



**HAL**  
open science

# Développement de catalyseurs pour le transfert d'hydrogène : application à des molécules biosourcées

Thierry Gerez

► **To cite this version:**

Thierry Gerez. Développement de catalyseurs pour le transfert d'hydrogène : application à des molécules biosourcées. Catalyse. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10246 . tel-01128282

**HAL Id: tel-01128282**

**<https://theses.hal.science/tel-01128282>**

Submitted on 9 Mar 2015

**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.

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

délivrée par  
**L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD LYON 1**  
ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

pour l'obtention du  
**DIPLÔME DE DOCTORAT**  
SPÉCIALITÉ : CHIMIE  
(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 21 novembre 2014 par  
Thierry GEREZ

**Développement de catalyseurs  
pour le transfert d'hydrogène  
Application à des molécules bio-sourcées**

Directrices de Thèse : Michèle BESSON et Catherine PINEL

**Composition du jury :**

Mme Florence POPOWYCZ	Professeur, INSA Lyon	Présidente
M. Jean-Antoine RODRIGUEZ	Professeur, Université Aix-Marseille	Rapporteur
Mme Karine VIGIER DE OLIVEIRA	Maître de Conférences, Université de Poitiers	Rapporteur
M. Vivien HENRYON	Président d'Activation	Examineur
Mme Michèle BESSON	Directeur de recherches, CNRS	Directrice de thèse
Mme Lorraine CHRIST	Maître de Conférences, Université Lyon 1	Examinatrice
Mme Catherine PINEL	Directeur de recherches, CNRS	Invitée



---

## UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. François-Noël GILLY
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

### COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biolo- giques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCI- GUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadap- tation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Re- cherche en Biologie Humaine	Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

### COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

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



---

## Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, en collaboration avec la société *Activation* basée à Villeurbanne.

J'adresse tout d'abord mes remerciements à Mme Florence POPOWYCZ, Professeur à l'INSA Lyon, M. Jean-Antoine RODRIGUEZ, Professeur à l'Université Aix-Marseille, Mme Karine VIGIER DE OLIVEIRA, Maître de Conférences à l'Université de Poitiers ainsi qu'à Mme Lorraine CHRIST, Maître de Conférences à l'Université Lyon 1, qui ont accepté d'examiner mes travaux.

Cette thèse n'aurait pas pu voir le jour sans le soutien financier d'*Activation* et de l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie. Ce travail s'inscrit dans une Convention Industrielle de Formation par la REcherche (Cifre) sous le numéro 625/2011. Je remercie particulièrement Vivien Henryon, président et co-fondateur d'*Activation*, de m'avoir permis de réaliser ce travail. J'ai apprécié échanger avec lui sur les plans scientifiques ou autres.

Je tiens à remercier mes encadrantes à l'IRCELYON, Michèle BESSON et Catherine PINEL, pour tout ce qu'elles m'ont appris durant ces trois années. Je salue notamment la patience et la compréhension sont elles ont fait preuve.

Je remercie Jean-Michel JOERGER qui a été mon tuteur côté *Activation*, pour les discussions que nous avons eu, scientifiques ou non. Je tiens également à remercier toute l'équipe d'*Activation*, notamment Jérôme MONBRUN, Audrey LAVERNY (à qui j'adresse particulièrement des salutations motardes), Philippine PORTA, Clément LEBLOND, Etienne AIRIAU, Isabelle VASSELIN, Elisabeth GUILLEBAUD, Florence SZYDLO, Sylvain AUBRY et Laura AURAMBAULT, avec qui j'ai surtout partagé des repas de Noël et des formations incendie !

Écrire cette page de remerciements est l'occasion de revenir sur les trois années qui viennent de s'écouler. Cette expérience a été riche d'un point de vue scientifique, économique et humain.

J'ai vécu à l'institut à une époque où existait une équipe nommée *Valorisation des bioressources et Chimie Verte*, qui se réunissait régulièrement lors de séminaires où l'un des membres présentait ses travaux. Ces réunions étaient l'occasion d'un partage de connaissances particulièrement instructifs. Je remercie les chercheurs de cette équipe pour les discussions scientifiques que nous avons pu avoir : Laurent DJAKOVITCH, Pascal FONGARLAND, Nadine ESSAYEM, Lorraine CHRIST, Franck RATABOUL, Alexander SOROKIN. Je remercie particulièrement Alain PERRARD pour ses bons conseils en chimie physique.

Je remercie également les chercheurs d'autres équipes comme Claude DESCORMES notamment pour le matériel prêté, et Jérôme CANIVET qui m'a permis d'utiliser la boîte à gants sous argon (j'adresse un clin d'œil à Fabien CORVAISIER pour ses conseils concernant ce dispositif).

Il est impossible ne pas citer Guillaume AUBERT qui a été présent pour répondre aux problématiques techniques du quotidien. Merci également aux personnels de l'atelier de mécanique, notamment Gilles d'ORAZIO et Frédéric BOURGAIN.

J'ai particulièrement apprécié travailler avec les employés des services scientifiques de l'institut, notamment Noëlle CRISTIN et Pascale MASCUNAN du service d'analyse élémentaire pour

---

leur bonne humeur et leurs bons conseils, ainsi que Françoise BOSSELET et Yoan AYZAC du service de Diffraction des Rayons X pour leur sympathie et l'aide qu'ils m'ont donné lors de la préparation des échantillons et de l'exploitation des résultats.

J'adresse toute ma gratitude et mon respect à Florian SERBINI, mon padawan, stagiaire en DUT qui a réalisé pour moi de nombreux essais lors de ma dernière année de thèse. Sa capacité d'adaptation et sa rapidité d'exécution m'ont impressionné.

J'adresse maintenant des remerciements un peu plus personnels. On peut être amené à passer beaucoup de temps avec ses collègues immédiats. De nombreux étudiants ont été présents plus ou moins temporairement dans le Bureau 213, je pense notamment aux stagiaires (Nadine GRANDJEAN, Véronique FRIMIGACCI, Maëva BERCHU, Sébastien JONET, Alicia WILHELM, Dennis KNOGLER). Je remercie particulièrement Elie DERRIEN et Gabrielle SCALABRINO. Merci pour les discussions que nous avons eu sur des sujets variés. Elie, merci pour tous les paris que tu as perdu, donc pour tous les kinder bueno que j'ai gagné. Nous sommes tous deux de fervents défenseurs des logiciels libres. Gabrielle, merci pour tes raisonnements infailibles permettant de déterminer quelle est la meilleure réponse à donner dans chaque situation.

Je salue Aude-Claire DOISEAU et Elodie BLANCO, nous étions ensemble à chaque fois que nous sommes allé en congrès. Aude-Claire m'a convaincu d'écrire ce manuscrit en  $\LaTeX$ , plutôt qu'avec un traitement de texte plus conventionnel. Ce fut une expérience enrichissante qui permet de se débarrasser des frustrations informatiques habituelles. J'adresse un clin d'œil sympathique aux thésards de l'équipe (aujourd'hui docteurs) de « ma génération » : Louis CORBEL-DEMAILLY, Hicham AIT-RASS, Cédric COLOMBAN, Nelly RAMEAU. Nelly, ce fut un plaisir de partager nos passions communes (photo, moto) que nous devrions continuer à partager dans le futur !

Travailler dans un laboratoire de recherches comme l'IRCELYON est une incitation au voyage. J'ai pu simplement discuter ou même créer des liens avec des personnes venant de nombreux pays : Australie, Brésil, Allemagne, Italie, Espagne, Roumanie, Serbie, Kazaghstan, Viet-Nam, Chine, Japon, Liban, Maroc, Belgique, Vénézuëla. Être en contact avec vous était une expérience très enrichissante d'un point de vue culturel. Je remercie notamment les personnes qui m'ont fait progresser en anglais grâce aux discussions que nous avons pu avoir, scientifiques ou non : Yuting, Lucine, Cindy, Ashraf, Jamal (l'homme qui parlait 3 langues sans aucun accent), mais surtout Linh, Aleksandra et Shiwen (thanks for the quartz reactors!).

I first wanted to make normal acknowledgements for you, Alina, but it sounded not fare. Then I thought that I could just put a "multumesc pentru tot" to summarize, but it sounded not enough. I really appreciated to have the chance of meeting you during my last year of PhD, especially our discussions about some kind of philosophy or anthropology. Tu m'as appris quelques choses en anglais (pas uniquement en anglais d'ailleurs), et c'était un plaisir de te voir progresser en français de ton côté.

Je remercie l'ensemble de la communauté Viet-Namienne pour qui j'éprouve une réelle sympathie (je pense à Thu, Nam, Linh), et je te remercie toi, particulièrement, Ly BAO KHANH, l'une des premières personnes que j'ai vue à mon arrivée au laboratoire, et que j'ai côtoyé pendant un certain temps, pour ton sourire et tes conseils dans tous les domaines. Avec toi, tout prenait un air de poésie.

---

J'adresse un clin d'oeil aux étudiants du groupe « eau » (France, Nam, Yuting, et Cédric) et également à tous ceux qui ont commencé leur thèse après moi (plusieurs Alexandre, Mathilde, David, ...) et plus généralement les membres de l'association des étudiants du laboratoire (ATEC).

Je remercie mon frère et mes parents, ainsi que tous mes amis pour leur soutien, et Émilie.

J'offre un café à toute personne ayant lu ces remerciements et ne s'y trouvant pas, mais qui estime y avoir sa place. Je peux également offrir un café aux personnes qui s'y trouvent si elles le souhaitent.



---

« La connaissance est toujours un phénomène personnel. En d'autres termes, elle ne peut pas être transférée d'une personne à une autre sous forme d'images, de mots, de chiffres, comme si l'on versait de l'eau d'une carafe dans un verre. On ne peut communiquer à l'autre que des informations, des données et des témoignages ; ce n'est pas suffisant pour faire progresser la connaissance de celui qui les reçoit. La connaissance d'un individu ne peut augmenter que s'il fait des expériences. »

— Jean-Marie Gogue



# Sommaire

<b>Liste d'abréviations</b>	<b>1</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>3</b>
<b>1 Étude bibliographique</b>	<b>7</b>
1.1 Introduction	7
1.2 Oxydation catalytique aérobie d'alcools en phase liquide	8
1.2.1 Mécanisme de l'oxydation des alcools sur métaux supportés (Pt, Pd, Ru, Au)	8
1.2.2 Oxydation de molécules bi-fonctionnelles	9
1.2.2.1 Alcools aminés	9
1.2.2.2 Alcools portant une fonction thioéther	12
1.2.2.3 Alcools portant un atome de chlore	12
1.2.2.4 Alcools portant une oléfine	13
1.2.2.5 Alcools portant un groupe tosyloxy	15
1.2.2.6 Alcools portant un groupe nitro	15
1.2.2.7 Conclusions	16
1.2.3 Solvants	16
1.3 Transformations d'alcools en conditions anaérobies	17
1.3.1 Introduction	17
1.3.2 Catalyse homogène	18
1.3.2.1 Déshydrogénation d'alcools avec et sans accepteur d'H	19
1.3.2.2 Isomérisation d'alcools allyliques	21
1.3.3 Réactivité d'alcools en phase gazeuse	23
1.3.3.1 Déshydrogénation d'alcools	23
1.3.3.2 Isomérisation d'alcools allyliques	23
1.3.4 Déshydrogénation d'alcools en phase liquide en catalyse hétérogène	24
1.3.4.1 Alcools alpha-aromatiques	24
1.3.4.2 Alcools aliphatiques secondaires	30
1.3.4.3 Alcools aliphatiques primaires	32
1.3.4.4 Mécanismes proposés	34
1.3.4.5 Conclusion	38

---

1.3.5	Déshydrogénation/isomérisation d'alcools allyliques . . . . .	38
1.3.5.1	En présence de métaux nobles sous atmosphère inerte . . . . .	38
1.3.5.2	En présence de métaux nobles sous hydrogène . . . . .	42
1.3.5.3	En présence de catalyseurs au Cu . . . . .	43
1.3.6	Réactions consécutives . . . . .	44
1.4	Conclusions . . . . .	46
<b>2</b>	<b>Partie expérimentale</b> . . . . .	<b>49</b>
2.1	Techniques physicochimiques de caractérisation des solides . . . . .	49
2.1.1	Analyse élémentaire . . . . .	49
2.1.2	DRX de poudres . . . . .	49
2.1.3	Analyse thermogravimétrique . . . . .	50
2.1.4	Mesure de surface spécifique . . . . .	50
2.1.5	Microscopie électronique en transmission . . . . .	51
2.1.6	Désorption en température programmée . . . . .	51
2.2	Catalyseurs métaux nobles supportés . . . . .	52
2.2.1	Catalyseur Pd/C . . . . .	52
2.2.2	Catalyseurs Pt/C et Ru/C . . . . .	52
2.2.2.1	Préparation du support carbone . . . . .	52
2.2.2.2	Synthèses des catalyseurs . . . . .	52
2.2.3	Synthèses de Pt-Bi/C et Pd-Bi/C . . . . .	53
2.2.4	Synthèse de Pd/MgO . . . . .	53
2.2.4.1	Support . . . . .	53
2.2.4.2	Catalyseur . . . . .	54
2.2.5	Synthèse de Ag/hydrotalcite . . . . .	54
2.2.5.1	Support . . . . .	54
2.2.5.2	Catalyseurs . . . . .	55
2.3	Catalyseurs cuivre supporté . . . . .	55
2.3.1	Catalyseur Cu/C . . . . .	55
2.3.2	Synthèse de Cu/ZnO . . . . .	55
2.3.3	Synthèse de Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	56
2.3.3.1	Support alumine . . . . .	56
2.3.3.2	Synthèse du catalyseur . . . . .	56
2.3.4	Synthèse de Cu/MgO . . . . .	56
2.3.5	Synthèses de Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	57
2.3.5.1	Supports . . . . .	57
2.3.5.2	Synthèses des catalyseurs . . . . .	57
2.3.6	Synthèses de Cu/hydrotalcites . . . . .	59
2.3.6.1	Supports . . . . .	59
2.3.6.2	Catalyseurs . . . . .	59
2.4	Récapitulatif des solides étudiés et nomenclature . . . . .	60

---

---

2.5	Mise en œuvre des réactions catalytiques . . . . .	62
2.5.1	Réactions sous pression . . . . .	62
2.5.1.1	Réacteur Parr . . . . .	62
2.5.1.2	Parallel Slurry Phase Reactor 16 (SPR 16) . . . . .	63
2.5.1.3	Tubes en verre . . . . .	63
2.5.2	Réactions au reflux du solvant à pression atmosphérique . . . . .	64
2.6	Analyse des produits . . . . .	65
2.6.1	Analyse de la phase liquide . . . . .	65
2.6.1.1	Chromatographie en phase gazeuse . . . . .	65
2.6.1.2	Chromatographie en phase liquide . . . . .	65
2.6.1.3	RMN du proton . . . . .	66
2.6.1.4	Suivi réactionnel . . . . .	66
2.6.2	Analyse de la phase gazeuse . . . . .	67
2.7	Synthèse d'authétiques . . . . .	67
2.7.1	Synthèse d'aldéhydes/cétones à partir des alcools correspondants . . . . .	67
2.7.2	Réduction d'alcools allyliques en alcools saturés correspondants . . . . .	68
<b>3</b>	<b>Oxydation aérobie</b> . . . . .	<b>69</b>
3.1	Introduction . . . . .	69
3.2	Caractérisations des catalyseurs d'oxydation . . . . .	70
3.3	Oxydation catalytique d'alcools allyliques . . . . .	70
3.3.1	Oxydation catalytique du géraniol . . . . .	70
3.3.1.1	Nature du solvant . . . . .	70
3.3.1.2	Effet de la température . . . . .	72
3.3.1.3	Étude de différents catalyseurs métalliques supportés . . . . .	73
3.3.1.4	Influence de l'acido-basicité du milieu . . . . .	74
3.3.1.5	Étude de la lixiviation du métal actif des catalyseurs . . . . .	75
3.3.2	Oxydation catalytique de l'alcool-A . . . . .	77
3.3.3	Conclusion sur les alcools allyliques . . . . .	78
3.4	Oxydation catalytique d'alcools aliphatiques aminés . . . . .	79
3.5	Oxydation catalytique d'alcools aliphatiques chlorés . . . . .	80
3.5.1	5-chloro-1-pentanol . . . . .	81
3.5.1.1	Influence du solvant . . . . .	82
3.5.1.2	Influence de l'acido-basicité du milieu . . . . .	83
3.5.1.3	Discussion . . . . .	86
3.5.1.4	Conclusion . . . . .	86
3.5.2	8-chloro-1-octanol . . . . .	87
3.5.3	Conclusion sur les alcools chlorés . . . . .	89
3.6	Conclusions . . . . .	89

---

---

<b>4</b>	<b>Transfert d'hydrogène en présence de métaux nobles supportés</b>	<b>91</b>
4.1	Introduction . . . . .	91
4.2	Évaluation de Pt et Ru supportés en transfert d'H . . . . .	92
4.3	Transfert d'hydrogène en présence de palladium supporté . . . . .	92
4.3.1	Choix de l'accepteur d'H en présence de Pd/C . . . . .	92
4.3.2	Influence du support . . . . .	94
4.3.3	Déshydrogénation du géraniol . . . . .	95
4.3.4	Devenir de l'accepteur d'H alcène linéaire . . . . .	97
4.3.5	Conclusions . . . . .	98
4.4	Déshydrogénation d'alcools allyliques en présence d'argent supporté . . . . .	98
4.5	Conclusions . . . . .	101
<b>5</b>	<b>Caractérisations des catalyseurs au Cu et application au transfert d'H géraniol/styrène</b>	<b>103</b>
5.1	Introduction . . . . .	103
5.2	Cu supporté sur C, ZnO ou Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	104
5.2.1	Caractérisations . . . . .	104
5.2.2	Performances catalytiques . . . . .	104
5.3	Cu/MgO . . . . .	108
5.3.1	Caractérisations des catalyseurs . . . . .	108
5.3.2	Transfert d'hydrogène géraniol/styrène . . . . .	111
5.3.2.1	Conditions standard . . . . .	111
5.3.2.2	Influence de la température et de la nature de l'alcool . . . . .	113
5.3.2.3	Ajout progressif de réactif . . . . .	114
5.3.3	Conclusion sur les catalyseurs Cu/MgO . . . . .	115
5.4	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> et Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	115
5.4.1	Caractérisations des catalyseurs . . . . .	116
5.4.2	Transfert d'hydrogène géraniol/styrène . . . . .	119
5.4.2.1	Influence de la méthode de préparation . . . . .	119
5.4.2.2	Influence de la quantité d'accepteur d'H . . . . .	120
5.4.3	Mécanisme d'isomérisation du géraniol en citronellal . . . . .	122
5.4.4	Évaluation de différents accepteurs d'H . . . . .	124
5.5	Cu/hydrotalcites . . . . .	125
5.5.1	Caractérisations des catalyseurs . . . . .	125
5.5.1.1	Supports . . . . .	125
5.5.1.2	Catalyseurs . . . . .	128
5.5.2	Transfert d'hydrogène géraniol/styrène . . . . .	131
5.5.2.1	Évaluation de différentes hydrotalcites . . . . .	133
5.6	Étude de la lixiviation du cuivre . . . . .	135
5.7	Discussion . . . . .	135
5.8	Conclusion . . . . .	138

---

---

<b>6 Transformations de différents alcools en présence de catalyseurs au cuivre supporté</b>	<b>141</b>
6.1 Introduction . . . . .	141
6.2 Déshydrogénation d'alcools bi-fonctionnels par transfert d'H en présence de Cu/MgO	141
6.3 Isomérisation d'alcools allyliques sur Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub> . . . . .	143
6.3.1 Alcools allyliques secondaires . . . . .	143
6.3.2 Alcools allyliques primaires . . . . .	145
6.3.3 Conclusions . . . . .	146
6.4 Transfert d'hydrogène alcools/accepteur-X . . . . .	146
6.4.1 Optimisation des conditions pour la déshydrogénation du géraniol . . . . .	146
6.4.2 Déshydrogénation d'alcools d'intérêt : alcool-A et alcool-B . . . . .	148
6.5 Conclusions . . . . .	149
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>151</b>
<b>Annexes</b>	<b>157</b>
<b>A Suivi réactionnel en CPG-FID</b>	<b>157</b>
<b>B Réactions d'oxydation aérobie</b>	<b>159</b>
<b>C Mécanisme d'isomérisation d'alcools allyliques en phase gazeuse sur Cu</b>	<b>161</b>
<b>D Synthèses d'authentiques et identifications des produits</b>	<b>165</b>
<b>E Désorption en température programmée de CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub></b>	<b>175</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>183</b>



# Liste d'abréviations et notations

**Ac** : groupement acétyle

**AcPh** : acétophénone

**ads** :  $X_{\text{ads}}$  désigne une espèce X adsorbée

**AHT** : ex-hydrotalcite

**cat.** : catalyseur

**cis** (pour une double liaison  $C=C$ ) : configuration Z

**Cy** : groupement cyclohexyle

**DMAE** : 2-diméthylaminoéthanol

**DMP** : Périodinane de Dess-Martin

**éq** : équivalent

**EtBz** : éthylbenzène

**H<sub>2</sub> ou - H<sub>2</sub>** : les schémas présentés dans cette étude peuvent faire apparaître les notations "H<sub>2</sub>" ou "- H<sub>2</sub>", qui désignent respectivement des réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation, sans faire intervenir formellement la consommation ou la production d'hydrogène gazeux (les espèces H restent adsorbées sur le catalyseur).

**HOTf** : acide trifluorométhanesulfonique

**HT** : hydrotalcite

**ox.** : oxydant

**PCC** : Chlorochromate de pyridinium

**Ph** : groupement phényle

**PTFE** : polytétrafluoroéthylène

**TEMPO** : 2,2,6,6-tétraméthylpipéridine-N-oxyle

**TPAP** : perruthénate de tétrapropylammonium

**trans** (pour une double liaison  $C=C$ ) : configuration E



# Introduction générale

En chimie fine, de nombreuses transformations mettent en jeu l'oxydation d'une fonction alcool. Les produits formés par cette oxydation, comme les composés carbonylés (aldéhydes ou cétones, figure 1), peuvent être directement utilisés pour leurs propriétés physicochimiques, par exemple en parfumerie, ou comme intermédiaires pour la synthèse d'autres molécules plus complexes.

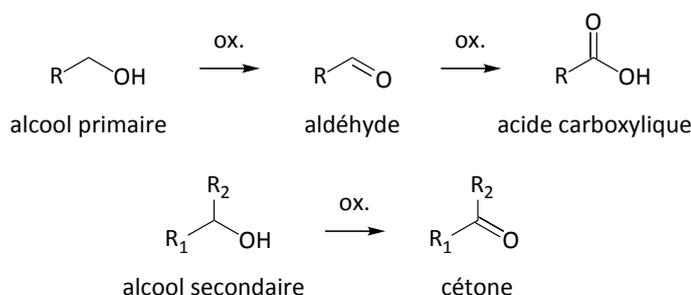


FIGURE 1 – Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde ou acide carboxylique, ou d'un alcool secondaire en cétone.

Historiquement, les oxydants utilisés pour l'oxydation sélective des alcools sont efficaces et variés. Parmi ces réactifs, on peut citer le permanganate de potassium  $\text{KMnO}_4$  ou le trioxyde de chrome  $\text{CrO}_3$  et ses dérivés. Le point commun de ces oxydants est qu'ils doivent être introduits en quantité stœchiométrique, conduisant à la production de sous-produits souvent toxiques qui doivent être traités ce qui entraîne des coûts et des risques supplémentaires. De plus, leur toxicité a rendu ces composés de moins en moins attrayants au fur et à mesure que le besoin de respecter la santé des hommes et de leur environnement a grandi au sein des sociétés modernes. Le remplacement des oxydants classiques par le dioxygène, naturellement présent dans l'air et ne formant pas de sous-produits toxiques, s'inscrit dans la démarche d'une chimie plus « verte » dont le concept a été établi au cours des années 1990. Cependant, l'oxygène a besoin d'être « activé » par l'intermédiaire d'un catalyseur. De nombreux catalyseurs homogènes ou solides, notamment des métaux nobles supportés, ont été développés pour l'oxydation d'alcools en phase liquide. Il s'agit plus particulièrement d'alcools monofonctionnels ou de polyols, mais peu de substrats comportant une autre fonction au sein de la molécule. Aussi, des problèmes de sécurité peuvent apparaître lors de l'utilisation d'oxygène en présence de solvants organiques.

L'oxydation des alcools sur les métaux s'effectue par une déshydrogénation : il y a transfert d'hydrogène entre l'alcool (donneur d'H) et l'oxygène (accepteur d'H qui forme ainsi des molécules

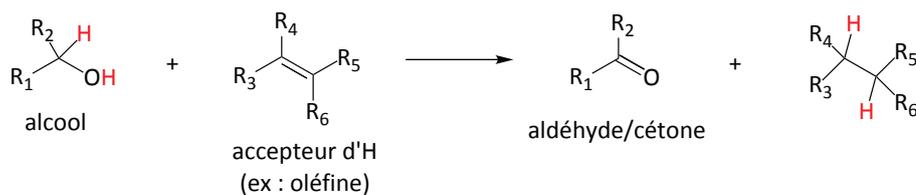


FIGURE 2 – Transfert d'hydrogène intermoléculaire par déshydrogénation d'un alcool et hydrogénation d'un alcène.

d'eau). La déshydrogénation catalytique des alcools peut également être effectuée en l'absence d'oxygène, en utilisant une molécule réductible accepteur d'hydrogène (figure 2). Ceci permet de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation d'oxygène (combustion du solvant, oxydation totale ou dégradation des substrats sensibles).

