitrile (61,8 mg, 0,6 mmol), le K_2CO_3 (594 mg, 4 mmol) et le catalyseur (1% de palladium : 20 µmol, masse variable selon le taux de chargement du support) sont placés dans 5ml de dioxane. Le iodobenzène (408 mg, 2 mmol) et l'acide phénylboronique (366mg, 1,5 eq., 3 mmol) sont ensuite rajoutés, puis le mélange est complété par 5 mL de dioxane. Le ballon est équipé d'un réfrigérant et le mélange est porté à reflux du dioxane. La suspension est laissée réagir 3 jours.

Les échantillons pour la chromatographie sont effectués en prélevant environ 0,35 ml avec une seringue de 1 ml à laquelle est ajoutée un filtre de 13µm. La solution est ensuite diluée avec environ 1,15 g d'éther.

Avec les conditions choisies, on obtient des temps de rétention d'environ 7 min pour le benzonitrile, 8min pour le iodobenzène et 14,6 min pour le biphényle.

Le benzonitrile a été choisi comme étalon interne car il possède un temps de rétention proche de celui du iodobenzène (fig. 1). L'avancement de la réaction sera donc estimé par la disparition du iodobenzène.

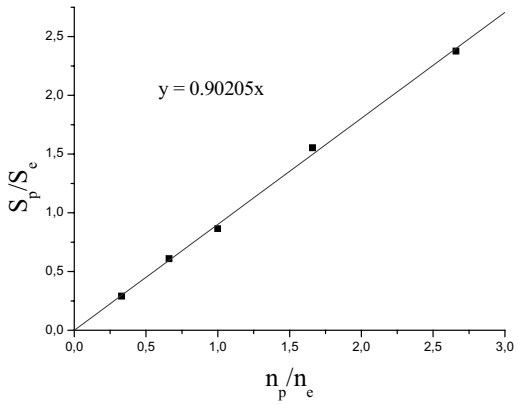


Figure 1 : *Courbe d'étalonnage de l'iodobenzène par le benzonitrile. S_p et S_e sont respectivement les aires sous pic pour le produit (p), le iodobenzène, et pour l'étalon (e), le benzonitrile. n_p et n_e sont le nombre de moles pour respectivement le iodobenzène (p) et le benzonitrile (e).*

La pente de la courbe d'étalonnage va varier suivant le réactif utilisé. Pour les substrats que nous avons choisi, les valeurs de pente trouvées sont :

Iodobenzène : 0,9

4-bromoaniline : 1,18

4-bromotoluène : 1,12

4-bromoacétophénone : 1,28

Chlorobenzène : 0,97

III.3. Tests de recyclage des catalyseurs

Pour les tests de recyclage, après une réaction effectuée selon le mode opératoire décrit ci-dessus, les supports sont filtrés et rincés avec plusieurs solvants : H_2O/EtOH, THF, H_2O puis EtOH. Ils sont ensuite séchés sous air puis réutilisés pour une nouvelle réaction.

CONCLUSION GENERALE

Le but de notre étude était la réalisation d'un catalyseur insoluble obtenu en générant des nanoparticules de palladium sur un support polymère particulier, le polyHIPE. Cette matrice se distingue par son mode de préparation, qui est la polymérisation d'une émulsion concentrée, et ses caractéristiques. En particulier, la structure microcellulaire interconnectée devrait permettre une meilleure diffusion du solvant. Ses autres caractéristiques sont une forme macroscopique modulable et une densité très faible.

Dans un premier temps, nous avons essayé de réaliser le catalyseur le plus simple possible. Sans fonctionnalisation du support, nous avons pu contrôler la morphologie des particules inorganiques en faisant simplement varier les conditions expérimentales (solvant, précurseur métallique, structure du support, …). Nous avons pour cela exploité une réduction spontanée qui se produit au sein du support. Si l'espèce réductrice n'a pas pu être identifiée avec certitude, elle semble être liée aux radicaux présents en fin de polymérisation. Malgré la simplicité de la méthode, le catalyseur préparé a montré une efficacité intéressante dans le cadre de la réaction d'hydrogénation de l'alcool allylique. Cependant, la stabilisation des nanoparticules n'est pas optimale et ne résiste pas à des conditions difficiles (une température élevée), telles que celles utilisées dans la réaction de couplage de type Suzuki.