De plus, la méthode de déshydrogénation de fonction alcool par transfert d'hydrogène peut être utilisée pour réduire une fonction d'intérêt au sein du substrat à l'aide de l'hydrogène généré, aboutissant à une isomérisation du substrat (vue comme un aménagement fonctionnel ou un transfert de degré d'oxydation au sein de la molécule, par exemple figure 3).

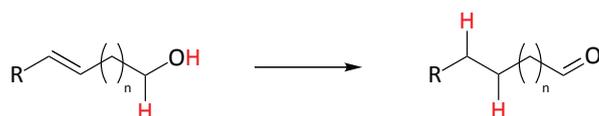


FIGURE 3 – Transfert d'hydrogène intramoléculaire entre fonction alcool et fonction alcène.

Les alcools allyliques possèdent une double fonctionnalité : fonction alcool et double liaison C=C (figure 4). Ce sont des substrats modèles particulièrement intéressants à étudier car les transformations possibles sont soit la déshydrogénation en aldéhyde/cétone allylique, soit l'isomérisation en aldéhyde/cétone saturé, ce qui nécessite le développement de systèmes catalytiques sélectifs pour obtenir le produit voulu. Ce thème de recherches intéresse l'entreprise *Activation* qui est le partenaire industriel de cette étude (contrat CIFRE).

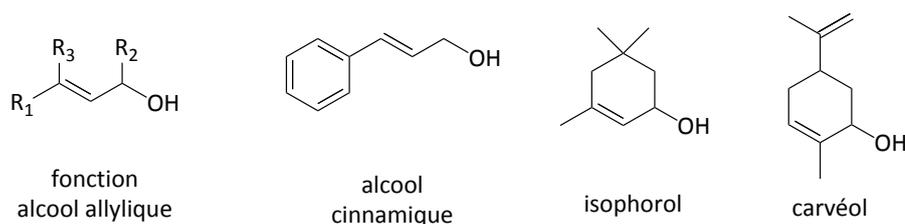


FIGURE 4 – Quelques alcools allyliques.

De nombreux alcools allyliques et leurs dérivés sont présents dans la nature. L'alcool cinnamique se rencontre rarement tel quel, mais est présent sous forme estérifiée dans la résine du styrax (arbuste) et son aldéhyde correspondant (cinnamaldéhyde) est le constituant majoritaire de l'essence de cannelle. L'isophorol est un alcool allylique cyclique dont la cétone correspondante (isophorone) est présente dans les fruits de la canneberge. Le carvéol est un composant de l'huile essentielle de menthe, et la cétone correspondante (carvone) est massivement utilisée en parfumerie.

Le géraniol (figure 5) est le constituant majeur de l'huile de rose, et un constituant des huiles essentielles de géranium, citron et citronnelle. Son isomère *cis* est le nérol, originellement isolé à partir de l'huile essentielle de la fleur du bigaradier (arbre).

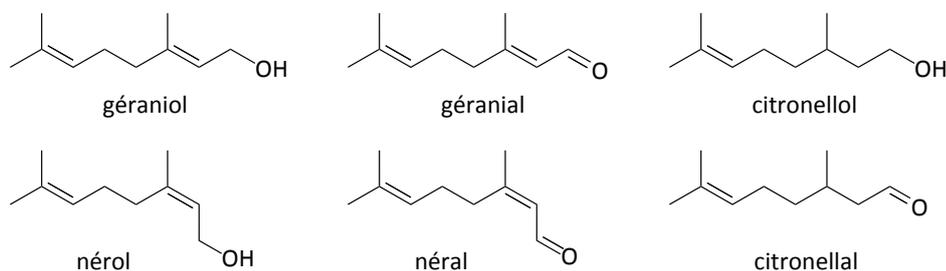


FIGURE 5 – Composés de la famille du géraniol.

Le géraniol ou le nérol peuvent être déshydrogénés en géraniol ou néral (dont le mélange est appelé citral), hydrogénés en citronellol ou isomérisés en citronellal. Le géraniol a été choisi comme substrat modèle lors de cette étude, dans le but d'obtenir sélectivement soit le produit de déshydrogénation, soit le produit d'isomérisation. Puis, les conditions optimisées ont été appliquées à la déshydrogénation de deux alcools allyliques d'intérêt industriel, qui sont notés alcool-A (alcool allylique primaire) et alcool-B (alcool allylique secondaire). La structure de ces alcools n'est pas donnée pour une raison de confidentialité demandée par *Activation*.

Dans le chapitre 1, une étude bibliographique présente le mécanisme de l'oxydation catalytique aérobie des alcools sur les métaux nobles supportés, ainsi que les études portant sur l'application de ces catalyseurs à l'oxydation de molécules poly-fonctionnelles. Ensuite, l'étude bibliographique sera focalisée sur la déshydrogénation d'alcools en conditions anaérobies, principalement en phase liquide et en catalyse hétérogène.

Le chapitre 2 est consacré à la description des méthodes de caractérisation des catalyseurs, aux protocoles de synthèses et à la mise en œuvre des essais catalytiques.

Dans le chapitre 3, l'oxydation aérobie en présence de métaux nobles supportés sur carbone est présentée : oxydation du géraniol et de l'alcool-A en conditions douces (faible température et pression d'air) et oxydation d'alcools portant une autre fonction. Les paramètres étudiés sont la composition du solvant (présence d'eau, d'acide ou de base), la pression d'air et la nature du métal supporté (Pt/C, Pt-Bi/C et Ru/C).

Le chapitre 4 traite de la déshydrogénation d'alcools en conditions anaérobies, en présence de métaux nobles supportés et d'accepteur d'hydrogène (majoritairement en présence de Pd/C) ou non (en présence d'Ag/HT).

Le chapitre 5 présente une série de catalyseurs au cuivre supporté sur différents supports (carbone, alumine, oxyde de magnésium, oxyde de lanthane préparé selon différentes méthodes et différentes hydrotalcites) et leur application à une réaction modèle : le transfert d'hydrogène géraniol/styrène.

Dans le chapitre 6, les meilleurs systèmes de déshydrogénation ou isomérisation d'alcools allyliques sont appliqués à d'autres substrats que le géraniol.



# Chapitre 1

## Étude bibliographique

### 1.1 Introduction

L'oxydation sélective d'un alcool primaire en aldéhyde ou acide carboxylique, ou l'oxydation d'un alcool secondaire en cétone, sont des réactions majeures en chimie fine.

Ces réactions sont souvent encore menées en présence d'oxydants en quantité stœchiométrique. À l'échelle du laboratoire, il s'agit de réactifs à base de chrome (PCC, oxydants de Jones ou de Sarett, réactif de Collins), de DMSO activé (oxydation de Swern), voire d'iode hypervalent (périodinate de Dess-Martin) ou de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ). Au niveau industriel, des systèmes à base de  $\text{NaOCl/TEMPO}$  sont utilisés [1, 2]. Ces oxydants sont efficaces mais toxiques, générateurs de déchets et nécessitent parfois une procédure lourde : préparation des réactifs avant réaction, purification des produits après celle-ci. L'utilisation toujours actuelle de ces réactifs est due à leur efficacité, leur polyvalence (application à une large gamme de substrats) et leur sélectivité (aldéhyde/acide).

L'utilisation d'un oxydant non toxique comme l'oxygène de l'air est une alternative intéressante, nécessitant la présence d'un catalyseur qui peut être un complexe métallique en solution [3] (catalyse homogène) ou un solide (catalyse hétérogène) constitué de complexes immobilisés sur un support ou de nanoparticules métalliques supportées [4]. Le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  est également un oxydant intéressant pour l'oxydation sélective des alcools en présence de catalyseur [5].

L'intérêt de la catalyse hétérogène réside dans la facilité de mise en œuvre des réactions à l'échelle du laboratoire (après réaction, le catalyseur est séparé du milieu réactionnel par filtration ou centrifugation) et pour l'application industrielle (réacteurs continus). La réaction d'oxydation catalytique aérobie des alcools, découverte au cours du XIX<sup>ème</sup> siècle en présence de platine métallique par Davy et Doberiner [6], a connu un réel essor au cours du XX<sup>ème</sup> siècle. De nombreuses revues et des chapitres d'ouvrages ont été publiés dans ce domaine ces vingt dernières années [5, 7–16]. La déshydrogénation d'alcools mono-fonctionnels modèles (1-phényléthanol, alcool benzylique, 1-octanol) est souvent rapportée. Il est également intéressant d'étudier la compatibilité des catalyseurs hétérogènes avec des substrats poly-fonctionnels (présence d'une autre fonction que la fonction alcool au sein de la molécule), permettant de valider ces systèmes

catalytiques pour une application en chimie fine.

L'utilisation d'oxygène gazeux est une approche intéressante du point de vue de l'économie d'atomes, mais des problèmes de sécurité peuvent se poser en présence de solvants organiques inflammables. Ces problèmes ne se posent pas en milieux aqueux et il est intéressant de savoir quels sont les risques en présence de mélanges solvants organiques/eau (par exemple en évaluant le point éclair de ces mélanges).

L'oxydation catalytique des alcools en composés carbonylés consiste généralement en une déshydrogénation. Cette déshydrogénation peut être réalisée en conditions anaérobies en présence ou non de molécules organiques sacrificielles accepteur d'hydrogène [5, 17–21]. Cette approche est intéressante car elle ne pose pas de problème de sécurité en présence de solvants organiques. De plus, elle offre des perspectives optimales d'économie d'atomes si l'hydrogène libéré est utilisé pour réduire une molécule d'intérêt.

Le mécanisme de l'oxydation catalytique aérobie des alcools sur les métaux nobles supportés sera présenté, ainsi que les études portant sur l'application de ces catalyseurs à l'oxydation de molécules poly-fonctionnelles. L'évaluation des points éclair de mélanges solvants organiques/eau sera également présentée. Ensuite, l'étude bibliographique sera focalisée sur la déshydrogénation d'alcools en conditions anaérobies, principalement en phase liquide et en catalyse hétérogène.

## 1.2 Oxydation catalytique aérobie d'alcools en phase liquide

Nous ferons le point sur la compatibilité d'une autre fonction présente au sein de la molécule dans les conditions de l'oxydation catalytique aérobie, afin de pouvoir envisager l'utilisation de ces systèmes en synthèse organique, car ce domaine fait souvent intervenir des substrats poly-fonctionnels. L'utilisation d'un solvant non toxique et limitant les risques (inflammabilité en présence d'oxygène) sera également l'objet d'une étude. Ces thèmes seront abordés après la présentation du mécanisme d'oxydation des alcools sur les métaux du groupe du platine, qui constituent la famille de catalyseurs la plus représentée dans la bibliographie.

### 1.2.1 Mécanisme de l'oxydation des alcools sur métaux supportés (Pt, Pd, Ru, Au)

L'oxydation des alcools par l'oxygène moléculaire a lieu à la surface des métaux du groupe du platine selon un mécanisme de déshydrogénation oxydante qui est généralement accepté [9, 16].

L'alcool primaire ou secondaire **1** s'adsorbe de manière dissociative pour donner un alkoxyde **2** et un atome d'hydrogène adsorbés (figure 1.1). Ensuite, une  $\beta$ -élimination de H permet de former l'aldéhyde/cétone **3**. Les deux atomes d'hydrogène, toujours adsorbés à la surface du métal, réagissent ensuite avec l'oxygène adsorbé dissociativement pour former une molécule d'eau et libérer les sites actifs (figure 1.1).

Le mécanisme d'oxydation d'un aldéhyde **4** en acide carboxylique **6** passe également par une déshydrogénation, après hydratation de l'aldéhyde en diol géminale  $\text{RCH}(\text{OH})_2$  **5** (figure 1.2).

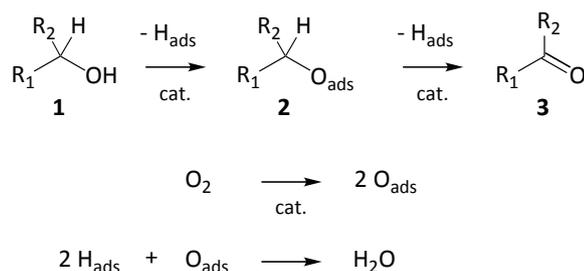


FIGURE 1.1 – Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde (si  $\text{R}_1$  ou  $\text{R}_2 = \text{H}$ ) ou d'un alcool secondaire en cétone (si  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2 \neq \text{H}$ ) sur un métal noble.

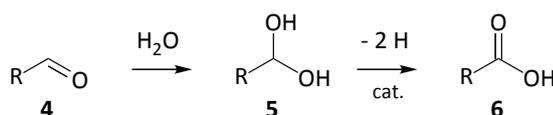


FIGURE 1.2 – Oxydation d'un aldéhyde en acide carboxylique sur un métal noble.

Durant ces réactions d'oxydation, une forte désactivation du catalyseur est souvent rapportée, qui peut avoir différentes origines : oxydation du métal, blocage des sites actifs par des composés fortement adsorbés (par exemple le CO formé par décarbonylation des aldéhydes [22]), lixiviation du métal [8] ou frittage des particules métalliques [14].

La réaction est souvent effectuée en milieu aqueux basique pour neutraliser les acides formés évitant ainsi leur forte adsorption sur la surface du métal. Le support est généralement choisi pour avoir une grande surface spécifique (charbon actif, alumine) ce qui permet une bonne dispersion de la phase métallique. Un second métal non-noble peut être ajouté comme promoteur [7, 8] (par exemple Bi, Te ou Pb), permettant notamment d'éviter une sur-oxydation du métal noble. Des catalyseurs bi-métalliques à base de deux métaux nobles sont également rapportés, par exemple Pd-Au supporté [16].

Les systèmes placés dans des conditions où le transport d'oxygène est limitant permettent de réduire les risques de désactivation par oxydation du métal. Un rôle important de l'oxygène est également d'oxyder les sous-produits fortement adsorbés à la surface du métal [23], comme par exemple le CO issu de la décarbonylation des aldéhydes.

## 1.2.2 Oxydation de molécules bi-fonctionnelles

L'oxydation sélective de la fonction alcool en aldéhyde ou en acide carboxylique de composés poly-fonctionnels ne doit pas affecter les autres fonctions de la molécule. Cette partie de l'étude bibliographique a pour but d'inventorier les données de cette thématique en catalyse hétérogène en se concentrant sur l'utilisation d' $\text{O}_2$  comme oxydant. Elle traite plus en détails des études portant sur les fonctions les plus courantes : amine, thioéther, chlorure, oléfine, tosyloxy, nitro.

### 1.2.2.1 Alcools aminés

L'oxydation des aminoalcools (figure 1.3) pose un problème de chimiosélectivité. En effet, si la déshydrogénation oxydante d'un alcool primaire en aldéhyde en présence de métaux nobles

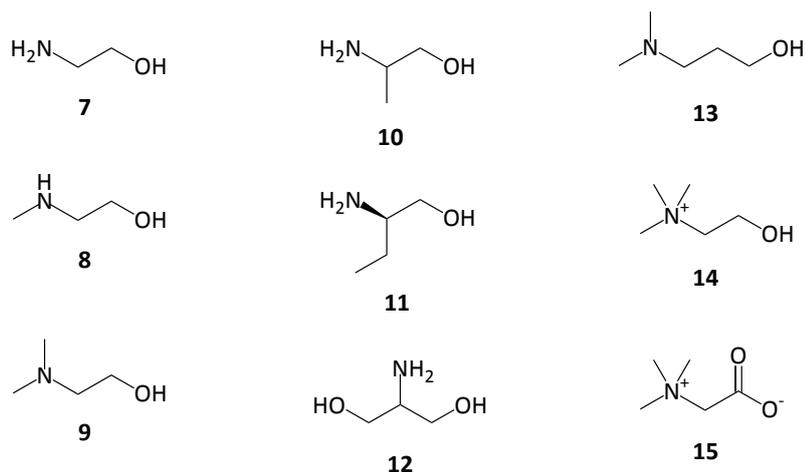
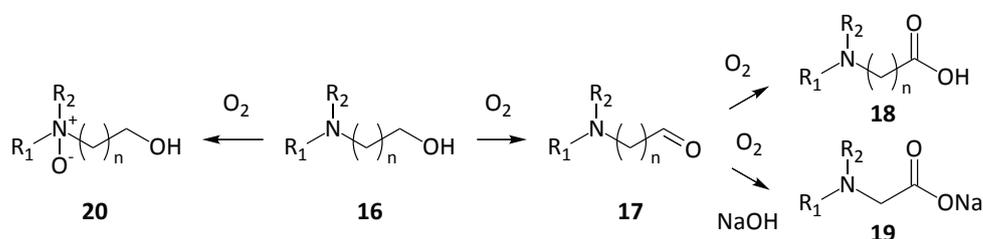


FIGURE 1.3 – Substrats aminés cités.

est possible, il en va de même pour la déshydrogénation d'une amine primaire ou secondaire en imine ou en nitrile [24, 25]. À l'instar des alcools tertiaires, les amines tertiaires ne peuvent pas subir de déshydrogénation, mais elles peuvent tout de même être oxydées en N-oxyde [26]. Aussi, la présence d'une fonction amine pourrait induire une lixiviation du métal par complexation ou une désactivation du catalyseur par forte adsorption du substrat sur la surface du solide.

Le tableau 1.1 montre quelques exemples d'oxydation catalytique aérobie d'alcools aminés en aldéhydes, acides carboxyliques/carboxylates ou N-oxydes.

 TABLEAU 1.1 – Oxydation catalytique aérobie d'alcools aminés **16**.


Ref.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	catalyseur (n <sub>16</sub> /n <sub>métal</sub> )	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)				TOF (h <sup>-1</sup> )	
								17	18	19	20		
1	[27]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	<b>Ru1</b> (10)	85	8	- <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>	-	-	-	1
2	[24]	H	H	1	<b>Au1</b> (500)	40	2	71	-	-	88	-	178
3	[24]	CH <sub>3</sub>	H	1	<b>Au1</b> (500)	40	2	90	-	-	78	-	225
4	[24]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	1	<b>Au1</b> (500)	40	2	100	-	-	>95	-	250
5	[26]	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	<b>Au2</b> (1000)	90	24	100	-	-	-	100 <sup>b</sup>	42

Catalyseurs et conditions :

**Ru1** = KRuO<sub>4</sub>/polymère, C<sub>16</sub> = 0,1 mol/L, toluène (2 mL), O<sub>2</sub> (atm). **Au1** = 1,5%Au/TiO<sub>2</sub>, C<sub>16</sub> = 0,3 mol/L, C<sub>NaOH</sub> = 1,2 mol/L, eau (10 mL), O<sub>2</sub> (3 atm). **Au2** = 1%Au/C, C<sub>16</sub> = 0,4 mol/L, eau (10 mL), O<sub>2</sub> (2 atm).

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

<sup>b</sup> N-oxyde libre + forme hydratée.

Dans une étude sur l'oxydation par le dioxygène, d'alcools primaires portant une fonc-

tion amine en aldéhydes correspondants en présence d'un catalyseur à base de perruthénate de potassium supporté sur un polymère, l'oxydation du 3-diméthylamino-1-propanol **13** en 3-diméthylaminopropanal a été réalisée avec un rendement supérieur à 95 % (entrée 1, tableau 1.1) [27]. La sélectivité en aldéhyde par rapport à la formation d'acide peut être due à l'utilisation d'un solvant organique (absence d'eau, ou trop peu pour hydrater l'aldéhyde en diol géminé qui est l'intermédiaire pour obtenir l'acide carboxylique).

L'oxydation du (R)-2-aminobutanol **11** en acide (R)-2-aminobutyrique à l'aide d'un catalyseur Pt/C en présence de dioxygène, en protégeant préalablement l'amine primaire sous forme de (phenylsulfonyl)amide, s'effectue avec un rendement global de 74 % [28]. Dans une comparaison de différents catalyseurs métalliques supportés sur charbon pour l'oxydation du 2-aminopropan-1-ol **10** en alanine (acide aminé) sans protection de l'amine primaire dans l'eau à 70 °C sous 3 atm d'O<sub>2</sub> (0,4 mol/L,  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 1000$ ), des catalyseurs 5%Pd/C et 5%Pt/C sont inactifs pour cette transformation alors qu'un catalyseur 1%Au/C permet d'obtenir 22 % de conversion en 2 h (65 % de conversion en présence d'un équivalent de NaOH) [29]. La fonction amine primaire n'est pas déshydrogénée.

L'oxydation d'aminoalcools en aminoacides par l'air a été réalisée en présence de catalyseurs à base d'or supporté sur différents supports : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (le support le plus polyvalent est TiO<sub>2</sub>) [24]. Les auteurs ne sont pas parvenus à éviter totalement la déshydrogénation de la fonction amine pour les alcools portant une amine primaire (éthanolamine **7**) ou secondaire (N-méthyléthanolamine **8**) : sélectivités en acides aminés de 78-88 % (entrées 2-3, tableau 1.1). Pour l'oxydation de la N,N-diméthyléthanolamine **9** contenant une amine tertiaire qui ne peut pas être déshydrogénée, la sélectivité en acide aminé dépend fortement du pH : elle est très élevée en présence de 1 ou 4 éq de soude (> 95 %, entrée 4, tableau 1.1), alors qu'en l'absence de base inorganique (pH<sub>initial</sub> = 10,5 dû à la basicité du substrat) ou à pH contrôlé à une valeur de 11, la sélectivité en acide aminé est plus faible et l'apparition de produits d'oxydation de la fonction amine est observée (N-oxyde **20**, 21 %). La même équipe de recherche a obtenu quantitativement le 3-diméthyl(N-oxyde)propanol **20** à partir du 3-diméthylamino-1-propanol **13** en présence de Au/C en l'absence de soude [26] (entrée 5, tableau 1.1).

Plusieurs brevets japonais concernent l'oxydation aérobie d'aminoalcools en aminoacides. La préparation de sérine à partir du sérinol **12** a été réalisée à l'aide d'un catalyseur Pt/C, dans l'eau sous bullage d'air à 70 °C avec un rendement modéré (38 % en 5 h) [30]. La préparation d'acides carboxyliques aminés (ou leurs sels) est réalisée par oxydation d'aminoalcools à l'aide d'oxygène moléculaire en présence d'un catalyseur à l'or supporté sur des oxydes métalliques (de Co, Zr et Zn) [31]. Typiquement, le composé **9** en solution aqueuse en présence de NaOH et d'un catalyseur Au/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sous flux de dioxygène à 30 °C pendant 10 h donne le sel de sodium de la N,N-diméthylglycine avec un rendement de 92 %. Il est de 79 % en présence d'un catalyseur Au/C.

La préparation de bêtaïnes (composés zwitterioniques portant une fonction carboxylate et une fonction ammonium) à partir d'alcools comportant un groupement ammonium quaternaire a été réalisée en solution alcaline à température modérée (inférieure à 70 °C). Par exemple, la choline **14** est quantitativement oxydée en bêtaïne **15** en 24 min à 35 °C en présence de Pt-Bi/C

( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 408$ ) et de NaOH (0,5 éq) sous  $O_2$  (1 bar) [32].

### 1.2.2.2 Alcools portant une fonction thioéther

Les thiols R-SH doivent pouvoir subir une déshydrogénation de la même façon que les alcools, formant ainsi des thioaldéhydes ou des thiocétones. Les thioéthers ne peuvent pas subir de déshydrogénation, mais la présence de l'atome de soufre peut néanmoins causer une désactivation du catalyseur par forte adsorption. La bibliographie concernant l'oxydation aérobie d'alcools soufrés est limitée à des molécules portant un groupe thiophène ou thioéther en tant que substituant d'un cycle aromatique, comme sur l'alcool para-méthylthiobenzyle qui a été oxydé en aldéhyde à 90 °C dans le toluène sous bullage d'oxygène en présence d'un complexe de cuivre avec un rendement isolé de 92 % [33]. À notre connaissance, il n'y a pas de travaux en catalyse hétérogène.

### 1.2.2.3 Alcools portant un atome de chlore

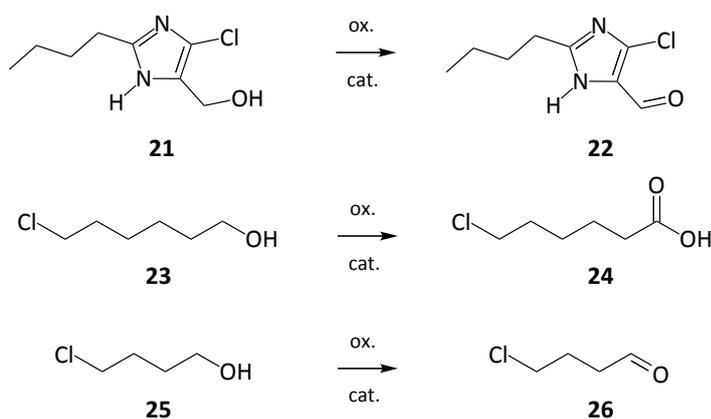


FIGURE 1.4 – Substrats chlorés cités.

La bibliographie présente quelques études ponctuelles d'oxydation aérobie d'alcools comportant un cycle aromatique halogénosubstitué mais pas d'alcools aliphatiques halogénés [34, 35]. Par exemple l'oxydation sélective du 2-n-butyl-4-chloro-5-hydroxyméthylimidazole **21** en aldéhyde correspondant **22** (figure 1.4) en présence d'air et de Pt-Bi/C est réalisée avec un rendement de 88 % [36].

D'autres oxydants sont utilisés pour transformer les alcools aliphatiques chlorés (figure 1.4). En présence d'acide 2-iodobenzènesulfonique utilisé comme catalyseur, il est possible de transformer le 6-chlorohexanol **23** en acide 6-chlorohexanoïque **24** en présence d'oxone comme oxydant [37]. Un rendement de 78 % est annoncé pour l'oxydation du 4-chlorobutanol **25** en 4-chlorobutyraldéhyde **26** par  $H_2O_2$  en utilisant  $FeCl_3$  comme catalyseur [38].

De manière générale, l'atome de chlore est susceptible d'être substitué en présence d'un nucléophile (par exemple un groupement chargé négativement). Dans une revue portant sur l'oxydation catalytique des alcools [8], il est brièvement rapporté que les alcools bi-fonctionnels halogénés sont susceptibles de subir une déhalogénéation, spécialement en présence d'une base

forte par substitution nucléophile de la fonction  $-Cl$ .

#### 1.2.2.4 Alcools portant une oléfine

Une double liaison  $C=C$  peut être oxydée (par exemple formation d'époxyde ou rupture oxydante, à cause de dioxygène présent dans le milieu), hydrogénée ou isomérisée car la surface métallique du catalyseur peut comporter des espèces  $M-H$  ( $M = \text{métal}$ ) issues de la déshydrogénation d'une fonction alcool. Nous distinguons les cas où la double liaison  $C=C$  se situe en position isolée comme sur le 9-décèn-1-ol **27**, ou en position allylique comme sur l'alcool cinnamique **28** ou le géraniol **29** (figure 1.5).

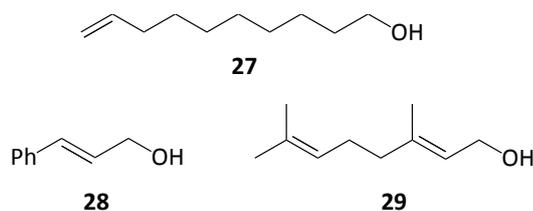


FIGURE 1.5 – 9-décèn-1-ol **27**, alcool cinnamique **28** et géraniol **29**.

**Alcools portant une double liaison isolée** L'oxydation du 9-décèn-1-ol **27** en acide 9-décénoïque par l'air en milieux aqueux (mélanges dioxane/eau) a été menée au laboratoire à l'aide de catalyseurs au palladium ou platine supportés (sur charbon ou alumine), promus ou non par du bismuth [39]. Cet alcool est quantitativement transformé en acide correspondant en 4 h en présence de  $Pt-Bi/C$  à  $50\text{ }^{\circ}C$  sous flux d'air. L'oxydation du 9-décèn-1-ol ou du 1-décanol (alcool saturé correspondant) a été réalisée dans les mêmes conditions en présence de  $Pt/C$ . L'oxydation du 1-décanol est plus rapide (90 % de conversion du 1-décanol en 6 h contre 5 % de conversion du 9-décèn-1-ol), montrant que la présence de la double liaison  $C=C$  du 9-décèn-1-ol a un effet poison : il y a probablement une forte adsorption de la double liaison  $C=C$  qui défavorise l'adsorption et la déshydrogénation de la fonction alcool. De manière intéressante, la double liaison  $C=C$  terminale n'est pas hydrogénée par les atomes d'hydrogène issus de la déshydrogénation de la fonction alcool.

**Alcools allyliques** L'alcool cinnamique **28** et le géraniol **29** portent une double liaison  $C=C$  en position allylique (de configuration *trans*) qui facilite l'oxydation sélective en aldéhyde sans poursuivre jusqu'à l'acide : l'hydratation de l'aldéhyde en diol géminale, qui est un intermédiaire de l'oxydation des aldéhydes en acides (voir partie 1.2.1), est défavorisée dans le cas d'un aldéhyde allylique **31** par rapport à un aldéhyde aliphatique **32**, à cause de la conjugaison des liaisons  $C=C$  et  $C=O$  [40]. Ainsi, Mallat et Baiker [10] mentionnent que des rendements élevés peuvent être obtenus avec des vitesses de réaction raisonnables pour l'oxydation du géraniol en géraniol en présence de métaux supportés (TOF d'environ  $10\text{ h}^{-1}$  en présence de  $Pt-Bi/Al_2O_3$  ou  $Ru/Al_2O_3$  dans le toluène à  $60-80\text{ }^{\circ}C$ ) avec une isomérisation *cis/trans* faible de la double liaison  $C=C$  allylique (inférieure à 5 %).

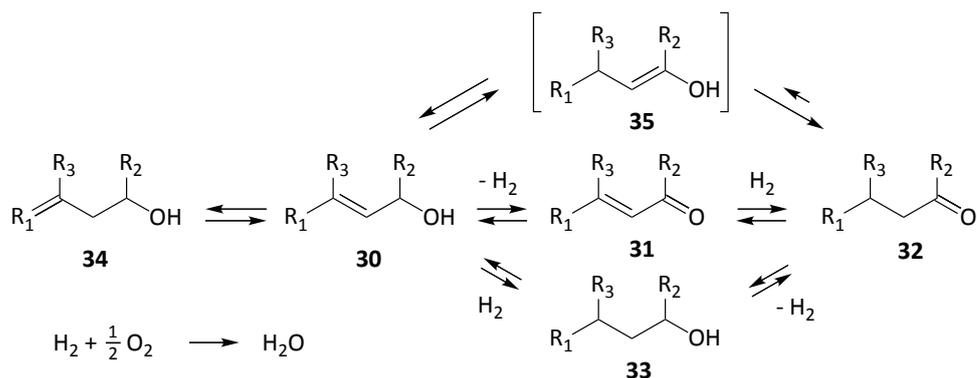


FIGURE 1.6 – Oxydation catalytique aérobie d'un alcool allylique et réactions parallèles généralement observées.

L'oxydation aérobie d'alcools allyliques en présence de différents catalyseurs à base d'or ou de palladium supporté est présentée dans le tableau 1.2. Un alcool allylique (figure 1.6, composé **30**) peut être déshydrogéné en aldéhyde/cétone allylique **31**, hydrogéné en alcool saturé **33**, isomérisé en composé **34** ou en énol **35**, qui s'isomérisent rapidement en aldéhyde/cétone **32**.

En présence d'oxygène et de nanoparticules AuPd<sub>3</sub> stabilisées par un polymère (PVP) en solution aqueuse alcaline [41], le 2-butèn-1-ol **30** ( $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ) n'est pas sélectivement oxydé en 2-buténal **31**. La sélectivité en **31** est seulement de 34 % à 13 % de conversion à cause de l'hydrogénation et de l'isomérisation de la double liaison C=C : 26 % de sélectivité en produit d'hydrogénation **33** et 40 % de sélectivité en produit d'isomérisation **34** (entrée 1 tableau 1.2). Ces sous-produits se forment surtout dans les premiers instants de la réaction car 78 % de sélectivité en 2-buténal **31** sont obtenus à 39 % de conversion (entrée 2, tableau 1.2).

À partir du 2-octèn-1-ol **30** ( $R_1 = C_5H_{11}$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ) en présence de catalyseurs Au, Pd, ou Au-Pd supportés sur charbon, la sélectivité en produit de déshydrogénation **31** vaut environ 25 % dans chaque cas mais on note une différence de distribution des autres produits [42] (entrées 3-5, tableau 1.2). La formation de **34** par isomérisation de la double liaison C=C est favorisée en présence de Au/C par rapports aux catalyseurs Pd/C et Au-Pd/C (54 % contre 38–43 % de sélectivité, entrée 3 contre entrées 4-5, tableau 1.2). Le produit d'isomérisation **32** (octanal) est préférentiellement formé en présence de Pd/C et Au-Pd/C : 25–30 % de sélectivité, contre 15 % en présence de Au/C.

De la même manière, la réactivité du 1-octèn-3-ol **30** ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = C_5H_{11}$ ,  $R_3 = H$ ) a été évaluée en présence de catalyseurs Au, Pd, ou Au-Pd supportés sur cérine ou hydroxyapatite [43] (entrées 6-8, tableau 1.2). Cet alcool allylique secondaire est sélectivement déshydrogéné en cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée **31** en présence d'Au supporté (90 % de sélectivité à conversion totale), alors qu'en présence de Pd ou Au-Pd la sélectivité en **31** est de seulement de 26-49 % à cause de l'isomérisation en **32** (49–73 % de sélectivité).

Une série d'alcools allyliques secondaires et primaires a été comparée en présence de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [44] (entrées 9-14, tableau 1.2). Les alcools allyliques secondaires à chaîne courte sont sélectivement déshydrogénés en cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées **31**. Par contre, la sélectivité en **31** n'est que d'environ 60 % pour les alcools allyliques primaires. Les auteurs ne donnent pas plus de détails

TABLEAU 1.2 – Oxydation catalytique aérobie d'alcools allyliques **30**.

Ref.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	catalyseur	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)				TOF (h <sup>-1</sup> )
								<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	
1	[41]	CH <sub>3</sub>	H	H	60	1	13	34	-	26	40	65
2							8	39	78	-	9	13
3				<b>Au/C</b>		-	50	26	15	-	54	-
4	[42]	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	60	-	90	26	25	-	43	-
5												
6				<b>Au/CeO<sub>2</sub></b>		-	>99	90	0	-	-	-
7	[43]	H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	120	-	>99	26	73	-	-	-
8												
9		H	CH <sub>3</sub>	H		0,5	82	98	-	-	-	3962
10		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H		1	57	97	-	-	-	1377
11	[44]	CH <sub>3</sub>	H	H	90	1	61	55	-	-	-	1474
12												
13		Ph	H	H		3	100	66 <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	22 <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	805
14		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	H	CH <sub>3</sub>		3	13	62	-	-	-	52

Catalyseurs et conditions :

**AuPd<sub>3</sub>** = nanoparticules AuPd<sub>3</sub> ( $n_{30}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 500$ ) stabilis\u00e9es par un polym\u00e8re (PVP), C<sub>30</sub> = 0,8 mol/L, C<sub>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></sub> = 0,1 mol/L, eau (7,5 mL), O<sub>2</sub> (1 atm). **Au/C**, **Au<sub>6</sub>Pd<sub>4</sub>/C** et **Pd/C** = 1%M\u00e9tal/C ( $n_{30}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 500$ ), C<sub>30</sub> = 0,3 mol/L, eau (10 mL), O<sub>2</sub> (1,5 atm). **Au/CeO<sub>2</sub>**, **Au-Pd/CeO<sub>2</sub>** et **Pd/(OH)apatite** = catalyseur ( $n_{30}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 10000$ ), sans solvant, O<sub>2</sub> (atm). **Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** = 0,74%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> m\u00e9soporeuse ( $n_{30}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 2416$ ), C<sub>30</sub> = 0,84 mol/L, tolu\u00e8ne (10 mL), O<sub>2</sub> (3 mL/min).

<sup>a</sup> 12 % de s\u00e9lectivit\u00e9 en produits de d\u00e9composition.

sur les autres produits form\u00e9s, sauf dans le cas de l'alcool cinnamique **28** o\u00f9 le produit d'hydrog\u00e9nation **33** et des produits de d\u00e9composition sont form\u00e9s avec 22 % et 12 % de s\u00e9lectivit\u00e9 respectivement (entr\u00e9e 12, tableau 1.2).

### 1.2.2.5 Alcools portant un groupe tosyle

Le groupement tosyle, ou paratolu\u00e8nesulfonyle, peut servir de groupe protecteur d'une fonction alcool par r\u00e9action avec le chlorure de tosyle. Sur une mol\u00e9cule portant plusieurs fonctions alcool, il est envisageable de prot\u00e9ger une des fonctions pour ensuite oxyder s\u00e9lectivement les autres. Pour ces raisons, il est utile de valider l'application des catalyseurs d'oxydation a\u00e9robie en pr\u00e9sence de tels substrats. Pourtant, \u00e0 notre connaissance, il n'y a pas de r\u00e9f\u00e9rence dans ce domaine : l'oxydation de la fonction alcool de substrats portant un groupe tosyle est d\u00e9crite uniquement en pr\u00e9sence d'oxydants st\u00e9chiom\u00e9triques, en utilisant par exemple le p\u00e9riodine de Dess-Martin [45] ou par oxydation de Swern [46].

### 1.2.2.6 Alcools portant un groupe nitro

Sur un substrat aliphatique portant une fonction alcool et un groupe nitro, on pourrait s'attendre \u00e0 voir une r\u00e9duction du groupe nitro lors de l'oxydation de la fonction alcool \u00e0 l'aide de

catalyseurs métaux nobles supportés, par transfert d'hydrogène au sein de la molécule, comme cela a été décrit dans les parties précédentes pour les alcools portant une oléfine. À notre connaissance, de tels cas ne sont pas rapportés dans la bibliographie, où en général le groupe nitro est présent en tant que substituant d'un groupement aromatique, comme par exemple sur l'alcool para-nitrobenzylique [47].

### 1.2.2.7 Conclusions

L'oxydation aérobie des alcools est décrite en présence de métaux nobles supportés (Pt, Pd, Au) pour des substrats portant une autre fonction sur la molécule. Les études concernent surtout l'oxydation d'alcools aminés en acides aminés (réalisée avec succès en présence d'or supporté) et d'alcools allyliques en aldéhydes  $\alpha,\beta$ -insaturés (le platine se montre sélectif, mais l'utilisation de palladium ou d'or conduit à la formation de sous-produits par réactions de transfert d'hydrogène). Il y a un manque d'études concernant la présence d'autres fonctions (thioéther, halogène, tosyle, nitro) sur des alcools aliphatiques.

### 1.2.3 Solvants

L'oxydation aérobie d'alcools sur les métaux nobles s'est révélée très efficace en chimie des sucres dans l'eau. Pour les alcools insolubles dans l'eau, des solvants organiques ont été proposés. Il peut se poser alors des problèmes de sécurité liés à l'utilisation de solvants inflammables sous oxygène comme le rapportent par exemple Alfonsi et al. [1]. Ces auteurs ont conclu que seule l'eau peut être utilisée comme solvant inoffensif en présence d'oxygène, mais l'utilisation exclusive d'eau peut influencer la sélectivité aldéhyde/acide lors de l'oxydation d'une fonction alcool primaire. De plus, les substrats apolaires y sont insolubles.

Le tableau 1.3 rassemble quelques propriétés du dioxane et du t-BuOH, solvants utilisés en oxydation aérobie des alcools [48]. Leur point éclair bas (11-12 °C) paraît incompatible avec leur utilisation en présence d'oxygène. Ces solvants sont souvent utilisés en mélange avec l'eau car celle-ci a un effet promoteur sur la réaction [48]. Il est donc intéressant de connaître l'évolution du point éclair d'un mélange solvant organique/eau.

TABLEAU 1.3 – Propriétés de quelques solvants. Source : refs [49, 50].

nom	formule	M (g/mol)	$T_{fus}$ (°C)	$T_{éb}$ (°C)	point éclair (°C)	toxicité	affinité avec H <sub>2</sub> O
dioxane	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	88,1	11,8	101,5	12	cancérogène	miscible
t-BuOH	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O	74,1	25,7	82,4	11	-	miscible

Culver [51] a mesuré expérimentalement les points éclair de plusieurs mélanges solvants oxygénés/eau, y compris le tert-butanol, à l'aide d'un instrument Setaflash (méthode coupelle fermée, norme Tag). L'étude des mélanges binaires a été réalisée entre 80 et 95 % d'eau. Par ailleurs, Gérin [52] a indiqué qu'il est difficile de prédire le point éclair de mélanges de solvants, mais que quelques logiciels existent pour leur évaluation. L'un d'entre eux, *Co-solv-it!*, développé

en 1997 par Michael P. Law. permet de calculer certaines propriétés de mélanges de solvants. Il contient en fait un certain nombre de logiciels indépendants, dont *Co-Flash* qui permet le calcul de points éclair de mélanges de solvants, à partir de la masse moléculaire, la température d'ébullition, le volume molaire et les paramètres de solubilité de Hansen (ces derniers sont disponibles dans des tables [53]).

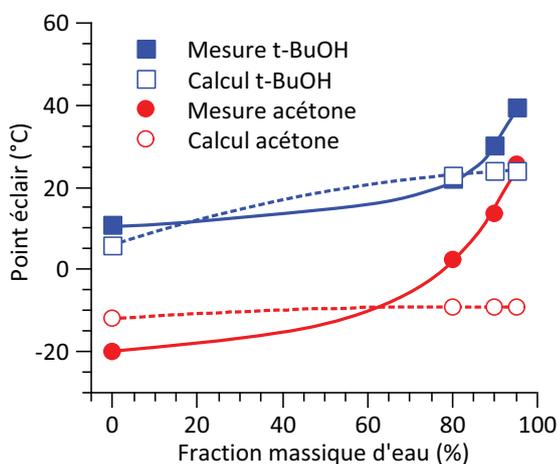


FIGURE 1.7 – Évolution du point éclair de mélanges solvant/eau pour l'acétone et le t-BuOH. Mesures : ref. [51]. Calculs : logiciel *Co-Flash*.

Les valeurs mesurées et calculées pour les mélanges acétone/eau et t-BuOH/eau ont été reportées sur un graphique (figure 1.7). Les données expérimentales montrent que l'influence de la composition du mélange solvant/eau sur le point éclair est significative lorsqu'il y a de grandes quantités d'eau dans le système ( $> 80\%$ ). Les valeurs calculées par le logiciel ne sont pas en adéquation avec le comportement réel des mélanges solvants/eau (figure 1.7). Ceci est probablement dû à la méthode de calcul empirique du logiciel. Il est tout de même possible de conclure sur le caractère inflammable des mélanges de solvants organiques/eau en se basant sur les données expérimentales pour l'acétone et le t-BuOH. Par exemple pour le t-BuOH, utilisé au laboratoire, le point éclair du mélange contenant  $80\%$  d'eau est de  $20\text{ °C}$ , contre  $11\text{ °C}$  pour le solvant pur, montrant le très faible impact de la présence d'eau sur le point éclair. Les mélanges solvants organiques/eau ne constituent donc pas une alternative aux solvants organiques purs d'un point de vue de la sécurité en présence d'oxygène, ce qui incite à mettre au point des méthodes d'oxydation en conditions anaérobies.

## 1.3 Transformations d'alcools en conditions anaérobies

### 1.3.1 Introduction

La transformation des alcools en composés carbonylés sur les métaux se fait par une déshydrogénation. En conditions aérobies, l'oxygène présent dans le système joue le rôle « d'accepteur d'hydrogène » et il y a formation d'eau (voir figure 1.1, partie 1.2.1). Un accepteur d'hydrogène organique en remplacement de l'oxygène moléculaire peut être utilisé pour plusieurs raisons : éviter l'utilisation d'oxygène en présence de solvants organiques [5], réaliser l'oxydation de substrats

sensibles à l'oxygène, profiter d'une source d'agent réducteur pour hydrogéner une molécule tierce ou une fonction présente sur le substrat (aménagement fonctionnel intramoléculaire).

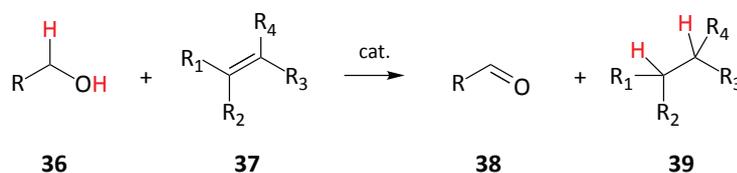


FIGURE 1.8 – Transfert d'hydrogène entre un donneur d'H (par exemple un alcool) et un accepteur d'H (par exemple une oléfine).

Les réactions de transfert d'hydrogène entre un donneur **36** et un accepteur **37** peuvent être développées selon deux approches (figure 1.8) : l'hydrogénation par transfert (lorsque le produit d'intérêt est **39**), et la déshydrogénation par transfert lorsque le produit d'intérêt est **38**. Ces approches sont deux aspects d'une même réaction.

**L'hydrogénation par transfert** [54] consiste à hydrogéner une molécule d'intérêt **37** à l'aide d'une source d'hydrogène autre que l'hydrogène moléculaire. L'hydrogène provient d'un donneur d'H sacrificiel, comme le 2-propanol (déshydrogéné en acétone) utilisé généralement en excès.

**La déshydrogénation par transfert** consiste à déshydrogéner une molécule d'intérêt **36** en présence d'une molécule accepteur d'hydrogène sacrificielle, ajoutée souvent en excès, autre que l'oxygène moléculaire. Dans certains cas, il est possible de réaliser une déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène, produisant de l'hydrogène moléculaire (un balayage de gaz inerte est alors généralement employé pour entraîner l' $\text{H}_2$  formé).

La déshydrogénation d'alcools par transfert est un des objectifs de la présente étude. Nous nous intéressons plus particulièrement à des alcools portant une fonction réductible (double liaison  $\text{C}=\text{C}$ ) dont la déshydrogénation sélective est un challenge puisque des fonctions accepteur d'H sont présentes sur le substrat. En l'absence d'une autre molécule accepteur d'hydrogène, l'isomérisation sélective d'alcools allyliques par transfert de degré d'oxydation au sein de la molécule est également intéressante.

La déshydrogénation d'alcools en phase liquide en conditions anaérobies est développée dans les parties suivantes. L'ensemble des réactions est mené sous atmosphère inerte ( $\text{Ar}$ ,  $\text{N}_2$ ). Les systèmes catalytiques hétérogènes en phase liquide sont rapportés, après une brève présentation de l'état de l'art en catalyse homogène (en phase liquide) et en catalyse hétérogène en phase gazeuse.

### 1.3.2 Catalyse homogène

De nombreux systèmes catalytiques homogènes existent pour la déshydrogénation anaérobie d'alcools ou l'isomérisation d'alcools allyliques, principalement constitués de complexes de Ru et Ir, mais également Rh, Ni et Fe.

### 1.3.2.1 Déshydrogénation d'alcools avec et sans accepteur d'H

Les réactions de transfert d'hydrogène entre un alcool et une cétone ont commencé à être étudiées vers 1925 en présence d'alcoolates d'aluminium (généralement isopropanolate, souvent utilisé en quantité stoechiométrique). Cette réaction est appelée réduction de Meerwein-Ponndorf-Verley [55–57] lorsque l'isopropanol est utilisé comme donneur d'H sacrificiel lors de la réduction de cétones et oxydation d'Oppenauer [58] lorsque l'acétone est utilisée comme accepteur d'H sacrificiel lors de la déshydrogénation d'alcools secondaires. Ces réactions sont équilibrées, l'isopropanol ou l'acétone étant introduits en excès pour orienter la réaction dans le sens désiré. Ce type de réaction peut être appliqué par exemple à la déshydrogénation d'alcools allyliques de forte masse molaire (15 atomes de carbone) en aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé en présence d'alcoolates d'aluminium comme catalyseur et de 2-nitrobenzaldéhyde comme accepteur d'hydrogène [59].

De nombreux catalyseurs ont été développés pour l'hydrogénation de cétone, ou la déshydrogénation d'alcools par transfert d'H, afin de remplacer les alcoolates d'aluminium [18]. Ces catalyseurs sont des complexes de Rh, Ir ou Ru comme par exemple le catalyseur de Shvo [60] (figure 1.9).

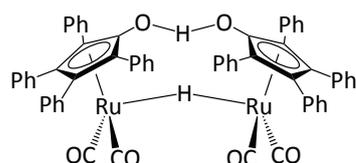


FIGURE 1.9 – Catalyseur de Shvo [60].

Gunanathan et Milstein [21] ont rassemblé dans une revue les travaux récents de déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène en présence de complexes. De nombreux exemples de déshydrogénation d'alcools secondaires en cétone sont reportés. Des complexes de Ru en présence de ligands chélatants phosphorés et azotés permettent de réaliser cette transformation (figure 1.10, complexes A et B). Des catalyseurs à base d'Ir ont été développés et se montrent plus efficaces que les catalyseurs au Ru (figure 1.10, complexe C). La déshydrogénation d'alcools primaires en l'absence d'accepteur est plus rare, car les complexes de Ru sont souvent désactivés par décarbonylation des aldéhydes. Des catalyseurs à base d'Ir ont été développés pour réaliser la déshydrogénation d'alcools primaires ou secondaires en l'absence d'accepteur d'H en phase aqueuse (figure 1.10, complexe D).

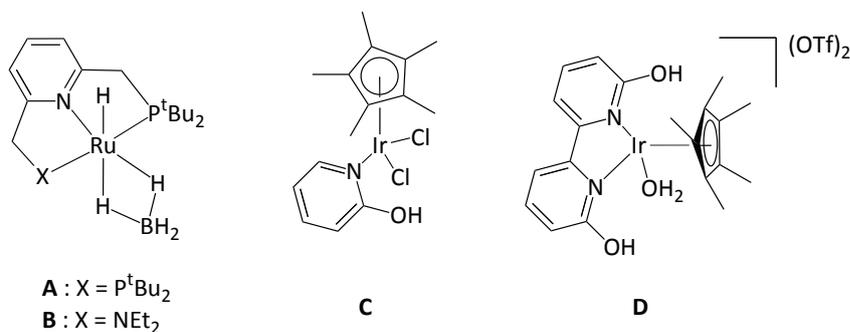


FIGURE 1.10 – Catalyseurs de déshydrogénation d'alcools en l'absence d'accepteur d'H [21].