Pour cette réaction, une stabilisation plus forte des nanoparticules est nécessaire, ce qui implique une fonctionnalisation préalable des supports. En nous inspirant de travaux antérieurs, nous avons donc sélectionné quelques groupements chimiques adaptés. Nous avons ensuite réalisé une série de synthèses de supports fonctionnels en variant pour chaque fonctionnalisation un certain nombre de paramètres expérimentaux. Les différents supports synthétisés ont ensuite été testés en catalyse dans une réaction de couplage de Suzuki. Ces supports ont été utilisés sous la forme de bloc macroscopique, pour privilégier la reproductibilité des résultats au détriment de la cinétique. Le meilleur catalyseur obtenu, fonctionnalisé par des groupements éthylènediamines, conduit à un taux de conversion comparable à celui d'un catalyseur commercial communément utilisé, le palladium sur charbon. Afin d'améliorer encore ces résultats, la fonctionnalisation de surface de la particule a été modifiée par l'ajout, avant réduction, d'additifs. Nous avons montré que la présence d'additifs avait un réel effet sur le comportement en catalyse. L'effet le plus marquant a été observé sur les supports porteurs de fonctions amines. L'additif triphénylphosphine est celui

qui a donné les meilleurs résultats. En particulier, lorsqu'il est associé avec des fonctions éthylènediamine, on observe un taux de conversion supérieur à 90% après trois jours, ce qui constitue une activité supérieure à celle du Pd/C. On peut également accélérer la cinétique en broyant ce catalyseur. Le taux de conversion obtenu dans ce cas est alors proche de celui du $Pd(PPh_3)_4$, qui est un catalyseur homogène connu pour sa bonne activité. Les tests de recyclage ont montré que la stabilité de nos supports est à peu prés équivalente à celle du Pd/C, c'est-à-dire qu'ils perdent leur activité après 3 cycles de réaction. Ce phénomène semble pouvoir être attribué à la pollution du support, d'une part à cause du composé halogéné qui s'adsorbe sur le support, et d'autre part à cause d'une contamination par les groupements phosphine. De façon étonnante, le support utilisé sous sa forme broyée s'est révélé être beaucoup moins sensible à ce phénomène. Nous n'avons pas trouvé d'explication à ce comportement.

Nous pouvons également souligner que le mécanisme réactionnel proposé dans la littérature, à savoir que le palladium est relargué en solution lors de l'addition oxydante, puis se rattache aux sites stabilisateurs du support une fois la catalyse effectuée, n'est pas contredit par nos résultats.

Parmi les résultats présentés, le principal point à améliorer concerne le recyclage. Pour résoudre ce problème, la pollution du support doit être réduite. Concernant la pollution par l'halogénure d'alkyle, il semblerait qu'une procédure de lavage adaptée puisse désorber ce composé. Il faudrait pour cela mettre au point une procédure plus longue et plus complète que celle que l'on a utilisé dans ce travail. La pollution par l'additif triphénylphosphine est plus complexe à traiter. En effet, le composé apporte une véritable amélioration de l'efficacité des supports lorsqu'il est présent en quantité adéquate. En trop grande quantité, il produit l'effet inverse. Or, c'est un composé difficile à éliminer par lavage car il peut, soit rester fortement adsorbé sur le support, et diminuer son activité, soit polluer la verrerie utilisé. Une solution possible serait de fixer la fonction phosphine sur le support. Une fois greffé sur le support, ce groupement ne pourrait plus être relargué en solution.

Lors de cette étude, nous avons utilisé le polyHIPE sous la forme d'un bloc de dimension centimétrique. Ce choix a été fait pour des raisons de reproductibilité des expériences. Une fois réduit en poudre, l'activité est, comme l'on pouvait s'y attendre, augmentée, mais le support semble également plus résistant à la pollution. Cette observation nécessite bien sûr une exploitation approfondie, mais pose également la question de la forme optimale du support. La taille du catalyseur doit être diminuée afin d'obtenir une cinétique

plus rapide, tout en gardant une facilité de manipulation et de récupération. Cette forme doit bien entendu être reproductible. Nous avons dans ce sens entrepris la préparation de billes millimétriques de polyHIPE. La méthode utilisée, la polymérisation par sédimentation, semble être prometteuse, mais reste à améliorer. Une autre approche intéressante concerne l'emploi d'un réacteur en continu. Le polyHIPE est réalisé dans une colonne qui deviendra ensuite le réacteur. La réaction s'effectue en forçant le flux des réactifs à passer à travers la colonne.