Le mécanisme proposé pour la déshydrogénation d'alcools en présence du complexe **D** [61] est présenté figures 1.11 et 1.12.

L'étape initiale de la réaction serait une élimination de HOTf, ce qui transformerait le complexe **D** en complexe **E** (voir figure 1.11).

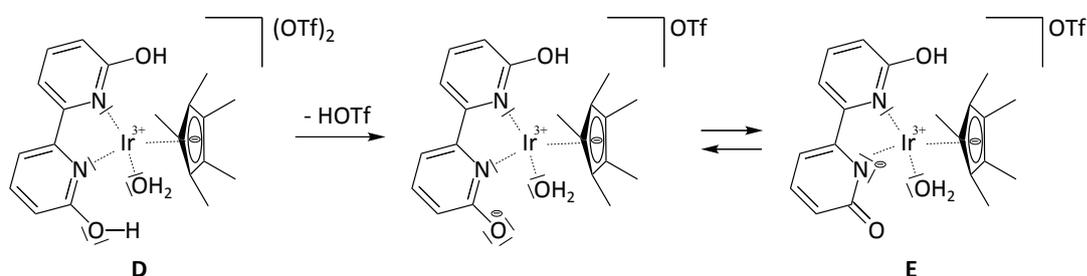


FIGURE 1.11 – Transformation du complexe **D** en complexe **E** : mise en évidence des doublets électroniques et des charges négatives sur les ligands.

Le complexe **E** perdrait ensuite une molécule d'eau (figure 1.12), puis la coordination de l'alcool aurait lieu par formation d'un alcoolate : le proton de la fonction alcool serait capté par le ligand, étape **I**, qui serait un processus favorisé par la basicité de ce dernier. Ensuite, une  $\beta$ -élimination de H libérerait le composé carbonylé et formerait un hydruide coordiné à l'atome d'iridium (étape **II**), qui réagirait avec un proton du ligand pour libérer de l'hydrogène moléculaire et régénérer le complexe **E** (étape **III**).

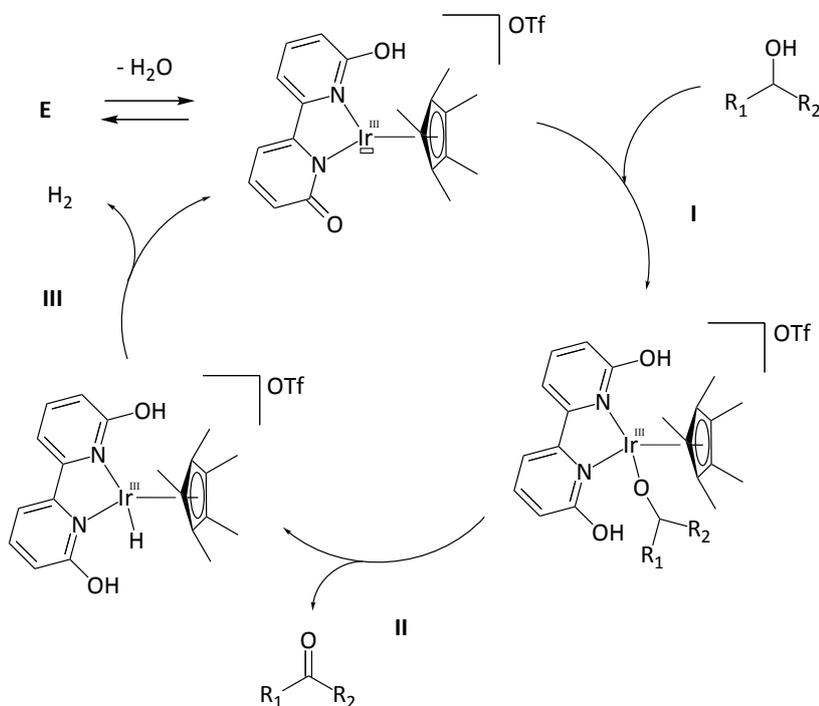


FIGURE 1.12 – Mécanisme proposé pour la déshydrogénation d'alcools en présence de complexe **E** [61]. Les doublets non liants et les charges portées par les ligands ne sont pas systématiquement représentés pour plus de lisibilité.

### 1.3.2.2 Isomérisation d'alcools allyliques

García-Álvarez et al. ont publié en 2012 une revue qui décrit l'isomérisation en une étape d'alcools allyliques en composés carbonylés en phase liquide, catalysée par des complexes de métaux de transition [62]. Cette réaction est étudiée pour remplacer les deux étapes d'oxydation/réduction qui sont classiquement réalisées. Les catalyseurs les plus performants sont des complexes de fer, ruthénium, rhodium et iridium.

**Isomérisation du géraniol en citronellal** L'isomérisation du géraniol **29** en citronellal **40** est décrite en phase liquide en présence de complexes métalliques (tableau 1.4).

TABLEAU 1.4 – Isomérisation du géraniol **29** en citronellal **40** en catalyse homogène.

Ref.	métal <sup>a</sup> (d. o.)	Additif	métal/géraniol/additif	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Rdt (%)	
1	[63]	Ni(0)	TFA <sup>b</sup>	1/70/140	80	2	46	45
2	[64]	Ru(VII)	2-undécanol	1/17/17	85	-	100	52
3	[65]	Rh(I)	-	1/80/0	70	-	60	44
4	[66]	Ru(II)	-	1/20/0	66	24	97	-

<sup>a</sup> Catalyseurs (degré d'oxydation) et solvants :

**Ni(0)** = bis(cycloocta-1,5-diene)nickel(0) + 1,4-bis(diphénylphosphanyl)butane (2 éq), toluène.

**Ru(VII)** = perruthénate de tétrapropylammonium, fluorobenzène. **Rh(I)** = complexe formé à partir de rhodium(I) et de triphénylphosphine trisodique dans un mélange H<sub>2</sub>O/MeOH/n-heptane 1/1/2. **Ru(II)** = complexe de Ru(II) (voir figure 1.15) tétrahydrofurane.

<sup>b</sup> TFA = acide trifluoroacétique.

En présence d'un complexe de Ni, les conditions permettant d'obtenir les meilleurs résultats sont présentées dans le tableau 1.4 (entrée 1) : 46 % de conversion du géraniol et 45 % de rendement en citronellal en 2 h [63]. Le catalyseur se désactive car la conversion en 16 h est proche de celle obtenue en 2 h. Ce système nécessite la présence d'acide trifluoroacétique (2 % de conversion en 16 h en absence d'acide), qui favorise également les réactions secondaires de cyclisation et d'acétalisation (figure 1.13, formation des composés **41a**, **41b** et **43**). La présence d'eau, quant à elle, favorise le réarrangement 1,3 du géraniol en linalool (figure 1.13, composé **44**). Cette réaction est réversible car la transformation du linalool en géraniol a été réalisée à l'aide de complexes de vanadium (RO)<sub>3</sub>VO [67].

En présence de perruthénate de tétrapropylammonium, l'ajout d'un alcool aliphatique (comme le 2-undécanol) permet d'orienter la sélectivité vers la formation de citronellal [64]. Les auteurs suggèrent que cet alcool aliphatique sert de réducteur pour diminuer le degré d'oxydation du métal de Ru(VII) à Ru(III) qui est la forme du catalyseur permettant l'isomérisation d'alcools allyliques. Le meilleur résultat est un rendement isolé de 52 % en citronellal à conversion totale du géraniol. Les auteurs ont expliqué la différence entre la conversion et le rendement isolé par des pertes liées aux étapes de purification du produit.

En présence d'un complexe hydrosoluble de rhodium, dans un système biphasique phase aqueuse/n-heptane où la phase aqueuse est un mélange H<sub>2</sub>O/MeOH 1/1, 73 % de sélectivité en citronellal à 60 % de conversion du géraniol sont obtenus, les autres produits étant les isomères

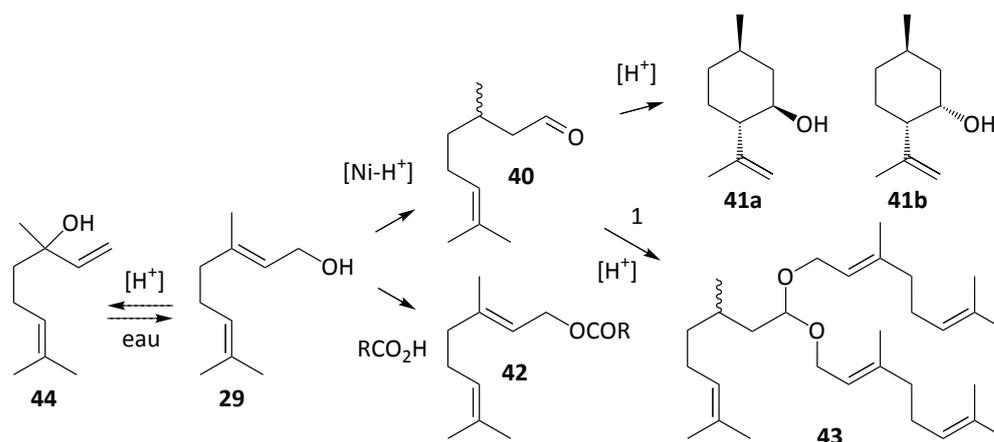


FIGURE 1.13 – Isomérisation du géranol (**29**) en citronellal (**40**) catalysée par un complexe de Ni(0). Les autres composés formés sont des isopulégols (**41a** et **41b**), un ester (**42**), un acétal (**43**) et le linalool (**44**) (Ref. [63]).

du 2,6-diméthyl-2,4,6-octatriène et le tricyclène (figure 1.14) [65].

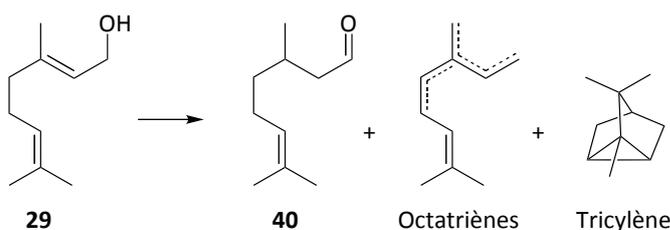


FIGURE 1.14 – Isomérisation du géranol **29** en citronellal **40** catalysée par un complexe de Rh(I) (Ref. [65]).

Une série de complexes chiraux de Ru(II) ont été décrits [66] pour l'isomérisation du géranol **29** et du nérol (isomère *cis* du géranol) en (-) ou (+)-citronellal **40** au reflux du THF. La réactivité du nérol est plus faible que celle du géranol (18-35 % de conversion contre 73-97 % en 24 h). Le complexe présenté figure 1.15 est l'un des plus actifs et permet d'obtenir le (+)-citronellal avec environ 20 % d'excès énantiomérique.

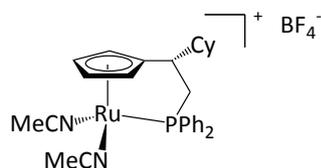


FIGURE 1.15 – Complexe de Ru(II) pour l'isomérisation du géranol en citronellal, Ref. [66].

Des complexes d'iridium [68, 69] ont également été utilisés pour l'isomérisation à température ambiante du géranol **29** en citronellal **40** optiquement actif avec des rendements modérés (11-20 %) et des excès énantiomériques de 53-94 %.

### 1.3.3 Réactivité d'alcools en phase gazeuse

La réactivité des alcools en présence de catalyseurs solides a largement été étudiée en phase gazeuse à température élevée (supérieure à 150 °C). Ce domaine d'étude est limité à des substrats volatils (faible masse molaire et peu fonctionnalisés) et stables thermiquement. Quelques exemples seront donnés en présence de catalyseurs à base de Cu qui sont souvent rapportés pour ces réactions.

#### 1.3.3.1 Déshydrogénation d'alcools

Une série de catalyseurs Cu/MgO contenant de 1 à 7 % de cuivre a été comparée [70] pour la déshydrogénation sans accepteur d'hydrogène sous flux d'azote de l'alcool benzylique en benzaldéhyde en phase gazeuse à 240–310 °C. Une sélectivité quasi-totale en benzaldéhyde est observée à 98 % de conversion en présence de 5 % Cu/MgO à 300 °C. Les catalyseurs moins chargés en Cu donnent des conversions inférieures, et une température plus faible favorise les réactions secondaires (formation de toluène comme unique sous-produit).

La préparation du 3,3-diméthylbutanal par déshydrogénation du 3,3-diméthyl-1-butanol en phase gazeuse a été réalisée au contact d'un catalyseur au Cu en absence ou en présence d'oxygène moléculaire [71]. La phase active du catalyseur contient une forme réduite de cuivre obtenue par une réaction redox entre un oxyde de cuivre et le 3,3-diméthylbutanol (à 320 °C, le substrat joue de rôle d'agent réducteur). La conversion est d'environ 93 %.

#### 1.3.3.2 Isomérisation d'alcools allyliques

L'utilisation de catalyseurs à base de cuivre est aussi rapportée pour l'isomérisation en phase gazeuse d'alcools allyliques primaires ou secondaires en aldéhydes ou cétones. Les catalyseurs sont constitués de cuivre métallique [72] utilisé seul ou en alliage (par exemple Cu-Zr [73]).

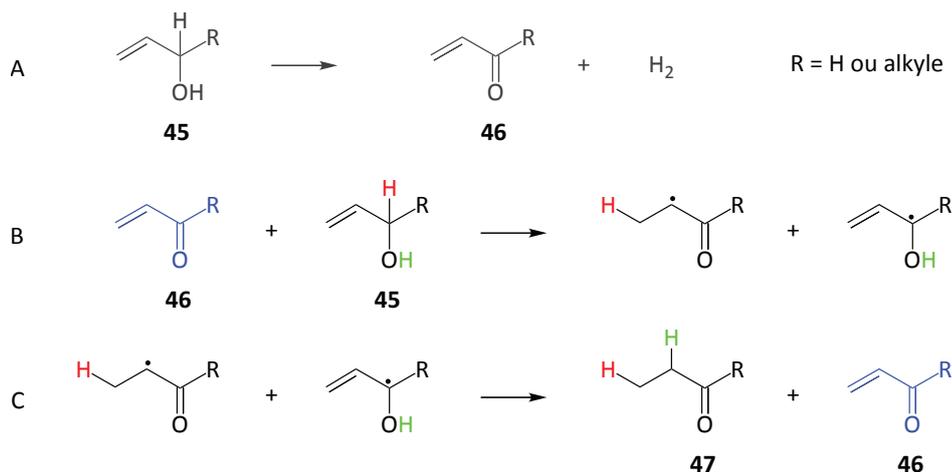


FIGURE 1.16 – Mécanisme proposé par Eadon et Shiekh [72] pour l'isomérisation d'un alcool allylique **45** en composé carbonylé saturé **47** sur Cu en phase gazeuse.

Pour connaître le mécanisme d'isomérisation des alcools allyliques **45** en aldéhydes ou cétones saturés **47** en phase gazeuse (150–220 °C) en présence de cuivre, Eadon et Shiekh [72] ont utilisé

la technique du marquage isotopique (voir annexe C). Le catalyseur utilisé pour l'étude est du cuivre métallique (sous forme de poudre ou de fils), des résultats qualitativement similaires sont obtenus en présence d'oxyde cuprique<sup>1</sup>. Le mécanisme proposé (figure 1.16) est le suivant :

**Étape A** : initialement, la déshydrogénation de l'alcool allylique **45** forme de faibles quantités de composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** ;

**Étape B** : ensuite, l'hydrogène géminale à la fonction alcool du composé **45** est transféré en position terminale de la double liaison C=C d'une molécule de composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** ;

**Étape C** : une rapide abstraction de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle génère une nouvelle molécule de composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** et une molécule de composé carbonylé saturé **47** (produit attendu).

Les étapes B et C sont répétées jusqu'à épuisement de l'alcool allylique **45**. Le composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** est consommé puis régénéré : il joue le rôle de co-catalyseur.

### 1.3.4 Déshydrogénation d'alcools en phase liquide en catalyse hétérogène

En catalyse hétérogène en phase liquide, il est possible de réaliser la déshydrogénation d'un alcool en aldéhyde/cétone avec production d'H<sub>2</sub> (par recombinaison des H adsorbés) ou part transfert d'H en réduisant une autre fonction (C=C, C=O, NO<sub>2</sub>, ...). Les catalyseurs métaux supportés employés dans ce cas sont généralement constitués de Pd, Ru ou Cu.

Dans cette partie, les TOF présentés (*Turn Over Frequency*, fréquence de rotation) ont été calculés par nos soins comme étant la quantité molaire de réactif consommé par quantité molaire totale de métal actif utilisé par unité de temps.

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{substrat}}}{n_{\text{métal}}} \times \text{Conversion} \times \frac{1}{t}$$

Ces TOF ne tiennent pas compte de la taille des particules métalliques : la quantité totale de métal est prise en compte, et non le nombre d'atomes métalliques en surface ou le nombre de sites éventuellement mesuré par les auteurs. Ils ne décrivent généralement pas les premiers instants de la réaction car ils sont souvent calculés à conversion élevée. Ces TOF ne décrivent pas précisément les systèmes catalytiques mais permettent toutefois de donner un ordre de grandeur des performances.

La réactivité est dépendante de la nature de l'alcool, la présentation des travaux est réalisée selon ce critère.

#### 1.3.4.1 Alcools alpha-aromatiques

Le 1-phényléthanol **48** est un alcool  $\alpha$ -aromatique secondaire largement employé pour évaluer les systèmes catalytiques hétérogènes de déshydrogénation d'alcools. Cette réaction conduit à la formation d'acétophénone **49**, par ailleurs de faibles quantités d'éthylbenzène **50** sont parfois observées (figure 1.17, R = CH<sub>3</sub>).

---

1. Il est très probable que l'oxyde cuprique soit réduit en Cu métallique par le substrat.

L'alcool benzylique est un alcool  $\alpha$ -aromatique primaire également utilisé comme modèle. Il peut être déshydrogéné en benzaldéhyde ou hydrogénéolysé en toluène (figure 1.17, R = H). L'acide benzoïque ou le benzoate de benzyle peuvent être formés dans certains cas (en milieu aqueux ou en présence de complexe de Ru [74]) mais rarement en catalyse hétérogène dans des solvants organiques.

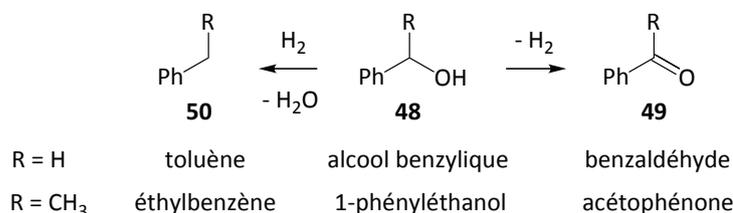


FIGURE 1.17 – Déshydrogénation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde ou du 1-phényléthanol en acétophénone. Les produits d'hydrogénéolyse non désirés sont le toluène ou l'éthylbenzène.

Les catalyseurs étudiés sont à base de métal noble ou de cuivre supportés.

**En présence de métaux nobles supportés** Le tableau 1.5 compare des systèmes de déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone et de l'alcool benzylique en benzaldéhyde en phase liquide en présence de métaux nobles supportés (Pd, Pt, Ru, Ag ou Au) avec ou sans accepteur d'hydrogène [75–83].

Hayashi et al. [75, 76] ont utilisé un catalyseur Pd/C et l'éthylène gazeux comme accepteur. La réaction est menée dans l'acétonitrile dans des conditions douces (50–80 °C, pression atmosphérique d'éthylène) mais les temps de réaction sont longs (plusieurs jours) et la quantité de catalyseur introduite est grande devant celle de l'alcool, ce qui conduit à des TOF faibles (0,2–0,7 h<sup>-1</sup>). Par exemple, l'acétophénone est formée avec un rendement de 78 % en 2 j à 50 °C à partir du 1-phényléthanol (entrée 2, tableau 1.5) et le benzaldéhyde avec un rendement de 43 % en 4 j à partir de l'alcool benzylique (entrée 1, tableau 1.5).

En présence de Pd supporté sur hydrotalcite et de styrène comme accepteur d'H en phase liquide, Mitsudome et al. [82] ont réalisé la déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone (entrée 3, tableau 1.5). Il y a formation d'éthylbenzène, 40 % de rendement à conversion totale du 1-phényléthanol, montrant que ce dernier permet le transfert d'hydrogène 1-phényléthanol/styrène. Le rendement en acétophénone > 99 % démontre que l'éthylbenzène est bien formé à partir du styrène en présence de Pd/HT et non pas par hydrogénéolyse du 1-phényléthanol.

La déshydrogénation oxydante d'alcools  $\alpha$ -aromatiques à l'aide d'un catalyseur Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le cyclohexane à reflux (80 °C) et sous argon a été étudiée par Keresszegi et al. [77, 84]. Lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol en l'absence d'accepteur d'hydrogène, le rendement en acétophénone atteint 35 % en 1 h (sélectivité = 94 %, entrée 1, tableau 1.6). Parmi plusieurs accepteurs d'hydrogène oléfiniques potentiels, le cyclohexène et l'acétate de vinyle jouent le rôle d'accepteur d'H car ils favorisent la déshydrogénation du 1-phényléthanol (rendements en acétophénone **49** en 1 h supérieurs à 35 %, tableau 1.6 entrées 2-4) alors que les autres alcènes évalués ont un effet poison (rendements en **49** en 1 h inférieurs à 35 % en présence d'acrylate de

TABLEAU 1.5 – Déshydrogénation d'alcools alcool  $\alpha$ -aromatiques **48** en présence de métaux nobles.

Ref.	catalyseur (n <sub>48</sub> /n <sub>métal</sub> )	accepteur d'H (éq) <sup>1</sup>	R	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%) <b>49</b>	TOF (h <sup>-1</sup> )	
1	[75]	<b>Pd</b> /C (20)	éthylène (gaz)	H	50	96	- <sup>a</sup>	43 <sup>a</sup>	0,2
2	[75, 76]	<b>Pd</b> /C (20)	éthylène (gaz)	CH <sub>3</sub>	48	48	- <sup>a</sup>	78 <sup>a</sup>	0,7
3	[82]	<b>Pd</b> /HT (60)	styrène (2)	CH <sub>3</sub>	110	16	>99	> 99	3,8
4	[77]	<b>Pd</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (197) (174)	cyclohexène (2)	H	80	15	20	93	2,6
5				CH <sub>3</sub>	1	72	100	125	
6	[78]	<b>Ru</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 (30)	acétone (solv.)	H	80	12	- <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>	2,4
7				CH <sub>3</sub>	12	- <sup>a</sup>	95 <sup>a</sup>	2,4	
8	[79]	<b>Ru</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 (6)	-	H	110	9	79	98	0,5
9				CH <sub>3</sub>	9	78	99	0,5	
10	[80]	<b>Ru</b> /AlO(OH) (33)	-	H	80	5	100	>99	6,6
11				CH <sub>3</sub>	10	100	>99	3	
12	[81]	<b>[Ru]</b> -SiO <sub>2</sub> (23)	-	H	110	6	- <sup>a</sup>	41 <sup>a</sup>	1,6
13				CH <sub>3</sub>	6	- <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>	4	
14	[82]	<b>Ag</b> /HT (64) (215)	-	H	130	10	99	90	6,4
15				CH <sub>3</sub>	16	>99	>99	13	
16	[83]	<b>Au</b> /HT (246)	-	H	120	6	89	>99	36

Catalyseurs et conditions :

**Pd**/C = 10%Pd/C, MeCN (1,5-8 mL), éthylène (1 atm). **Pd**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>48</sub> = 0,28-0,31 mol/L, cyclohexane (30 mL), Ar. **Ru**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 = 1,4%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>48</sub> = 0,04 mol/L, acétone (25 mL), N<sub>2</sub>. **Ru**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 = 1,4%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>48</sub> = 0,1 mol/L, toluène (2 mL), Ar. **Ru**/AlO(OH) = 2,5%Ru/AlO(OH), C<sub>48</sub> = 0,2 mol/L, toluène (5 mL), Ar. **[Ru]**-SiO<sub>2</sub> = Complexe de Shvo piégé dans un gel de silice, toluène. **Ag**/HT = 0,5%Ag/hydrotalcite, C<sub>48</sub> = 0,06-0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar. **Au**/HT = 0,4%Au/hydrotalcite, C<sub>48</sub> = 0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar (3 mL/min).

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

méthyle, 1-héxène, cyclopentène, styrène ou buténone, non représentés). En présence d'un grand excès de cyclohexène, ce dernier joue le rôle de donneur d'H (il est déshydrogéné en benzène) et l'acétophénone est réduite en 1-phényléthanol [77].

En présence de Pd/C, la sélectivité en acétophénone **49** n'est pas totale même en présence de cyclohexène (entrée 5, tableau 1.6), en raison de la formation d'éthylbenzène **50** par hydrogénolyse du 1-phényléthanol **48**. Les auteurs montrent que les réactions d'hydrogénolyse peuvent être sélectivement empoisonnées par ajout de triéthylamine, ce qui permet d'obtenir une sélectivité totale en acétophénone (tableau 1.6, entrée 6).

Bien que le mécanisme de déshydrogénation oxydante des alcools sur le platine et le palladium soit le même en présence d'oxygène moléculaire [9, 16], Keresszegi, Mallat et Baiker [84] montrent l'inactivité des catalyseurs à base de platine pour le transfert d'hydrogène 1-phényléthanol/alcène (tableau 1.6, entrées 7-9). Une sensibilité plus importante du platine à la désactivation par les produits de décarbonylation (CO, fragments carbonés) ou par l'accepteur d'hydrogène oléfinique est évoquée.

TABLEAU 1.6 – Déshydrogénation du 1-phényléthanol **48** par Kereszsegi et al.

Ref.	catalyseur (n <sub>48</sub> /n <sub>métal</sub> )	accepteur d'H (éq)	Conv. (%)	Sél. (%)		TOF (h <sup>-1</sup> )
				<b>49</b>	<b>50</b>	
1	[84]	-	37	94	-	67
2	[84]	acétate de vinyle (2)	41	100	0	71
3	[84]	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (174) cyclohexène (2)	72	100	0	125
4	[77]	cyclohexène (5)	77	100	0	135
5	[77]	Pd/C (174) cyclohexène (5)	93	93	7	163
6	[77]	Pd/C <sup>a</sup> (174) cyclohexène (5)	91	99,5	0,5	158
7	[84]	-	15	81	-	48
8	[84]	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (319) acétate de vinyle (2)	0	-	-	0
9	[84]	cyclohexène (2)	3	100	0	10

Conditions : catalyseurs 5% M/support, C<sub>48</sub> = 0,27 mol/L, cyclohexane (30 mL), 80 °C, 1 h, Ar.

<sup>a</sup> Ajout de Et<sub>3</sub>N (0,012 éq par rapport au réactif).

Avec la combinaison Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - cyclohexène, les alcools secondaires  $\alpha$ -aromatiques donnent de bons rendements, mais la déshydrogénation d'alcools primaires  $\alpha$ -aromatiques est plus lente (TOF = 2,6 h<sup>-1</sup> pour la déshydrogénation de l'alcool benzylique, tableau 1.5 entrée 4, contre 125 h<sup>-1</sup> pour le 1-phényléthanol, tableau 1.5 entrée 5).

En présence de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Karvembu et al. ont transformé avec succès des alcools, en particulier l'alcool benzylique en benzaldéhyde et le 1-phényléthanol en acétophénone, soit en utilisant l'acétone comme accepteur d'hydrogène et solvant [78], soit dans le toluène en l'absence d'accepteur d'hydrogène [79] (le cycle aromatique du solvant n'est pas hydrogéné). Le 1-phényléthanol et l'alcool benzylique ont la même réactivité en présence de ces systèmes : sélectivité en aldéhyde/cétone > 95 % avec des TOF = 2,4 h<sup>-1</sup> dans l'acétone, tableau 1.5 entrées 6–7, et 0,5 h<sup>-1</sup> dans le toluène, tableau 1.5 entrées 8–9.

Le ruthénium a également été utilisé par Kim et al. [80] dans un catalyseur supporté sur oxy-hydroxyde d'aluminium pour déshydrogéner quantitativement l'alcool benzylique ou le 1-phényléthanol (TOF = 3–6,6 h<sup>-1</sup>, tableau 1.5 entrées 10–11) et par Choi et al. [81] qui utilisent un complexe de Shvo (figure 1.9) piégé dans un gel de silice pour la déshydrogénation de l'alcool benzylique ou du 1-phényléthanol (TOF = 1,6–4 h<sup>-1</sup>, tableau 1.5 entrées 12–13).

Mitsudome et al. [82] ont développé un catalyseur à base de nanoparticules d'argent supportées sur une hydrotalcite qui permet de déshydrogéner quantitativement l'alcool benzylique et le 1-phényléthanol en l'absence d'accepteur d'H à 130 °C avec des TOF élevés : 6,4–13 h<sup>-1</sup>, tableau 1.5 entrées 14–15. Contrairement à ce qui a été observé avec Pd/HT (tableau 1.5 entrée 3), le catalyseur Ag/HT ne permet pas le transfert d'H : le 1-phényléthanol est transformé en acétophénone sans hydrogénation du styrène lorsque celui-ci est présent à 2 équivalents et l'hydrogène est libéré sous forme de H<sub>2</sub>. Le fait que l'H<sub>2</sub> ne s'adsorbe que faiblement et se dissocie difficilement sur Ag est mis en avant pour justifier ce phénomène [85].

Une série de catalyseurs Au supportés sur MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou hydrotalcite a été préparée avec une taille de particules d'Au de  $\approx$  3 nm pour la déshydrogénation de l'alcool benzylique

en benzaldéhyde à 120 °C dans le p-xylène toujours en l'absence d'accepteur [83]. Le catalyseur Au/HT du fait de ses propriétés acido-basiques offre la meilleure sélectivité en benzaldéhyde à 20-25 % de conversion, alors que les autres solides entraînent également la formation de toluène non désiré qui est le produit d'hydrogénolyse de l'alcool (figure 1.18). La sélectivité en présence d'Au/HT reste totale à 89 % de conversion et ce catalyseur permet d'obtenir des performances élevées (TOF = 36 h<sup>-1</sup>, tableau 1.5 entrée 16). Le mécanisme proposé par les auteurs sera discuté dans la partie 1.3.4.4.

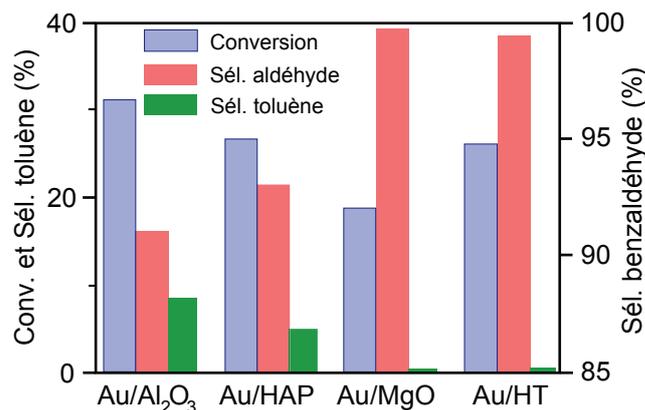


FIGURE 1.18 – Déshydrogénation de l'alcool benzylique en benzaldéhyde à 120 °C dans le p-xylène en présence de différents catalyseurs à l'or ( $\phi \approx 3$  nm) [83]. Résultats après 1 h.

**En présence de métaux non-nobles supportés** Différents accepteurs d'H ont été évalués pour la déshydrogénation du 2-propanol (réaction modèle) en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en phase liquide à 180 °C sous pression [86]. Le rendement en acétone après 8 h est de 40 % en absence d'accepteur d'H, 58 % en présence de 1,5 équivalent de styrène, 38 % en présence de 1-hexène, 2 % en présence de cyclohexène. Le 2-propanol est déshydrogéné avec formation d'H<sub>2</sub> en l'absence d'accepteur d'H et en présence de 1-hexène (car l'efficacité du transfert d'H, c'est à dire la quantité d'alcène hydrogéné par rapport à la quantité d'alcool déshydrogéné<sup>2</sup>, est de seulement 12 % dans ce cas) alors que le styrène joue effectivement le rôle d'accepteur d'H car il n'y a pas de formation d'hydrogène gazeux (efficacité du transfert d'H proche de 100 % dans ce cas). Le cyclohexène est quant à lui un poison pour le Cu puisque le 2-propanol n'est pas du tout déshydrogéné en sa présence : il doit bloquer les sites du catalyseur par forte adsorption.

Des catalyseurs au Cu supporté sur silice ou alumine ont été évalués pour déshydrogéner le 3-octanol en 3-octanone sous gaz inerte [87]. La vitesse de réaction peut être augmentée sous balayage de gaz inerte ou en présence de styrène comme accepteur d'hydrogène. Par exemple en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la conversion du 3-octanol est 84 % en 12 h sous flux de gaz inerte et 100 % en 1,5 h en présence d'un équivalent de styrène comme accepteur d'H.

Ces études montrent que le styrène est l'accepteur d'H de choix pour la déshydrogénation d'alcools en présence de catalyseurs au Cu.

2. L'efficacité du transfert d'H est donnée par la formule  $\frac{\text{moles d'accepteur d'H hydrogéné}}{\text{moles de donneur d'H déshydrogéné} \times 100}$  sans faire intervenir une mesure réelle de l'H<sub>2</sub> formé.

TABLEAU 1.7 – Déshydrogénation d'alcools  $\alpha$ -aromatiques **48** en présence de métaux non-nobles.

Ref.	catalyseur (n <sub>48</sub> /n <sub>métal</sub> )	accepteur d'H (éq) <sup>1</sup>	R	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
							<b>49</b>	
1	[88]	<b>Cu</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6-7)	H	90	20	51,5	100	0,18
2			CH <sub>3</sub>		0,75	100	100	8
3	[89]	<b>Cu</b> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 (8)	H	150	3	99	100	3
4			CH <sub>3</sub>		0,5	99,5	100	16
5	[90]	<b>Cu</b> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 (7)	H	150	1	100	100	7
6			CH <sub>3</sub>		1	100	100	7
7	[91]	<b>Cu</b> /MgO (8)	H	150	2	75	100	3
8			CH <sub>3</sub>		1	99,5	100	8
9	[92]	<b>Cu</b> /HT (17)	H	130	9	60	92 <sup>a</sup>	1
10			CH <sub>3</sub>		3	98	99	6
11	[93]	Mo <sub>2</sub> N	H	150	28	100	>99	-

Catalyseurs et conditions :

**Cu**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>48</sub> = 0,1-0,12 mol/L, toluène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 = 8%Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (le support est un mélange de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et LaOOH), C<sub>48</sub> = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 = 9,2%Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (le support est sous forme de nanobatonnets), C<sub>48</sub> = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/MgO = 8%Cu/MgO, C<sub>48</sub> = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/HT = Cu/hydrotalcite, C<sub>48</sub> = 0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar. **Mo<sub>2</sub>N** = *nanoceintures* de Mo<sub>2</sub>N (15 g/L), C<sub>48</sub> = 0,25 mol/L, DMSO (4 mL), N<sub>2</sub>.

<sup>a</sup> Le benzoate de benzyle est un sous-produit.

Des catalyseurs au Cu supporté permettent de catalyser sélectivement la transformation du 1-phényléthanol en acétophénone à 90–150 °C dans des solvants aromatiques en présence de styrène comme accepteur d'hydrogène [88–91] ou en l'absence d'accepteur d'hydrogène [92] (tableau 1.7 entrées 1–10). Le Cu est supporté sur des oxydes basiques (MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ou contenant des sites acides et basiques (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydrotalcite).

L'importance de l'acido-basicité du support est discutée dans la partie 1.3.4.4.

On ne peut pas vraiment comparer les performances entre les différents supports pour la déshydrogénation du 1-phényléthanol en présence de Cu supporté, car les TOF calculés ne sont pas significatifs. Par exemple entre l'entrée 4 et l'entrée 8 du tableau 1.7 lors du transfert d'H 1-phényléthanol/styrène dans des conditions similaires en présence de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 ou Cu/MgO, le TOF de l'entrée 4 est le double de celui de l'entrée 8 mais les auteurs ont rapporté la conversion du substrat en 30 min dans un cas et en 1 h dans l'autre cas, et il est possible que la conversion en 30 min pour l'entrée 8 soit proche de celle en 1 h ce qui permettrait d'obtenir un TOF plus élevé.

En présence des mêmes catalyseurs au Cu que ceux utilisés pour la déshydrogénation du 1-phényléthanol (tableau 1.7 entrées 1–10), la vitesse de déshydrogénation de l'alcool benzylique est toujours plus faible que celle du 1-phényléthanol (TOF 3 à 40 fois plus faibles) montrant une différence de réactivité entre alcool secondaire et alcool primaire. La sélectivité en benzaldéhyde est totale quel que soit le système, sauf en présence de Cu/hydrotalcite en absence d'accepteur

d'hydrogène [92] (entrée 9, tableau 1.7) où la sélectivité en benzaldéhyde est de 92 %. Le benzoate de benzyle est un sous-produit, vraisemblablement formé par réaction de Tishchenko du benzaldéhyde, connue en présence de solides basiques [94].

Le nitrure de molybdène Mo<sub>2</sub>N [93] a aussi été cité comme permettant de transformer quantitativement l'alcool benzylique en benzaldéhyde en 28 h à 150 °C sans accepteur d'hydrogène (entrée 11, tableau 1.7). Les auteurs affirment que la déshydrogénation a lieu avec formation d'H<sub>2</sub>.

#### 1.3.4.2 Alcools aliphatiques secondaires

Le cyclohexanol **51** et le 2-octanol **53** sont des alcools secondaires modèles qui ne forment généralement pas de sous-produits ce qui permet d'obtenir des sélectivités élevées en cétones correspondantes **52** et **54** (tableaux 1.8 et 1.9).



FIGURE 1.19 – Déshydrogénation catalytique du cyclohexanol **51** en cyclohexanone **52** ou du 2-octanol **53** en 2-octanone **54**.

**En présence de métaux nobles supportés** Les catalyseurs métaux nobles supportés en combinaison avec un éventuel accepteur d'H présentés dans les parties précédentes ont été évalués pour la déshydrogénation du cyclohexanol ou du 2-octanol en présence ou non d'accepteur d'H (tableau 1.8).

En présence de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de cyclohexène comme accepteur d'H [77], le cyclohexanol **51** ne réagit pas (entrée 1, tableau 1.8) alors que ce système permet de déshydrogéner les alcools α-aromatiques (partie 1.3.4.1).

Le catalyseur Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l'acétone comme solvant et accepteur d'hydrogène [78] est moins performant pour la déshydrogénation du cyclohexanol **51** que pour celle de l'alcool benzylique ou du 1-phényléthanol **48** (TOF = 0,6 h<sup>-1</sup> contre 2,4 h<sup>-1</sup>, tableau 1.8 entrée 2 contre tableau 1.5 entrées 6–7), montrant une différence de réactivité entre ces alcools. Par contre en présence de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en l'absence d'accepteur d'hydrogène [79], les TOF sont identiques quel que soit l'alcool (cyclohexanol, alcool benzylique ou 1-phényléthanol, TOF = 0,4–0,5 h<sup>-1</sup>, tableau 1.5 entrées 8–9 et tableau 1.8 entrée 3), laissant supposer que l'étape limitante est la libération de l'hydrogène sous forme gazeuse.

Kim et al. [80] ont montré qu'un catalyseur Ru supporté sur oxy-hydroxyde d'aluminium permet de déshydrogéner quantitativement le 2-octanol avec un TOF légèrement plus faible qu'à partir de l'alcool benzylique ou du 1-phényléthanol (TOF = 1 h<sup>-1</sup> contre 3–6,6 h<sup>-1</sup>).

Le complexe de Shvo (figure 1.9) piégé dans un gel de silice [81] permet de déshydrogéner le cyclohexanol **51** ou le 2-octanol **53** avec des rendements quantitatifs et des TOF proches de ceux obtenus lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol **48** (2–3,7 h<sup>-1</sup>).

TABLEAU 1.8 – Déshydrogénation du cyclohexanol **51** ou du 2-octanol **53** en présence de métaux nobles.

Ref.	catalyseur (n <sub>51</sub> ou 53/n <sub>métal</sub> )	accepteur d'H (éq)	Réactif	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%) <b>52</b> ou <b>54</b>	TOF (h <sup>-1</sup> )
1 [77]	<b>Pd</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (212)	cyclohexène (5)	<b>51</b>	80	5	1	100	0,42
2 [78]	<b>Ru</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 (30)	acétone (solv.)	<b>51</b>	80	12	- <sup>a</sup>	24 <sup>a</sup>	0,6
3 [79]	<b>Ru</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 (6)	-	<b>51</b>	110	9	61	99	0,41
4 [80]	<b>Ru</b> /AlO(OH) (22)	-	<b>53</b>	110	15	100	>99	1,5
5 [81]	<b>[Ru]</b> -SiO <sub>2</sub> (23)	-	<b>51</b>	110	20	100	100	1,1
6 [81]	<b>[Ru]</b> -SiO <sub>2</sub> (23)	-	<b>53</b>	110	6	- <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>	3,7
7 [82]	<b>Ag</b> /HT (11)	-	<b>51</b>	130	21	>99	99	0,5
8 [82]	<b>Ag</b> /HT (216)	-	<b>53</b>	130	24	59	99	5

Catalyseurs et conditions :

**Pd**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>51</sub> ou 53 = 0,33 mol/L, cyclohexane (30 mL), Ar. **Ru**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 = 1,4%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>51</sub> ou 53 = 0,04 mol/L, acétone (25 mL), N<sub>2</sub>. **Ru**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 = 1,4%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>51</sub> ou 53 = 0,1 mol/L, toluène (2 mL), Ar. **Ru**/AlO(OH) = 2,5%Ru/AlO(OH), C<sub>51</sub> ou 53 = 0,2 mol/L, toluène (5 mL), Ar. **[Ru]**-SiO<sub>2</sub> = Complexe de Shvo piégé dans un gel de silice, toluène. **Ag**/HT = 0,5%Ag/hydrotalcite, C<sub>51</sub> ou 53 = 0,02-0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar.

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

Le catalyseur Ag/HT a été évalué en l'absence d'accepteur d'H pour la déshydrogénation du cyclohexanol **51** ou du 2-octanol **53** (tableau 1.8 entrées 7–8) [82]. À partir du cyclohexanol, le rendement en cyclohexanone est quantitatif mais les auteurs ont adapté les conditions expérimentales pour arriver à ce résultat (moins de réactif, plus de catalyseur), ce qui conduit à un TOF faible (0,5 h<sup>-1</sup>, tableau 1.8 entrée 7).

De manière générale, le cyclohexanol **51** est moins réactif que le 2-octanol **53**.

**En présence de métaux non-nobles supportés** La déshydrogénation d'alcools aliphatiques secondaires en présence des catalyseurs au Cu supporté présentés dans les parties précédentes, en combinaison avec le styrène ou en l'absence d'accepteur d'H, conduit à des rendements en 2-octanone **54** quantitatifs à partir du 2-octanol **53** avec des TOF = 1,5–8 h<sup>-1</sup> (tableau 1.9). Par contre le cyclohexanol **51** est moins réactif avec des conversions parfois incomplètes et des TOF plus faibles (0,9–6 h<sup>-1</sup>). La sélectivité en cétone est toujours proche de 100 % à partir de ces alcools aliphatiques secondaires (comme c'était le cas pour le 1-phényléthanol **48**).

TABLEAU 1.9 – Déshydrogénation du cyclohexanol **51** ou du 2-octanol **53** en présence de métaux non-nobles.

Ref.	catalyseur ( $n_{51}$ ou $53/n_{\text{métal}}$ )	accepteur d'H (éq)	Réactif	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)	TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
							<b>52</b> ou <b>54</b>	
1	[87, 88]	<b>Cu</b> / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (6-8)	styrène (1)	90	3	99	98	3
2							<b>53</b>	100
3	[89]	<b>Cu</b> / $\text{La}_2\text{O}_3$ -1 (8)	styrène (2)	150	1	77	100	6
4							<b>53</b>	99,5
5	[90]	<b>Cu</b> / $\text{La}_2\text{O}_3$ -2 (7)	styrène (4)	110	5	61	100	0,9
6							<b>53</b>	100
7	[91]	<b>Cu</b> / $\text{MgO}$ (8)	styrène (4)	150	1	99	100	8
8	[92]	<b>Cu</b> /HT (17)	-	140	18	99	94	1
9							<b>53</b>	130

Catalyseurs et conditions :

**Cu**/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 8%**Cu**/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $C_{51}$  ou  $53$  = 0,1-0,12 mol/L, toluène (8 mL),  $\text{N}_2$ . **Cu**/ $\text{La}_2\text{O}_3$ -1 = 8%**Cu**/ $\text{La}_2\text{O}_3$  (le support est un mélange de  $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{LaOOH}$ ),  $C_{51}$  ou  $53$  = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL),  $\text{N}_2$ . **Cu**/ $\text{La}_2\text{O}_3$ -2 = 9,2%**Cu**/ $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  (le support est sous forme de nanobatonnets),  $C_{51}$  ou  $53$  = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL),  $\text{N}_2$ . **Cu**/ $\text{MgO}$  = 8%**Cu**/ $\text{MgO}$ ,  $C_{51}$  ou  $53$  = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL),  $\text{N}_2$ . **Cu**/HT = **Cu**/hydrotalcite,  $C_{51}$  ou  $53$  = 0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar.

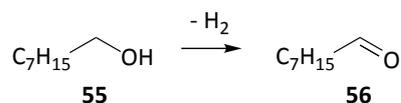
### 1.3.4.3 Alcools aliphatiques primaires

Le 1-octanol **55** est le substrat modèle généralement employé pour évaluer les systèmes catalytiques hétérogènes de déshydrogénation d'alcools aliphatiques primaires.

En présence de la combinaison Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  - cyclohexène [77], les alcools aliphatiques et cycloaliphatiques primaires, les  $\alpha$ -hydroxy esters et 1,2-aminoalcools secondaires ne réagissent pas (pour le 1-octanol : tableau 1.10 entrée 1, 1 % de conversion en 5 h à 80 °C). Sans accepteur d'hydrogène, les systèmes catalytiques Ru ou Ag supporté (tableau 1.10 entrées 2-3) sont très peu efficaces pour la déshydrogénation du 1-octanol par rapport à celle des autres alcools (en particulier pour le système Ag/HT, TOF = 0,08  $\text{h}^{-1}$  à partir du 1-octanol, 5  $\text{h}^{-1}$  à partir du 2-octanol, 6,4  $\text{h}^{-1}$  pour l'alcool benzylique et 13  $\text{h}^{-1}$  pour le 1-phényléthanol).

Les catalyseurs au Cu supporté sur des solides basiques (oxyde de lanthane [89] sous forme de poudre ou de nanobatonnets [90], et oxyde de magnésium [91]) développés par le groupe de Shen en combinaison avec le styrène comme accepteur d'H, ont été évalués pour le transfert d'H 1-octanol/styrène (tableau 1.10 entrées 5-8). Dans des conditions similaires (90 °C, 24 h, 1-2 éq. de styrène,  $n_{\text{alcool}}/n_{\text{Cu}}$  = 6-8), des conversions faibles ont été obtenues (4-12 %) en présence de Cu/ $\text{La}_2\text{O}_3$  [89] ou de Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  [87, 88], mais avec de très bonnes sélectivités en aldéhyde (> 97 %, tableau 1.10, entrées 4 et 5). En travaillant à plus forte température (150 °C au lieu de 90 °C) il est possible d'obtenir des conversions raisonnables (63-87 % en quelques heures, soit des TOF = 1,5-2,5  $\text{h}^{-1}$ , tableau 1.10 entrées 6-8) [89-91]. De plus, des sélectivités totales en octanal sont maintenues. Le mécanisme proposé par les auteurs est détaillé dans la partie 1.3.4.4.

En présence de catalyseurs Cu/HT à 130 °C, la déshydrogénation du 1-octanol en l'absence d'accepteur [92] ne permet d'obtenir que 19 % de conversion en 12 h (tableau 1.10 entrée 9, TOF

TABLEAU 1.10 – Déshydrogénation catalytique du 1-octanol **55** en phase liquide.

Ref.	catalyseur (n <sub>55</sub> /n <sub>métal</sub> )	accepteur d'H (éq) <sup>1</sup>	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)	TOF (h <sup>-1</sup> )
						<b>56</b>	
1	[77] <b>Pd</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (163)	cyclohexène (2)	80	5	1	100	0,3
2	[80] <b>Ru</b> /AlO(OH) (17)	-	110	24	- <sup>a</sup>	23 <sup>a</sup>	1
3	[82] <b>Ag</b> /HT (32)	-	130	72	17	99	0,08
4	[87, 88] <b>Cu</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6)	styrène (1)	90	24	4	100	0,01
5	[89] <b>Cu</b> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 (8)	styrène (2)	90	24	12	97	0,04
6		styrène (2)	150	2	63	100	2,5
7	[90] <b>Cu</b> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2 (7)	styrène (4)	150	3	87	99	2
8	[91] <b>Cu</b> /MgO (8)	styrène (4)	150	3	58	>99	1,5
9	[92] <b>Cu</b> /HT (17)	-	130	12	19	47	0,27

Catalyseurs et conditions :

*Catalyseurs métaux nobles supportés* : **Pd**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>55</sub> = 0,26 mol/L, cyclohexane (30 mL), Ar. **Ru**/AlO(OH) = 2,5%Ru/AlO(OH), C<sub>55</sub> = 0,2 mol/L, toluène (5 mL), Ar. **Ag**/HT = 0,5%Ag/hydrotalcite, C<sub>55</sub> = 0,06, p-xylène (5 mL), Ar.

*Catalyseurs métaux non-nobles supportés* : **Cu**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>55</sub> = 0,1 mol/L, toluène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 = 8%Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (le support est un mélange de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et LaOOH), C<sub>55</sub> = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 = 9,2%Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (le support est sous forme de nanobatonnets), C<sub>55</sub> = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/MgO = 8%Cu/MgO, C<sub>55</sub> = 0,25 mol/L, mésitylène (8 mL), N<sub>2</sub>. **Cu**/HT = Cu/hydrotalcite, C<sub>55</sub> = 0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar.