Le catalyseur doit également être testé sur d'autres substrats, plus complexes, et surtout dont la réaction est plus difficile à catalyser. Un premier exemple a été proposé avec la catalyse d'un composé chloré, le chlorobenzène. Pour compléter l'étude, on pourrait également songer à élargir la gamme de réactions catalysées : autres types de couplages (Heck, Sonogashira), réactions d'oxydation, d'hydrogénation, d'amination, …

A plus long terme, la technique pourrait être élargie à l'emploi d'autres types de nanoparticules, pour avoir accès à d'autres types de réactions de catalyse (zinc par exemple), à d'autres applications (Cobalt pour une application en magnétisme), ou même aux biomatériaux. Il est en effet possible de s'orienter vers la synthèse de biomatériaux en faisant croître de l'hydroxyapatite ou du carbonate de calcium à la surface des supports poreux. Il serait ainsi en principe possible de rendre le support biocompatible et de l'utiliser pour la croissance osseuse. Ceci constitue, à n'en pas douter, une des orientations les plus excitantes de ce type de matériau.

Résumé :

Les nanoparticules supportées sur un support solide permettent de catalyser un grand nombre de réactions. Dans ce travail, nous nous sommes intéressé à la préparation du matériau, puis à son utilisation dans une réaction de catalyse.

Le support utilisé est un polymère poreux insoluble de structure microcellulaire appelé polyHIPE, obtenu par la polymérisation d'une émulsion inverse concentrée. La partie réactive est apportée par la génération *in situ* de nanoparticules de palladium. Nous avons synthétisé une large gamme de matériaux hybrides palladium/polyHIPEs, puis nous les avons caractérisé par diverses techniques comme le MEB, le MET, l'XPS ou la spectroscopie infrarouge. Nous avons contrôlé la taille moyenne et l'état de dispersion des particules grâce au choix des conditions et/ou par une fonctionnalisation adéquate des supports. Nous avons choisi, pour tester l'efficacité en catalyse, de comparer nos supports sur la catalyse d'une réaction de couplage de type Suzuki-Miyaura. Nous avons mis en évidence une forte dépendance de l'activité avec la force de stabilisation des particules, ainsi qu'avec la chimie de surface des nanoparticules. Certains des catalyseurs préparés proposent une bonne activité par rapport aux catalyseurs commerciaux et même, dans un cas, par rapport à un catalyseur homogène.

Deux études préliminaires proposent également des améliorations potentielles du support, pour la manipulation des catalyseurs (préparation sous forme de billes) ou leur utilisation dans des conditions de haute température (carbonisation).

Mots clés : nanoparticules métalliques, catalyse hétérogène, supports insoluble, polyHIPE, émulsion, fonctionnalisation de surface, Réaction de couplage de type Suzuki-Miyaura, polymérisation par sédimentation, carbonisation.

Summary :

Nanoparticles immobilized on a solid support are able to catalyse a wide range of reactions, and they offer advantages in the recycling and manipulation compared to homogeneous catalyst. In the present work, Preparation of such materials is described, and then their use in catalysis is checked.

As support, we have chosen a microcellular polymer, known as polyHIPE, which is synthetised by polymerisation of high internal phase emulsion. As reactive part of the catalyst, we have generated palladium nanoparticles *in-situ* by an impregnation-reduction method. We have synthetised a wide range of Palladium/PolyHIPEs hybrid materials upon differents conditions and characterised them by techniques such as SEM, TEM, XPS and infra-red spectroscopy. We have tried to control particle sizes and dispersion state by a careful choice of the reactions parameters and/or a suitable matrix fonctionnalisation.

To check the efficiency of our supports in catalysis, we have chosen a test reaction which is the Suzuki coupling reactions. We have found a strong dependance of the activity with the particles stabilization strenght, but also with the surface chemistry of the colloïds. Some of our supports offer a good activity, even compared to commercial and soluble catalysts, and also a satisfying reusability and selectivity. Those reactions have been extended to the less reactive non activated aryl chloride.

Key words: metallic nanoparticles, heterogeneous catalysis, insoluble supports, polyHIPE, emulsion, surface functionnalization, Suzuki-Miyaura coupling reaction, sedimentation polymerization, carbonization.