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

= 0,27 h<sup>-1</sup>).

### 1.3.4.4 Mécanismes proposés

Les travaux rapportés montrent souvent l'utilisation de catalyseurs au cuivre réduit, supporté sur un solide comportant des sites basiques (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydrotalcites).

Le rôle du support a fait l'objet d'études notamment par mélanges mécaniques de catalyseur Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du support seul Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la déshydrogénation du 2-propanol en acétone en présence de styrène comme accepteur d'H [86]. Le rendement en acétone est d'autant plus grand que la proportion de support est importante (88 % en présence de mélange Cat11Sup89 contre 4 % en présence de mélange Cat100Sup0, tableau 1.11 entrées 5 et 1), mais est nul en présence du support seul (tableau 1.11 entrée 6). Dans la notation Cat $x$ Sup $y$ ,  $x$  représente la fraction massique de catalyseur et  $y$  celle du support ajouté. Cat100Sup0 est le catalyseur ayant subi le même traitement mécanique que les mélanges afin d'écartier un effet éventuel de cette opération.

TABLEAU 1.11 – Déshydrogénation du 2-propanol en présence de styrène comme accepteur d'H et de mélanges mécaniques Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [86].

Entrée	Catalyseur	Masse de solide (g)	Masse de Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	Rdt. acétone (%)
1	Cat100Sup0	1	1	4,0
2	Cat75Sup25	1,33	1	18,9
3	Cat50Sup50	2	1	35,8
4	Cat25Sup75	4	1	68,3
5	Cat11Sup89	9	1	88,1
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	0	0

Conditions : 2-propanol (2 g), styrène 1,5 éq, dioxane (50 mL), N<sub>2</sub>, 180 °C, 8 h.

Les auteurs [86] proposent un mécanisme faisant intervenir les sites basiques du support et la phase métallique supportée (figure 1.20).

Initialement, l'adsorption de l'alcool se ferait majoritairement sur le support par rapport aux particules de cuivre (figure 1.20 étape 1).

Ensuite, la déshydrogénation de l'alcool aurait lieu sur le solide en deux temps (figure 1.20 étape 2). D'abord, l'alcool est dissocié en alcoolate et atome d'hydrogène adsorbés sur un site basique du support, puis l'alcoolate est transféré par un phénomène de *spillover* sur une particule de Cu où a lieu l'extraction de l'atome d'hydrogène en  $\alpha$  de l'alcoolate. Le composé carbonyle formé désorbe ensuite de la surface du catalyseur. Le *spillover* d'une espèce adsorbée consiste en un déplacement de cette espèce depuis une surface jusqu'à une autre de nature différente sur laquelle elle n'aurait pas pu être créée [86, 95], ici entre le support et les particules de cuivre.

Les atomes d'H adsorbés sur le support diffuseraient ensuite jusqu'à une particule de Cu (figure 1.20 étape 3) pour pouvoir hydrogéner l'accepteur d'H (figure 1.20 étape 4). La déshydrogénation de l'alcool et l'hydrogénation de l'accepteur se feraient donc sur des sites différents.

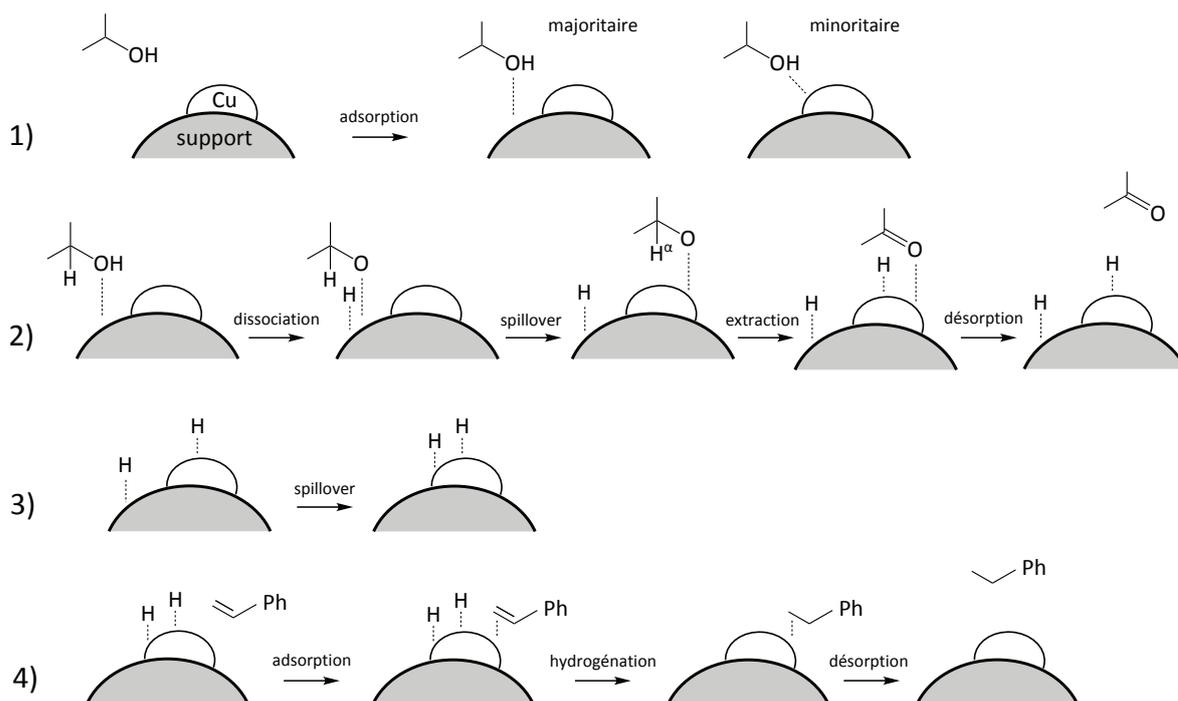


FIGURE 1.20 – Mécanisme de déshydrogénation du 2-propanol en acétone sur catalyseur Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en présence de styrène comme accepteur d'hydrogène [86].

La formation de l'alcoolate au contact du support basique et l'extraction de l' $\alpha$ -H sur la particule de Cu ont été mises en évidence par spectroscopie infrarouge lors de l'adsorption du 1-octanol sur des catalyseurs au Cu supporté sur des nanobatonnets de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> [90] (figure 1.21).

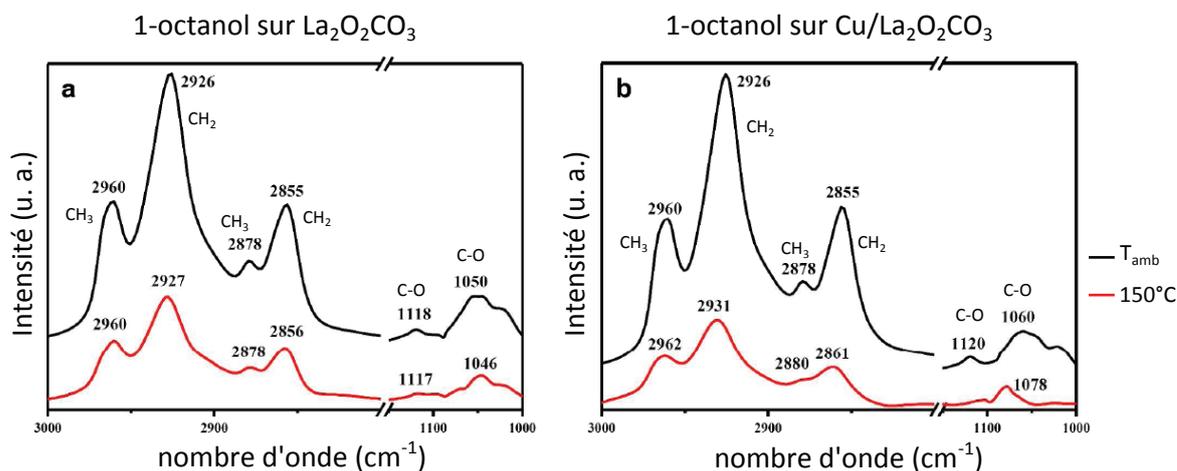


FIGURE 1.21 – Spectroscopie infrarouge de l'adsorption du 1-octanol sur a) La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> b) Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à température ambiante (courbes du haut) et à 150 °C (courbes du bas) [90].

Les bandes entre 3000 et 2800 cm<sup>-1</sup> correspondent aux modes l'élongation des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>. Sur le spectre a de la figure 1.21 a) (courbe du haut), les bandes à 1118 cm<sup>-1</sup> et 1050 cm<sup>-1</sup> correspondent à l'élongation de la liaison C-O de l'alcoolate, respectivement lié au support de manière monodentate et bidentate. L'élévation de la température à 150 °C a pour

effet de diminuer l'intensité de ces bandes avec une variation négligeable du nombre d'onde de celles-ci (figure 1.21 a courbe du bas).

En présence de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (figure 1.21 b), les bandes correspondant aux groupes CH<sub>3</sub> ne sont pas modifiées par l'élévation de la température à 150 °C, mais les bandes correspondant aux groupes CH<sub>2</sub> sont déplacées de 5–6 cm<sup>-1</sup>, montrant un effet du Cu par exemple par l'activation de la liaison α-C–H. Aussi, les bandes correspondant à l'élongation de la liaison C–O sont profondément modifiées avec l'élévation de la température : passage de deux bandes à 1120 et 1060 cm<sup>-1</sup> à température ambiante, à une bande à 1078 cm<sup>-1</sup> à 150 °C. Ceci peut être interprété comme le passage de l'alcoolate adsorbé sur un site du support à un site de cuivre métallique.

Ce mécanisme faisant intervenir des sites basiques a également été avancé pour le transfert d'H 1-octanol/styrène en présence de catalyseurs Cu/MgO [91]. Les auteurs ont tenté d'étudier l'effet de la taille des particules de Cu sur la réaction [96] mais la variation des performances en fonction de la taille des particules nous semble insuffisante pour conclure quant à un effet de ce paramètre.

On peut imaginer que ce mécanisme est valable en présence d'autres métaux, en l'absence d'accepteur d'hydrogène : sur la figure 1.20 après l'étape 3 les atomes d'hydrogène adsorbés peuvent se combiner pour former de l'hydrogène moléculaire. Un flux de gaz inerte est souvent utilisé pour entraîner l'H<sub>2</sub> formé [70, 82, 83].

Alternativement, un mécanisme concernant la déshydrogénation d'alcools en l'absence d'accepteur d'hydrogène pour la production d'H<sub>2</sub> en présence de métaux nobles supportés sur des solides combinant des sites acides et des sites basiques comme Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [97] ou Au/HT [83, 98] a été proposé.

Les hydrotalcites (HT) sont des hydroxydes doubles lamellaires contenant des ions carbonates et des molécules d'eau faiblement liées dont la structure est présentée figure 1.22. Ces solides sont très sensibles à la déshydratation et à la décarbonatation (obtention d'un mélange d'oxydes à 400 °C [99]), c'est pourquoi la structure du support dans le solide final peut être totalement différente de la structure attendue à cause des traitements thermiques appliqués lors des synthèses de catalyseurs.

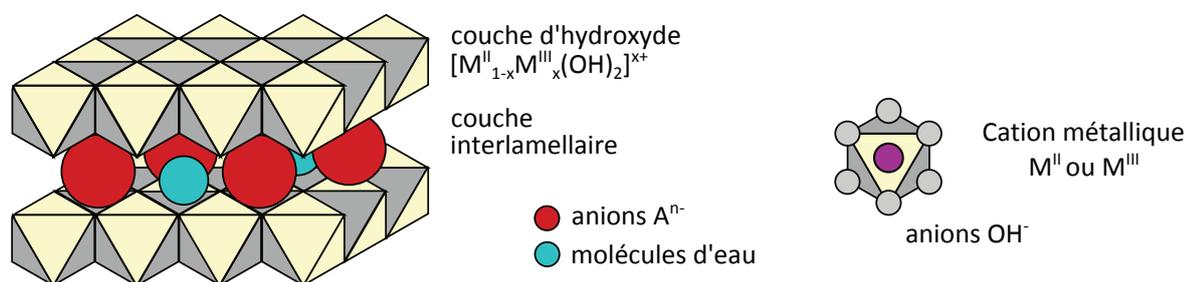


FIGURE 1.22 – Structure des hydroxydes doubles lamellaires (hydrotalcites).

Les hydrotalcites les plus courantes sont des hydroxydes doubles lamellaires de magnésium et d'aluminium avec des rapports molaires Mg/Al de 2 ou 3. Après traitement sous air ou sous gaz inerte à plus de 400 °C, un mélange d'oxydes de magnésium et d'aluminium est obtenu, qui possède des sites basiques (ions O<sup>2-</sup>, paires Mg<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>, groupes OH) et acides de Lewis (Mg<sup>2+</sup>

et  $\text{Al}^{3+}$ ) [99].

Shimizu et al. [97] et Fang et al. [83] ont étudié la déshydrogénation en l'absence d'accepteur respectivement du 2-propanol en présence de  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et de l'alcool benzylique en présence de  $\text{Au}/\text{HT}$ , et proposent un mécanisme similaire faisant intervenir les sites basiques et acides du support, et les particules métalliques (figure 1.23).

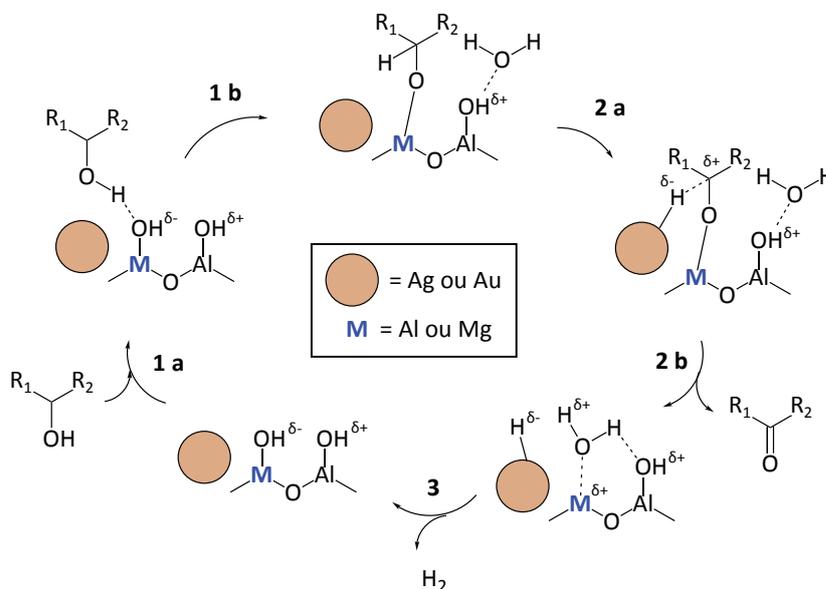


FIGURE 1.23 – Mécanisme proposé pour la déshydrogénation d'alcools sur  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  [97] ou  $\text{Au}/\text{HT}$  [83].

La première étape serait l'abstraction du proton alcoolique par un site basique  $\text{M}-\text{OH}^{\delta-}$  (figure 1.23 étape 1 a) qui permet de former un alcoolate lié à un atome  $\text{M}$  et une molécule d'eau liée à un site acide  $\text{Al}-\text{OH}^{\delta+}$  (figure 1.23 étape 1 b). Ensuite l'abstraction de  $\beta$ -H a lieu au niveau d'une particule métallique avec création d'une charge positive sur le carbone  $\alpha$  (figure 1.23 étape 2 a). Le composé carbonylé est libéré et une espèce hydrure adsorbée sur une particule métallique est créée (figure 1.23 étape 2 b). Cet hydrure réagit avec une molécule d'eau pour libérer  $\text{H}_2$  et régénérer le site  $\text{M}-\text{OH}^{\delta-}$  (figure 1.23 étape 3). Le fait que la molécule d'eau soit adsorbée sur un site acide  $\text{M}^{\delta+}$  favoriserait son attaque par l'hydrure et accélérerait cette dernière étape. Ce mécanisme reprend les idées de Zaccheria et al. qui supposaient l'existence d'une charge positive sur l'atome de carbone portant la fonction alcool, et la nécessité d'avoir des sites acides sur le catalyseur [88].

Notons que la création d'un alcoolate sur un site basique par arrachement du proton alcoolique, et l'abstraction de l'atome d'hydrogène porté par le carbone en  $\alpha$  sur un site métallique (étapes présentes dans les deux mécanismes présentés figures 1.23 et 1.20) permettait également d'expliquer le mécanisme de déshydrogénation en catalyse homogène en présence de complexe d'Ir comportant des ligands azotés (voir figure 1.12 partie 1.3.2.1).

Les propriétés attendues des catalyseurs développés dans cette étude sont des sites basiques (pour activer la déshydrogénation de l'alcool) et des particules métalliques (pour l'hydrogénation de l'accepteur d' $\text{H}$ ). L'étude des solides contenant des sites acides n'est pas à exclure, qui semblent

utiles pour la recombinaison des H adsorbés lors de la déshydrogénation d'alcools en absence d'accepteur d'H.

### 1.3.4.5 Conclusion

Les métaux nobles supportés sont des catalyseurs efficaces pour la déshydrogénation des alcools  $\alpha$ -aromatiques en présence ou non d'accepteur d'H (généralement oléfinique, le plus efficace étant le cyclohexène). Les alcools aliphatiques secondaires ou primaires se montrent plus réfractaires à la déshydrogénation en présence de métaux nobles.

En présence de métaux non-nobles (Cu), le styrène est utilisé comme accepteur d'H et permet le transfert d'hydrogène à partir d'alcools aliphatiques, notamment les alcools primaires. Cependant, la réactivité de ces derniers est généralement bien plus faible que celle des alcools secondaires ou  $\alpha$ -aromatiques. Des résultats récents [89–91] montrent le potentiel de catalyseurs Cu/support basique pour la déshydrogénation des alcools y compris primaires.

### 1.3.5 Déshydrogénation/isomérisation d'alcools allyliques

La déshydrogénation d'alcools allyliques **30** en l'absence d'une autre molécule accepteur d'hydrogène pose un problème de chimiosélectivité car la double liaison C=C du substrat peut servir d'accepteur d'hydrogène. Des produits d'hydrogénation sont alors susceptibles d'apparaître.

Par ailleurs, il est tout à fait intéressant d'étudier l'isomérisation des alcools allyliques **30** en aldéhydes/cétones saturés **32**, qui est une transformation traditionnellement réalisée en deux étapes d'oxydation puis réduction (par exemple figure 1.24 [100]).

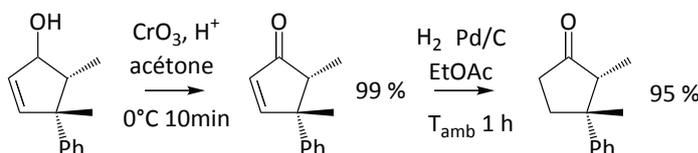
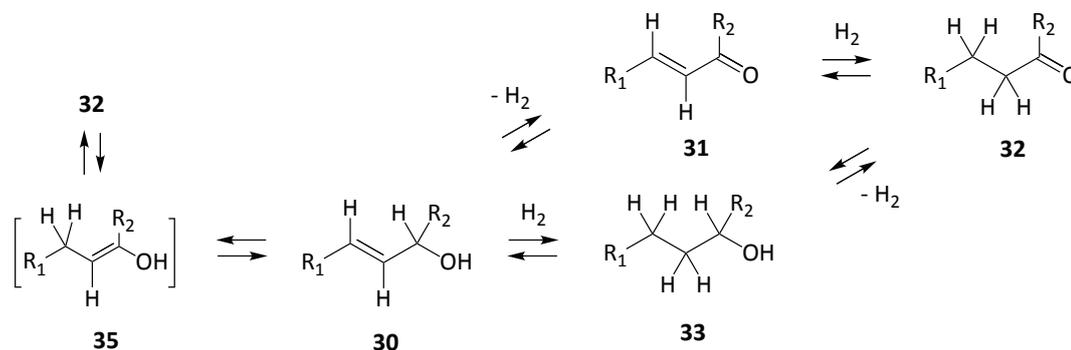


FIGURE 1.24 – Isomérisation d'alcool allylique en deux étapes [100].

#### 1.3.5.1 En présence de métaux nobles sous atmosphère inerte

Des systèmes de déshydrogénation ou d'isomérisation d'alcools allyliques secondaires utilisant des métaux nobles ont été développés sous atmosphère inerte (tableau 1.12).

Coquerel et al. [101, 104] ont réalisé l'isomérisation d'alcools allyliques secondaires **30** en présence de Pd/C et de triéthylamine (tableau 1.12 entrées 1–3). La sélectivité en cétone **32** est de 72–91 % à partir d'alcools qui possèdent une double liaison C=C terminale (entrées 1–2), mais elle est de seulement 34 % lorsque la double liaison C=C est substituée par un aromatique, et une formation plus importante des produits **31** et **33** est alors observée (entrée 3). Ce système est cependant inefficace pour un alcool allylique primaire comme le géraniol (pas de réaction en 72 h, tableau 1.14 entrée 2).

TABLEAU 1.12 – Déshydrogénation/isomérisation d'alcools allyliques secondaires **30** en catalyse hétérogène en l'absence d'accepteur d'H.

Ref.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	catalyseur (n <sub>30</sub> /n <sub>métal</sub> )	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)			TOF (h <sup>-1</sup> )	
							<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>		
1	H	Ph		150	3	97	1	91	5	6	
2	[101]	H	Cy	<b>Pd</b> /C (20)	150	3	100	1	72	17	7
3		Ph	CH <sub>3</sub>		120	6	100	32	34	34	3
4	[80]	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>Ru</b> /AlO(OH) (17)	110	10	- <sup>a</sup>	97 <sup>a</sup>	-	-	2
5		H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	<b>Ru</b> (OH) <sub>x</sub> (100)	90	3	98	-	99	-	33
6	[102]	H	Ph	<b>Ru</b> (OH) <sub>x</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (100)	120	3	94	-	>99	-	31
7		H	H <sub>2</sub> C=C <sub>4</sub> H <sub>7</sub>	/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50)	120	15	91	-	99	-	3
8	[103]	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<b>[Rh]</b> -COF (5000)	85	1,5	99	0	100	0	3333
9		H	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	/BaSO <sub>4</sub> (3000)	100	22	85	0	100	0	116

Catalyseurs et conditions :

**Pd**/C = 10%Pd/C, C<sub>30</sub> = 0,8 mol/L, NEt<sub>3</sub> (0,1-0,2 éq), toluène (1,5 mL), Ar. **Ru**/AlO(OH) = 2,5%Ru/AlO(OH), C<sub>30</sub> = 0,2 mol/L, toluène (5 mL), Ar. **Ru**(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Ru(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>30</sub> = 0,33 mol/L, toluène deutéré ou non (1,5-3 mL), Ar. **[Rh]**-COF/BaSO<sub>4</sub> = [Rh]-COF/BaSO<sub>4</sub> (COF = *catalyst organic framework*, complexe immobilisé dans un réseau polymère) + AgBF<sub>4</sub>, sans solvant, pas d'infos sur l'atmosphère.

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

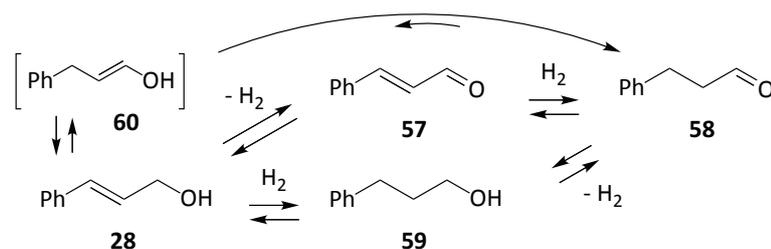
Le catalyseur Ru/AlO(OH) présenté dans les parties précédentes permet de déshydrogéner différents alcools (1-phényléthanol, alcool benzylique, 2-octanol et 1-octanol) en absence d'accepteur d'hydrogène [80]. Ce système permet également de déshydrogéner le 3-heptèn-2-ol en cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée **31** avec une sélectivité de 97 % (tableau 1.12 entrée 4), montrant que la double liaison C=C n'est pas hydrogénée dans ces conditions. En présence de Ru(OH)<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'isomérisation de différents alcools allyliques secondaires est réalisée avec des sélectivités élevées (99 %, tableau 1.12 entrées 5–7) [102]. Le 1,7-octadièn-3-ol est transformé sélectivement en 7-octèn-3-one, montrant que la double liaison C=C allylique est beaucoup plus réactive que la C=C isolée sur un substrat comportant deux doubles liaisons (tableau 1.12 entrée 7).

Corkum et al. ont développé un catalyseur à base de complexe de Rh immobilisé dans un polymère, supporté sur sulfate de baryum, pour l'isomérisation d'alcools allyliques secondaires **30** (tableau 1.12 entrées 8–9) [103]. Le 1-pentèn-3-ol ou le 1-octèn-3-ol sont sélectivement transformés en cétones saturées **32**. La réactivité du 1-octèn-3-ol est beaucoup plus faible que celle du 1-

pentèn-3-ol (TOF = 116 h<sup>-1</sup>, entrée 9, contre 3333 h<sup>-1</sup>, entrée 8), ce qui pourrait être attribué à des limitations diffusionnelles.

Les données présentées dans le tableau 1.12 semblent montrer qu'en présence de métaux nobles, les alcools allyliques **30** dont la double liaison C=C est monosubstituée (R<sub>1</sub> = H) sont plus facilement isomérisés en cétone saturée **32** que les alcools allyliques dont la double liaison C=C est présente au sein d'une chaîne carbonée (R<sub>1</sub> ≠ H).

TABLEAU 1.13 – Déshydrogénation de l'alcool cinnamique en catalyse hétérogène.



Ref.	Ref.	catalyseur (n <sub>28</sub> /n <sub>métal</sub> ) <sup>0</sup>	accepteur d'H (éq)	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)			TOF (h <sup>-1</sup> )
							<b>57</b>	<b>58</b>	<b>59</b>	
1	[75, 76]	<b>Pd</b> /C (16)	éthylène (gaz)	50	96	- <sup>a</sup>	64 <sup>a</sup>	-	-	0,1
2	[77]	<b>Pd</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (159)	cyclohexène (2)	80	5	87	20,5	>20,5	>20,5	28
3	[105]	<b>Pd</b> (OH) <sub>2</sub> /C (14)	-	amb	0,17	- <sup>a</sup>	-	92 <sup>a</sup>	0 <sup>a</sup>	90
4	[82]	<b>Pd</b> /HT (200)	-	110	18	>99	48	32	20	11
5	[82]	<b>Ag</b> /HT (215)	-	110	18	>99	>99	-	-	12
6	[82]	<b>Ru</b> /HT (200)	-	110	18	72	63	10	15	8
7	[79]	<b>Ru</b> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6)	-	110	9	72	99	-	-	0,5
8	[80]	<b>Ru</b> /AlO(OH) (17)	-	110	12	- <sup>a</sup>	93 <sup>a</sup>	-	-	1

Catalyseurs et conditions :

**Pd**/C = 10%Pd/C, MeCN (1,5-8 mL), éthylène (1 atm). **Pd**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>28</sub> = 0,25 mol/L, cyclohexane (30 mL), Ar. **Pd**(OH)<sub>2</sub>/C = 20%Pd(OH)<sub>2</sub>/C pré-activé sous H<sub>2</sub> à T<sub>amb</sub> pendant 30 min, C<sub>1</sub> = 0,08 mol/L, benzène (6 mL), N<sub>2</sub> ou Ar. **Pd**/HT, **Ag**/HT et **Ru**/HT = 0,5% Métal/hydrotalcite, C<sub>28</sub> = 0,2 mol/L, p-xylène (5 mL), Ar. **Ru**/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1,4%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>28</sub> = 0,1 mol/L, toluène (2 mL), Ar. **Ru**/AlO(OH) = 2,5%Ru/AlO(OH), C<sub>28</sub> = 0,2 mol/L, toluène (5 mL), Ar.

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

L'utilisation de catalyseur Pd/C en présence d'éthylène gazeux [75, 76] permet d'obtenir un rendement en cinnamaldéhyde **57** de 64 % en 4 j à partir de l'alcool cinnamique **28** (tableau 1.13 entrée 1) et un rendement en isophorone **62** de 75 % en 4 j à partir de l'isophorol **61** (figure 1.25). À partir du géraniol **29** ou du nérol, le rendement en citral **66** en 4 j est de seulement 21-36 % (tableau 1.14 entrée 1). Ces réactions sont lentes (TOF = 0,04 h<sup>-1</sup>) et on ne connaît pas la sélectivité en autres produits.

La combinaison Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - cyclohexène utilisée par Keresszegi et al. décrite dans les parties précédentes présente une limitation concernant la déshydrogénation d'alcools qui comportent un groupe fonctionnel réductible comme les liaisons C=C [77]. La sélectivité en produit de déshydrogénation est alors faible car le réactif joue le rôle d'accepteur d'hydrogène : 20,5 % de sélectivité en cinnamaldéhyde **57** lors de la déshydrogénation de l'alcool cinnamique **28**, tableau

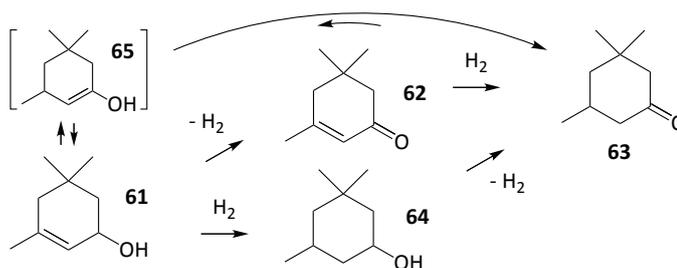


FIGURE 1.25 – Déshydrogénation de l'isophorol **61** en isophorone **62**, et autres réactions de transfert d'H.

1.13 entrée 2, et seulement 7,5 % de sélectivité en isophorone **62** à partir de l'isophorol **61** à 41 % de conversion en 5 h, figure 1.25.

Un catalyseur  $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$  pré-activé sous  $\text{H}_2$  [105] est employé pour l'isomérisation de l'alcool cinnamique **28** en dihydrocinnamaldéhyde **58** en l'absence d'accepteur d'hydrogène à température ambiante (tableau 1.13 entrée 3). Les performances sont élevées ( $\text{TOF} = 90 \text{ h}^{-1}$ ) et le rendement de 92 % en produit d'isomérisation montre une bonne sélectivité de cette réaction. Les données ne nous permettent pas de conclure sur la nature du produit intermédiaire de l'isomérisation (**57**, **59** ou **60**).

Pour la déshydrogénation de l'alcool cinnamique en l'absence d'accepteur d'hydrogène en présence de métaux nobles supportés sur hydrotalcite (tableau 1.13 entrées 4–6), une transformation quantitative en cinnamaldéhyde est observée en présence d'Ag/HT (entrée 5), alors que les catalyseurs Ru/HT (entrée 6) et Pd/HT (entrée 4) conduisent également au produit d'isomérisation **58** et d'hydrogénation **59** du substrat [82]. La sélectivité en cinnamaldéhyde **57** en présence d'Ag/HT vient de la faible capacité de de l'hydrogène adsorbé sur l'Ag à réduire une  $\text{C}=\text{C}$  (les auteurs avaient montré que le 1-phényléthanol était déshydrogéné en acétophénone avec libération d' $\text{H}_2$  gazeux sans hydrogéner le styrène en présence d'Ag/HT, voir parties précédentes).

Les catalyseurs au Ru supporté sur alumine [79] ou sur oxy-hydroxyde d'aluminium [80] cités dans les parties précédentes, évalués pour la déshydrogénation de l'alcool cinnamique **28** (tableau 1.13 entrées 7–8), permettent de déshydrogéner quantitativement cet alcool allylique sans hydrogéner la double liaison  $\text{C}=\text{C}$  allylique.

TABLEAU 1.14 – Déshydrogénation du géraniol ou du nérol en catalyse hétérogène.

Le schéma réactionnel illustre la déshydrogénation du géraniol/nérol (29) en citronellol (67) et citral (66). Le citral (66) peut être hydrogéné en citronnellal (40) ou en isopulégol (41) en présence d'un catalyseur (cat.) et d'un acide. Le citronnellal (40) peut être hydrogéné en isopulégol (41). Les réactions sont réversibles, avec des flèches indiquant les conditions de déshydrogénation (-H<sub>2</sub>) et d'hydrogénation (H<sub>2</sub>).

Ref.	catalyseur (n <sub>1</sub> /n <sub>métal</sub> )	accepteur d'H (éq)	T (°C)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)			TOF (h <sup>-1</sup> )
						66	67	41	
1	[75] Pd/C-1 (14)	éthylène (gaz)	50	96	- <sup>a</sup>	21-36 <sup>a</sup>	-	-	0,04
2	[101] Pd/C-2 (20)	-	160	72	0	-	-	-	0
3	[106] Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	-	90	5	82	-	26	72	0,8

Catalyseurs et conditions :

**Pd/C-1** = 10%Pd/C, MeCN (1,5–8 mL), éthylène (1 atm). **Pd/C-2** = 10%Pd/C, C<sub>29</sub> = 0,8 mol/L, NEt<sub>3</sub> (1 éq), toluène (1,5 mL), Ar. **Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** = 8%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>29</sub> = 0,08 mol/L, n-heptane (8 mL), N<sub>2</sub>.

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

### 1.3.5.2 En présence de métaux nobles sous hydrogène

TABLEAU 1.15 – Isomérisation d'alcools allyliques **30** sous H<sub>2</sub> en présence de nanoparticules de Pd stabilisées par des ligands soufrés [107].

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)		TOF (h <sup>-1</sup> )
					32	33	
1	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4	100	92	8	5
2	H	H	4	100	95	5	5
3	CH <sub>3</sub>	H	24	24	17	83	0,2

Conditions : catalyseur composé de nanoparticules de Pd stabilisées par des ligands soufrés, C<sub>30</sub> = 0,58 mol/L, CDCl<sub>3</sub> (5 mL), H<sub>2</sub> (atm).

<sup>a</sup> Pas d'informations sur la conversion (sélectivité = rendement rapporté par les auteurs).

Le palladium supporté (par exemple sur charbon) est un catalyseur largement utilisé pour les réactions d'hydrogénation de C=C. Les conditions réactionnelles peuvent être très douces pour certains substrats (bullage d'H<sub>2</sub> à température ambiante, par exemple lors de la 2<sup>ème</sup> étape de la réaction présentée figure 1.24). L'utilisation de palladium métallique sous forme de nanoparticules empoisonnées par des ligands soufrés en présence d'H<sub>2</sub> à température ambiante est rapportée pour l'isomérisation d'alcools allyliques, l'hydrogène ayant un rôle catalytique (tableau 1.15) [107]. Le 1-pentèn-3-ol **30** (tableau 1.15 entrée 1) est transformé en cétone saturée **32** avec 92 % de sélectivité, le sous-produit étant l'alcool saturé **33** issu de l'hydrogénation du réactif. Ce système permet également d'isomériser l'alcool allylique en propanal avec une sélectivité élevée (95 %, tableau 1.15 entrée 2). Cependant, un alcool allylique dont la double liaison C=C est substituée (2-butèn-1-ol) est majoritairement hydrogéné en alcool saturé (tableau 1.15 entrée 3).

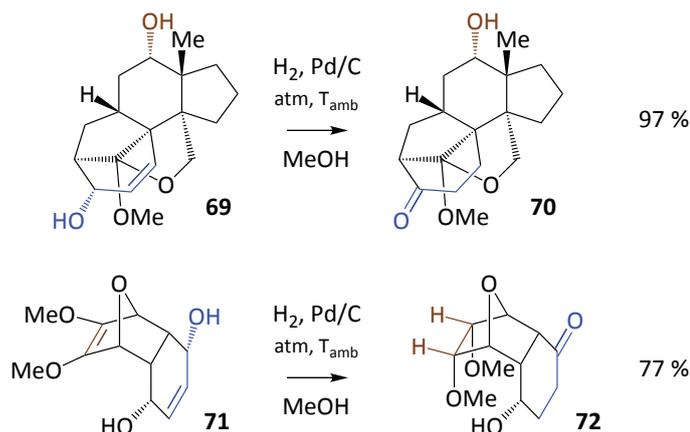


FIGURE 1.26 – Isomérisation d'alcools allyliques sous H<sub>2</sub> à température ambiante en présence de Pd/C [108, 109].

D'autres cas d'isomérisation d'alcools allyliques en présence d'H<sub>2</sub> et de palladium métallique sont rapportés (figure 1.26).

Wang et Chen [108] ont montré qu'il était possible de réaliser l'isomérisation la fonction alcool allylique secondaire d'un substrat complexe (**69**) en présence de Pd/C sous H<sub>2</sub> à température ambiante (figure 1.26). Le produit d'isomérisation **70** est obtenu avec un rendement élevé de 97 %. La fonction alcool secondaire non allylique présente sur le substrat n'est pas déshydrogénée dans ces conditions, donc l'isomérisation de la fonction alcool allylique ne passe pas par une étape de réduction de la C=C suivie d'une étape de déshydrogénation de l'alcool (soit il s'agit d'une déshydrogénation d'alcool allylique **30** en cétone allylique **31** qui est ensuite hydrogénée en cétone saturée **32**, soit plus probablement l'isomérisation passe par un énol **35**).

Constantino et al. [109] ont réalisé l'isomérisation d'une fonction alcool allylique secondaire d'un autre substrat complexe (**71**) dans les mêmes conditions (figure 1.26). Dans ce cas, l'hydrogénation d'une double liaison C=C isolée tétrasubstituée est observée en même temps que l'isomérisation de la fonction alcool allylique (composé **72**). Les procédés d'isomérisation d'alcools allyliques en présence de palladium et d'hydrogène peuvent donc être appliqués uniquement à certains substrats (qui ne possèdent pas de fonction réductible).

### 1.3.5.3 En présence de catalyseurs au Cu

Zaccheria et al. [87, 88] ont étudié la réactivité du carvéol **73** en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de styrène ou non comme accepteur d'hydrogène. En absence de styrène (tableau 1.16 entrée 1), la dihydrocarvone **75** est observée (produit d'isomérisation) avec un rendement de 60 % alors qu'en présence d'accepteur d'hydrogène, la carvone **74** est formée sélectivement (95 % de rendement en présence de 2 équivalents de styrène, tableau 1.16 entrée 3). Les auteurs ne mentionnent pas la formation des autres produits, mais il est possible qu'en l'absence de styrène il y ait transfert d'H entre 2 molécules de **73** pour former une molécule de **74** et une molécule de **76** (ce qui expliquerait la sélectivité de 60 % en **75**, tableau 1.16 entrée 1).

Ce catalyseur a également été utilisé pour étudier la réactivité du géraniol **29** sous atmo-

TABLEAU 1.16 – Déshydrogénation du carvéol **73** en catalyse hétérogène.

Ref.	catalyseur ( $n_1/n_{\text{métal}}$ )	accepteur d'H (éq)	t (h)	Conv. (%)	Sél. (%)		TOF ( $\text{h}^{-1}$ )
					<b>74</b>	<b>75</b>	
1	[87, 88] <b>Cu</b> / $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	-	100	-	60	-
2	[87, 88] <b>Cu</b> / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5)	styrène (1)	2,5	100	88	-	2
3	[87, 88] <b>Cu</b> / $\text{Al}_2\text{O}_3$ (5)	styrène (2)	1,5	100	95	-	3

Conditions : **Cu**/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 8%**Cu**/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $C_{73}$  = 0,08 mol/L, toluène (8 mL), 90 °C,  $\text{N}_2$ .

sphère inerte [106]. Les auteurs expliquent que **29** est isomérisé en citronellal **40**, qui est ensuite rapidement transformé en isopulégol<sup>3</sup> **41** par catalyse acide sur le support (tableau 1.14 entrée 3). L'étude de l'isomérisation du géranol en citronellal n'a pas été approfondie en utilisant un support non acide pour obtenir sélectivement le citronellal **40**. Une sélectivité en produit d'hydrogénation **67** (citronello) de 26 % est observée, probablement par transfert d'H à partir d'une autre molécule de géranol **29** qui se déshydrogénerait en citral **66** (la quantité de citral formé n'est cependant pas précisée).

### 1.3.6 Réactions consécutives

En synthèse multi-étapes, les atomes d'hydrogène libérés par la déshydrogénation catalytique d'alcools en l'absence d'accepteur d'hydrogène sacrificiel peuvent être utilisés pour une étape de réduction ultérieure. Par exemple les composés carbonylés formés par la déshydrogénation d'alcools peuvent réagir à leur tour lors de réactions supplémentaires, et les produits de ces réactions peuvent subir ensuite une réduction par l'hydrogène qui est resté sur le catalyseur. Cette méthodologie est appelée *emprunt* d'hydrogène (*hydrogen borrowing*) [21].

La figure 1.27 montre le couplage entre un alcool primaire et une amine primaire pour former une amine secondaire (N-alkylation d'amine à l'aide d'un alcool). L'alcool est déshydrogéné en aldéhyde, qui est mis en jeu dans une réaction de condensation avec une amine primaire pour former une imine, puis cette dernière est hydrogénée en amine secondaire. Cette réaction est catalysée par des complexes de Ru ou d'Ir. Ces catalyseurs permettent de réaliser d'autres réactions par la méthodologie d'*emprunt* d'hydrogène, comme par exemple la formation de C—C à partir de deux alcools, l'un des alcools étant transformé intermédiairement soit en nucléophile, soit en électrophile [21].

La méthodologie d'*emprunt* d'hydrogène peut également être utilisée en catalyse hétérogène.

3. À partir du citronellal en présence du support seul, la formation de 95 % d'isopulégol en 1 h est observée.

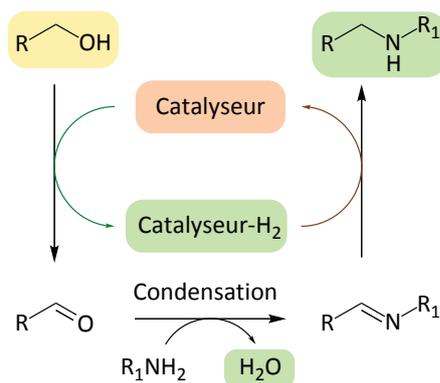


FIGURE 1.27 – Couplage entre un alcool et une amine primaires pour former une amine secondaire avec la méthodologie d'*emprunt* d'hydrogène [21].

Par exemple en présence de  $Cu_{95}Ag_5/Al_2O_3$  la N-alkylation de l'aniline avec l'alcool benzylique à  $140\text{ }^\circ\text{C}$  permet d'obtenir un rendement de 85 % en N-benzylaniline [110]. Des catalyseurs au Cu supporté sur hydrotalcite modifiée ou non, ont été utilisés pour la C-alkylation de cétones ou la N-alkylation d'amines avec des alcools [111].

Aussi, l'oxydation et la réduction simultanée de composés biosourcés peut être réalisée par transfert d'hydrogène en présence d'un catalyseur au Cu supporté sur une hydrotalcite de Cu-Al [112]. Le 1,4-butanediol est lactonisé en  $\gamma$ -butyrolactone (déshydrogénation) et le furfural ou dérivé est réduit en 2-méthylfurane (hydrogénation/hydrogénation), voir figure 1.28.

Ces réactions s'inscrivent parfaitement dans une démarche d'économie d'atomes, et constituent une perspective intéressante dans le domaine du transfert d'hydrogène à partir des alcools.

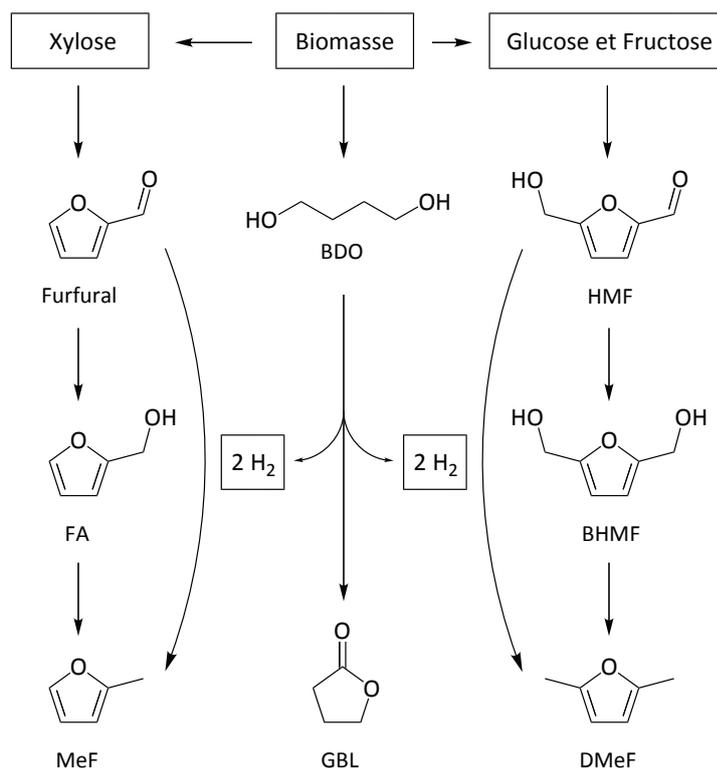


FIGURE 1.28 – Réduction du furfural et du 5-(hydroxyméthyl)furfural (HMF) en alcool furfurylique (FA), 2,5-bis(hydroxyméthyl)furane (BHMF), 2-méthylfuran (MeF) et 2,5-diméthylfuran (DMeF) par hydrogenation/hydrogenolysis et lactonisation du 1,4-butanediol (BDO) en  $\gamma$ -butyrolactone (GBL) [112].

## 1.4 Conclusions

Les catalyseurs à base de platine supporté se montrent efficaces pour réaliser l'oxydation aérobie des alcools. Ils peuvent être améliorés par ajout d'un métal promoteur comme Bi pour limiter les désactivations. Ils permettent notamment de réaliser l'oxydation sélective de substrats comportant d'autres fonctions (par exemple atome de chlore au sein d'un cycle hétéroaromatique, doubles liaisons C=C en position allylique ou isolée), sans que celles-ci ne soient touchées. Ce métal est par contre peu efficace pour la déshydrogénation d'alcools en conditions anaérobies.

En comparaison, le palladium métallique peut également être utilisé pour l'oxydation aérobie d'alcools, mais conduit à la formation de sous-produits par transfert d'hydrogène lorsque le substrat porte des fonctions réductibles (doubles liaisons C=C). En conditions anaérobies, ces réactions de transfert peuvent être exploitées pour la déshydrogénation d'alcools  $\alpha$ -aromatiques ou aliphatiques secondaire (pas les alcools primaires) en présence d'accepteur d'H sacrificiel (oléfine), ou pour l'isomérisation d'alcools allyliques (les performances dépendent de la substitution de la double liaison C=C allylique qui doit être faiblement substituée).

Le ruthénium est un métal très polyvalent. Il est largement utilisé en catalyse homogène pour la déshydrogénation d'alcools ou pour l'isomérisation d'alcools allyliques en conditions anaérobies. En catalyse hétérogène (sous différentes formes : complexe immobilisé, hydroxyde supporté ou nanoparticules métalliques supportées), ce métal permet la déshydrogénation d'alcools  $\alpha$ -

aromatiques, aliphatiques (pas les alcools primaires) en l'absence d'accepteur d'H, et concernant les alcools allyliques la nature de la phase active permet d'orienter la sélectivité soit vers le produit de déshydrogénation, soit vers le produit d'isomérisation.

L'or et l'argent supportés se montrent des candidats potentiellement intéressants pour la déshydrogénation d'alcools en l'absence d'accepteur d'H, pour les alcools aromatiques (or) ou portant une fonction réductible qui n'est pas touchée (argent).

Le cuivre supporté est le métal non-noble de choix pour réaliser la transformation d'alcools en conditions anaérobies. Supporté sur des solides basiques, il permet la déshydrogénation d'alcools (y compris les alcools aliphatiques primaires) en présence de styrène comme accepteur d'hydrogène. Les alcools allyliques secondaires peuvent être isomérisés en cétones saturées en l'absence d'accepteur d'H, ou sélectivement déshydrogénés en cétones  $\alpha,\beta$ -insaturées en présence de styrène comme accepteur d'H.

Dans le domaine de l'oxydation aérobie des alcools, les études concernant la compatibilité des catalyseurs utilisés avec une autre fonction sur la molécule portent surtout sur l'oxydation d'alcools aminés en acides aminés, et d'alcools portant une C=C en aldéhydes ou en acides. Cela nous encourage à évaluer les catalyseurs solides d'oxydation aérobie (métaux du groupe du platine supportés) avec d'autres alcools bi-fonctionnels (notamment chlorés). Le solvant (organique ou aqueux), le caractère acide ou basique de la solution, la présence d'un métal promoteur, voire la nature du métal actif, seront des paramètres à optimiser pour mener à bien ces réactions. Parallèlement, la recherche de conditions les plus douces possibles est une nécessité d'un point de vue énergétique d'une part mais surtout du point de vue de la sécurité.

La déshydrogénation catalytique d'alcools stratégiques sera réalisée en conditions aérobie ou anaérobies. L'utilisation de conditions anaérobies est attrayante puisqu'il n'y a pas les problèmes de sécurité rencontrés en présence de solvants inflammables. De plus, le travail à partir de molécules insaturées modèles comme le géraniol est particulièrement intéressant car l'on peut étudier soit la déhydrogénation en aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé (citrinal), soit l'isomérisation en aldéhyde saturé (citronellal). Ces études seront menées en présence de Pd, Ru, Ag ou Cu supportés.



# Chapitre 2

## Partie expérimentale

### 2.1 Techniques physicochimiques de caractérisation des solides

#### 2.1.1 Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire des différents éléments composant les catalyseurs solides s'effectue par spectrométrie d'émission optique dans une torche à plasma d'argon (ICP-OES, *Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy*) à l'aide d'un appareil ACTIVA de marque Horiba JOBIN YVON.

Les catalyseurs solides sont analysés après dissolution dans un mélange oxydant d'acides inorganiques ( $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) à 200–250 °C. Cette solution est introduite dans la torche à plasma, et une radiation caractéristique de l'élément à doser est émise. La mesure est quantitative grâce à un étalonnage de l'appareil réalisé par analyse de solutions de concentrations connues.

Cette méthode d'analyse permet également de doser la quantité de métal présente en phase liquide après les essais catalytiques (mesure de la lixiviation du métal). La lixiviation d'un métal se traduit par son passage dans le milieu réactionnel liquide : les atomes métalliques initialement présents au sein des particules supportées se retrouvent en solution sous forme de complexes.

#### 2.1.2 DRX de poudres

Les solides étudiés (supports et catalyseurs à différentes étapes de leur synthèse) sont analysés par diffractométrie de rayons X des poudres pour avoir une information sur les phases cristallines de l'échantillon et évaluer la taille des cristallites. Les appareils utilisés sont un diffractomètre D8Advance A25 pour les analyses sous air à température ambiante, et un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro MPD permettant de traiter l'échantillon pendant l'analyse (en chambre chauffante sous atmosphère contrôlée). Ces appareils utilisent la raie  $\text{K}\alpha$  du Cu (1,5406 Å).

Les phases cristallines des solides sont déterminées à l'aide du logiciel EVA par comparaison avec les fiches cristallographiques d'une base de données (généralement la base PDF-4 version 2012).

La formule de Scherrer permet d'évaluer la taille de cristallites à partir de la hauteur et de

la surface d'un pic.

$$\text{taille des cristallites} = \frac{\lambda}{\beta_i \cos \frac{2\theta}{2}}$$

Avec :

$\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$  pour la raie  $K\alpha_1$  du Cu.

$\beta_i$  = largeur intégrale<sup>1</sup>, corrigée de la largeur instrumentale en radians.

$(\beta_i)^2 = (\beta_{\text{mesure}})^2 - (\beta_{\text{instrumentale}})^2$  avec  $\beta_{\text{instrumentale}} = 0,06^\circ$ .

La méthode est limitée par le rapport signal/bruit, qui diminue notamment avec la fraction de la phase cristalline considérée et la taille des cristallites : les raies de diffraction sont de plus en plus difficiles à discerner à cause de leur élargissement lorsque la taille des cristallites diminue, et il n'y a généralement pas de détection pour des cristallites de diamètre  $< 2 \text{ nm}$ .

### 2.1.3 Analyse thermogravimétrique

Les solides sont caractérisés par analyse thermogravimétrique (ATG) à l'aide d'une microbalance en chambre chauffante sous atmosphère contrôlée de marque METTLER TOLEDO STAR<sup>e</sup> System. Une rampe de montée en température constante est appliquée durant l'analyse. Typiquement, 15-20 mg d'échantillon sont chauffés avec une rampe de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  sous un flux d'argon de 20 mL/min. La masse de l'échantillon en fonction de la température  $m = f(T)$  et la dérivée  $\Delta m/\Delta T = f(T)$  permettent d'identifier les pertes subies par les solides.

### 2.1.4 Mesure de surface spécifique

La physisorption de l'azote à  $-196^\circ\text{C}$  (isothermes partielles sur le domaine  $P/P_0 = 0,05-0,25$  où  $P_0$  est la pression de vapeur saturante de l'azote à  $-196^\circ\text{C}$ , c'est à dire 1 atm) est effectuée à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP2020, après traitement thermique des échantillons à  $150^\circ\text{C}$  pendant 12 h sous vide secondaire ( $10^{-4}$  mbar) permettant une désorption préalable des espèces adsorbés à la surface du solide.

L'exploitation de cette mesure par le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) permet d'obtenir la surface spécifique du solide (en  $\text{m}^2/\text{g}$ ) [113].

En pratique, l'équation suivante est utilisée :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P_0}$$

où

$P$  est la pression du gaz adsorbé et  $P_0$  sa pression de vapeur saturante

$V$  est le volume de gaz adsorbé

$V_m$  est le volume d'une monocouche de gaz adsorbé

$C$  est une constante

---

1. La largeur intégrale est la surface nette divisée par la hauteur nette; c'est la largeur d'un rectangle qui a la même hauteur et la même surface que le pic.

$P$ ,  $P_0$  et  $V$  sont mesurés expérimentalement, ce qui permet de tracer graphiquement  $\frac{P}{V(P_0 - P)}$  en fonction de  $\frac{P}{P_0}$ . La droite obtenue permet d'obtenir la valeur de  $\frac{1}{V_m C}$  (ordonnée à l'origine) et de  $\frac{(C - 1)}{V_m C}$  (pente), ce qui permet de calculer  $V_m$  et  $C$ . La valeur de  $V_m$  permet ensuite de calculer la surface de la monocouche de gaz adsorbé (en estimant la section d'une molécule adsorbée,  $0,162 \text{ nm}^2$  pour  $\text{N}_2$ ) qui permet, connaissant la masse de l'échantillon analysé, de calculer la surface spécifique du solide.

### 2.1.5 Microscopie électronique en transmission

La microscopie électronique à transmission (MET) est réalisée au moyen d'un microscope JEOL 2010 (source  $\text{LaB}_6$ , tension 200 kV) équipé d'un analyseur EDX Link ISIS d'Oxford Instrument.

La MET est une technique qui consiste à faire passer un faisceau d'électrons à travers un échantillon suffisamment mince pour que celui-ci n'absorbe pas tout le faisceau ( $< 100 \text{ nm}$  d'épaisseur). L'interaction entre le faisceau d'électrons et la matière donne naissance à une image grâce à un capteur placé derrière l'échantillon. L'exploitation de celle-ci permet notamment de mesurer la taille des particules métalliques déposées sur un support.

La préparation de l'échantillon est effectuée par dispersion du solide dans l'éthanol sous ultrasons, puis séchage après dépôt sur le porte-échantillon.

Il est possible d'étudier la composition chimique de l'échantillon analysé en mesurant le rayonnement X émis par la matière lors de son interaction avec le faisceau électronique (EDX, *Energy Dispersive X-ray spectrometry*). Le rayonnement émis est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon, qui sont identifiés par comparaison avec une base de données.

### 2.1.6 Désorption en température programmée

La désorption en température programmée (TPD) du  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{NH}_3$  permet de mesurer le nombre de sites acides et basiques à la surface des solides. Cette technique d'analyse a été mise en œuvre au moyen d'un appareil BEL JAPAN Belcat-M.

Les solides sont d'abord traités à  $180\text{--}600 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 1 h sous flux d'He pour éliminer les espèces adsorbées, puis sont refroidis et maintenus à une température de  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'adsorption de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{NH}_3$  s'effectue à cette température par mise en contact de l'échantillon avec l'un de ces gaz (5 % dans He) pendant 30 min. Le système est ensuite purgé par un flux d'He, puis la température est augmentée avec une rampe de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à la température utilisée lors de la désorption (l'échantillon est maintenu 2 h à cette température). La quantité désorbée est mesurée à l'aide d'un TCD (détecteur à conductivité thermique).

## 2.2 Catalyseurs métaux nobles supportés

### 2.2.1 Catalyseur Pd/C

Le catalyseur 5% Pd/C utilisé dans cette étude est un solide commercial de marque Aldrich (référence 20,568-0 lot 04716TC-265), utilisé tel quel lors des essais catalytiques.

### 2.2.2 Catalyseurs Pt/C et Ru/C

Les catalyseurs Pt/C et Ru/C sont préparés à partir d'un support fourni par la société *MAST Carbon*. Il s'agit d'un carbone synthétique sous forme de poudre, préparé à partir d'une résine phénolique et activé sous dioxyde de carbone [35]. Il possède une surface spécifique élevée d'environ 1200 m<sup>2</sup>/g.

#### 2.2.2.1 Préparation du support carbone

Les grains de carbone sont sélectionnés entre 40  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  de diamètre. Pour cela, le solide est dans un premier temps tamisé. La poudre obtenue est constituée de grains du diamètre requis sur lesquels sont agglutinées des fines particules de carbone qu'il convient d'éliminer. Le solide (20 g) est dispersé dans 2,5 litres d'eau, puis la suspension est placée sous ultrasons pour que les fines particules se séparent des grains. Après décantation des grains d'intérêt, la suspension surnageante contenant les fines particules en suspension est soutirée. Est ensuite introduit un volume d'eau égal au volume de suspension soutiré. Le traitement est répété jusqu'à ce que les grains décantent facilement (soit après cinq cycles). Le contenu du récipient est alors filtré et séché à l'étuve (110 °C sous air). Lors de cette opération, les pertes représentent environ 10 % de la masse initiale.

#### 2.2.2.2 Synthèses des catalyseurs

La préparation d'un catalyseur constitué de nanoparticules de métal noble supportées sur charbon peut être réalisée par différentes méthodes. L'une d'elles est l'imprégnation du support à l'aide d'une solution de sel métallique, suivie éventuellement d'une étape de calcination sous air à haute température (par exemple 400 °C) et d'une étape de réduction sous flux d'hydrogène (par exemple à 300 °C) qui permet de former les nanoparticules métalliques. Cependant, les traitements thermiques effectués peuvent favoriser le grossissement (frittage) des particules, conduisant à de faibles dispersions de la phase active.

Alternativement, la réduction en phase liquide à basse température (inférieure à la température ambiante) par un agent réducteur comme le formaldéhyde permet d'obtenir des catalyseurs bien dispersés avec une taille de particules métalliques de l'ordre de 3 nm [35].

La préparation des catalyseurs  $\approx 3\%$  Pt/C a été réalisée selon cette méthode, développée par Van Dam et Van Bekkum [114]. Elle consiste en une imprégnation du support par une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  suivie d'une réduction en phase liquide par le formaldéhyde en présence de KOH. Le même protocole est utilisé pour la synthèse de Ru/C en remplaçant  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  par  $\text{RuCl}_3$ .

Typiquement, dans un ballon tricol de 500 mL, 15 g de carbone sont placés en suspension dans 150 mL d'eau ultra pure. Le montage est équipé d'un barreau aimanté pour l'agitation, d'une ampoule de coulée pour introduire les réactifs et d'un dispositif de bullage d'azote pour rendre l'atmosphère inerte durant toute l'expérience. 19 mL d'une solution aqueuse de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  à 50 g/L sont introduits dans l'ampoule de coulée et l'ajout de cette solution dans le milieu réactionnel se fait goutte à goutte à raison de 1 mL/min environ. Après 5 h d'agitation à température ambiante à partir de la fin de l'ajout de la solution, un bain de glace ainsi qu'un thermomètre sont installés. 75 mL d'une solution aqueuse commerciale de formaldéhyde à 37 % introduits dans l'ampoule de coulée sont additionnés goutte à goutte lorsque la température de la solution est inférieure à 3 °C (celle-ci doit rester inférieure à 5 °C durant l'ajout). 30 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium à 30 % en masse préalablement préparée dans de l'eau ultra pure sont introduits dans le ballon en suivant les mêmes précautions que pour l'introduction de la solution de formaldéhyde. Le milieu est ensuite laissé sous agitation et bullage d'azote pendant 15 h, sans contrôle particulier de la température. La suspension est ensuite filtrée sur un papier MILLIPORE type HVLP 0,45  $\mu\text{m}$  et le catalyseur est lavé avec de l'eau permutée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Le catalyseur est ensuite séché sous air à 110 °C avant d'être utilisé.

### 2.2.3 Synthèses de Pt-Bi/C et Pd-Bi/C

L'ajout de Bi sur un catalyseur Pt/C ou Pd/C est réalisé par une réaction d'oxydo-réduction de surface. Une masse de 5 g d'un catalyseur monométallique sur carbone est placée en suspension dans 300 mL d'eau ultra pure dans un ballon tricol de 500 mL. Une plaque chauffante équipée d'un thermocouple et d'un bain d'eau permet de chauffer le système jusqu'à atteindre une température de 40 °C. Une masse d'environ 98 g de D-glucose est introduite dans le ballon. Après 10 min d'agitation, 3,1 mL d'une solution d'HCl 1 mol/L et de sous-nitrate de bismuth à 0,078 mol/L sont ajoutés goutte à goutte dans le ballon. L'ensemble est ensuite refroidi à 20 °C, puis le milieu réactionnel est neutralisé par ajout de NaOH 0,2 mol/L. La suspension est filtrée et le catalyseur lavé avec de l'eau déminéralisée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit neutre. Le séchage s'effectue sous air à température ambiante.

### 2.2.4 Synthèse de Pd/MgO

#### 2.2.4.1 Support

Le support MgO subit un traitement pour augmenter la surface spécifique du solide [115, 116]. Ce traitement a été systématiquement réalisé avant la synthèse des catalyseurs supportés sur MgO présentés dans cette étude.

Typiquement, 5 g de MgO commercial (Merck, référence 1.05865.0100) et 50 mL d'eau sont placés dans un ballon monocol de 100 mL surmonté d'un réfrigérant. Le milieu réactionnel est agité et chauffé au reflux de l'eau pendant 6 h (bain d'huile à 110 °C), puis est filtré. Le solide est séché dans une étuve sous air à 110 °C pendant 15 h, puis est broyé et calciné dans un

réacteur à lit fixe en quartz à 550 °C pendant 5 h sous flux d'air (30 mL/min, rampe de montée en température : 5 °C/min).

### 2.2.4.2 Catalyseur

La synthèse de  $\approx 5$  % Pd/MgO a été réalisée selon une méthode de dépôt-précipitation décrite pour la synthèse de Cu/MgO [91], par ajout lent (goutte à goutte pendant 2 h) d'une solution aqueuse d'acétate de palladium (0,156 g dans 200 mL d'eau, solution orangée) à une suspension de MgO (0,8 g dans 50 mL d'eau). Après ajout, le milieu est maintenu sous agitation pendant 1 h. Le solide marron est ensuite récupéré par centrifugation (le surnageant est incolore) puis séché à 110 °C sous air pendant 15 h. Le solide est broyé puis calciné dans un réacteur à lit fixe en quartz sous flux d'air (40 mL/min) à 450 °C pendant 4 h (rampe de montée en température : 5 °C/min). Après refroidissement du système et purge du réacteur (flux d'Ar de 40 mL/min pendant 15 min), le solide est réduit sous flux d'H<sub>2</sub> (60 mL/min) à 300 °C pendant 1 h (rampe de montée en température : 2 °C/min). Le réacteur est ensuite refroidi et purgé (flux d'Ar pendant 15 min) puis le solide est passivé à température ambiante par mise en contact du catalyseur avec un mélange 1 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (30 mL/min) pendant 15 min.

## 2.2.5 Synthèse de Ag/hydrotalcite

### 2.2.5.1 Support

L'hydrotalcite est un hydroxycarbonate double lamellaire de magnésium et d'aluminium de formule Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O qui est naturellement présent à l'état naturel et peut également être obtenu par synthèse. De nombreux composés avec une structure proche de l'hydrotalcite peuvent être synthétisés, de formule générale M<sub>a</sub><sup>2+</sup>M<sub>b</sub><sup>3+</sup>(OH<sup>-</sup>)<sub>2a+2b</sub>(X<sup>i-</sup>)<sub>b/i</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub> (voir figure 1.22).

La synthèse d'une hydrotalcite Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O a été réalisée par co-précipitation en s'appuyant sur des méthodes de préparation décrites par Cavani et al [117], Mitsudome et al. [82, 92] et Dixit et al. [111, 118].

Une solution A est préparée par dissolution de 84,6 g (0,33 mol) de Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O et 41,3 g (0,11 mol) de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O dans 200 mL d'eau pour avoir une stœchiométrie Mg/Al de 3 et une solution B est préparée en mélangeant 28,8 g (0,72 mol) de NaOH et 22,3 g (0,21 mol) de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 200 mL d'eau. La solution B est placée sous vigoureuse agitation dans un ballon bi-col de 1 L surmonté d'un réfrigérant et d'une ampoule de coulée contenant la solution A qui est versée goutte à goutte pendant 2 h à température ambiante (apparition d'un précipité blanc). Le gel résultant subit une maturation à 70 °C pendant 15 h, puis le précipité est séparé par centrifugation et lavé avec de l'eau ultra-pure chaude (60 °C). Les étapes de centrifugation/lavage sont répétées jusqu'à ce que les eaux de lavages aient un pH constant d'environ 9,5 (après 7 à 10 cycles). Le solide est ensuite séché à 70 °C sous flux d'azote (étuve) pendant 2-3 j afin d'obtenir l'hydrotalcite HT<sub>Mg-Al</sub>, solide blanc très compact qui est broyé dans un mortier en agate avant son utilisation comme support de catalyseur.

### 2.2.5.2 Catalyseurs

Des catalyseurs Ag/HT ont été synthétisés d'après une méthode décrite par Mitsudome et al. par imprégnation d'une hydrotalcite à l'aide de solutions aqueuses de nitrate d'argent [82]. La quantité d'argent désirée dans le solide final est 0,5 % ou 8 % en masse. Typiquement, dans un ballon plongé dans un bain de glace, 7 g d'hydrotalcite HT<sub>Mg-Al</sub> sont ajoutés à 70 mL d'une solution aqueuse de AgNO<sub>3</sub> à 5 ou 75 mmol/L (0,06 g ou 0,89 g de AgNO<sub>3</sub>). Le système est maintenu sous agitation à 3 °C pendant 1 h. Le solide est séparé par centrifugation et lavé à l'eau désionisée (5 cycles), puis séché sous flux d'azote à température ambiante pendant 15 h. Ce solide nommé Ag(I)/HT est ensuite utilisé tel quel comme catalyseur ou après réduction sous H<sub>2</sub> à 110-180 °C dans un réacteur à lit fixe en quartz ou dans un ballon.

## 2.3 Catalyseurs cuivre supporté

Les catalyseurs à base de métaux nobles réduits supportés peuvent être stockés sous air à température ambiante. Les métaux non nobles supportés nécessitent des précautions supplémentaires pour éviter leur oxydation lors du stockage.

Sauf mention contraire, les catalyseurs au Cu supportés présentés dans cette étude sont maintenus sous atmosphère inerte après réduction.

La réduction des solides sous hydrogène s'effectue dans un réacteur à lit fixe en verre équipé de vannes. Après refroidissement sous H<sub>2</sub>, un flux d'argon est appliqué pendant 15 min puis le réacteur (isolé du milieu extérieur par la fermeture des vannes d'entrée et sortie) est introduit dans une enceinte sous Ar (boîte à gants) au sein de laquelle le flaconnage du solide est réalisé.

### 2.3.1 Catalyseur Cu/C

Le catalyseur 3 % Cu/C utilisé est un solide commercial, de marque Aldrich (référence 709107 lot SHBB5031V). Ce catalyseur a été utilisé après réduction à 250 °C sous H<sub>2</sub>. Typiquement, 1,5 g de solide commercial sont placés dans un réacteur à lit fixe en verre sous flux d'H<sub>2</sub> (30 mL/min) et chauffés à 250 °C avec une rampe de montée en température de 2 °C/min et maintenus à cette température pendant 5 h.

### 2.3.2 Synthèse de Cu/ZnO

Un catalyseur Cu/ZnO a été préparé de la manière suivante : 5 g de ZnO sont mis en suspension dans 25 mL de solution de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (5 mol% par rapport à ZnO). La suspension est agitée pendant 24 h sous 1 atm de CO<sub>2</sub> puis filtrée, le solide est rincé à l'eau puis calciné au four à moufle à 250 °C pendant 15 h. Ce solide est ensuite réduit à 300 °C sous flux d'H<sub>2</sub> pendant 1 h.

### 2.3.3 Synthèse de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.3.3.1 Support alumine

L'alumine utilisée comme support dans la présente étude est un solide anciennement commercialisé par Rhône Poulenc sous la référence SCP350 de surface spécifique 265 m<sup>2</sup>/g.

#### 2.3.3.2 Synthèse du catalyseur

La synthèse d'un catalyseur 8 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été réalisée par une méthode de préparation appelée « chimisorption-hydrolyse » décrite par Ravasio et Rossi [119], Boccuzzi et al [120] et Zaccheria et al. [87] : le support est ajouté à une solution de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, puis la suspension est diluée avec de l'eau pour permettre l'hydrolyse du complexe de cuivre. Le solide est ensuite séché puis calciné sous air à 400 °C et réduit sous H<sub>2</sub> à 250 °C.

Typiquement, une solution de Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> est préparée par ajout de NH<sub>4</sub>OH à 30 % à une solution de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O (16 g dans 150 mL d'eau) jusqu'à pH 9 (dissolution de l'hydroxyde initialement formé). Cette solution est versée dans un bécher de 3 L équipé d'un barreau aimanté pour l'agitation et le support (20 g d'alumine) est ajouté. Après 10–20 min d'agitation, la suspension, maintenue dans un bain de glace à 0 °C, est lentement diluée avec 2 L d'eau pour permettre l'hydrolyse du complexe de cuivre et le dépôt du produit de manière finement dispersée. La suspension est maintenue sous agitation pendant 30 min, puis est filtrée. Le solide est séché à 110–120 °C pendant 4–12 h puis est calciné sous air à 400 °C pendant 4 h et réduit sous hydrogène à 250 °C pendant 2 h.

### 2.3.4 Synthèse de Cu/MgO

Avant son utilisation comme support, MgO commercial est traité pour augmenter sa surface spécifique selon le protocole décrit dans la partie 2.2.4.1.

La synthèse de ≈ 8 % Cu/MgO a été réalisée selon une méthode de dépôt-précipitation décrite par Shi et al. par mise en suspension du support dans une solution d'acétate de cuivre contenant la quantité de métal requise [91]. Les auteurs recommandent d'ajouter une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jusqu'à pH 8, mais lors de nos synthèses la basicité du support MgO était suffisante pour atteindre cette valeur de pH sans ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Typiquement, 0,42 g d'acétate de cuivre monohydrate sont dissous dans 200 mL d'eau ultra pure. Cette solution bleue possède un pH de 6,0. Ensuite, 1,5 g de MgO sont versés. Le pH atteint immédiatement une valeur de 6,5 qui continue à augmenter au cours du temps (pH = 8,7 après 5 min ; 10,3 après 10 min et 10,4 après 25 min). Le pH reste constant à une valeur de 10,4 après 2 h. Le solide bleu est récupéré par filtration (le filtrat est incolore) puis séché dans une étuve à 110 °C sous air pendant 15 h. Le solide bleu est broyé puis calciné dans un réacteur à lit fixe en quartz sous flux d'air (40 mL/min) à 450 °C pendant 4 h (rampe de montée en température : 5 °C/min). Après refroidissement du système et purge du réacteur (flux d'Ar 40 mL/min pendant 15 min), le solide marron est réduit sous flux d'H<sub>2</sub> (60 mL/min) à 300 °C pendant 1 h (rampe de montée en température : 2 °C/min) pour obtenir le catalyseur noir Cu/MgO.

### 2.3.5 Synthèses de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.3.5.1 Supports

Le carbonate d'oxyde de lanthane et l'oxyde de lanthane sont synthétisés par la méthode des citrates [121–123]. Typiquement, 11 g d'acide citrique monohydrate et 22 g de La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O sont dissous dans 50 mL d'eau. La solution est placée dans un cristalliseur de 2 L (ou deux cristalliseurs de 1 L) à 60 °C sous balayage d'azote (étuve) pendant 15 h pour évaporer le solvant et obtenir une résine dure. Le cristalliseur et son contenu sont ensuite placés dans un four sous balayage d'air à 200 °C pendant 3 h (rampe de montée en température : 1 °C/min). Un solide brun expansé qui remplit intégralement le volume du cristalliseur est alors obtenu. Ce solide est broyé puis 5 g sont introduits dans une cellule en quartz (lit fixe) traversée par un flux d'air de 60 mL/min et l'ensemble est chauffé à 500 °C pendant 12 h (rampe de montée en température : 5 °C/min) pour obtenir du carbonate d'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Ensuite, 5 g de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sont calcinés sous flux d'argon à 700 °C pendant 12 h (lit fixe en quartz, 60 mL/min, 5 °C/min) pour obtenir l'oxyde de lanthane La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 2.3.5.2 Synthèses des catalyseurs

Les synthèses de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont été réalisées selon différentes méthodes : soit par imprégnation d'un support par une solution aqueuse d'acétate de Cu (comme pour la synthèse de Cu/MgO), soit par la méthode des citrates où le support est synthétisé en même temps que la phase supportée (co-synthèse).

La nomenclature utilisée dans ce manuscrit est la suivante :

Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sub>imp</sub> La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> synthétisé par imprégnation de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sub>imp</sub> La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé par imprégnation de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sub>imp</sub> La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> synthétisé par imprégnation de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sub>imp</sub> La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthétisé par imprégnation de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> <sub>cosynth</sub> = synthèse directe de la phase supportée (Cu) et du support par la méthode des citrates

Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sub>cosynth</sub> = synthèse directe de la phase supportée (Cu) et du support par la méthode des citrates

**Synthèses par imprégnation** La figure 2.1 présente la méthode de synthèse des catalyseurs par imprégnation.

La synthèse de ≈ 8 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou ≈ 8 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par imprégnation a été réalisée selon une méthode de dépôt-précipitation décrite par Shi et al. par mise en suspension du support La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans une solution d'acétate de cuivre contenant la quantité de métal requise [89]. Les auteurs recommandent d'ajouter une solution de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jusqu'à pH 8. Lors de nos synthèses, la basicité du support La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> était suffisante pour atteindre cette valeur de pH sans ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ; par contre à partir de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> l'ajout de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est nécessaire. Le solide obtenu (bleu) a ensuite été filtré et séché puis calciné à 450 °C sous air pendant 4 h pour donner CuO/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (même lorsque La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est utilisé comme support initial). Un traitement

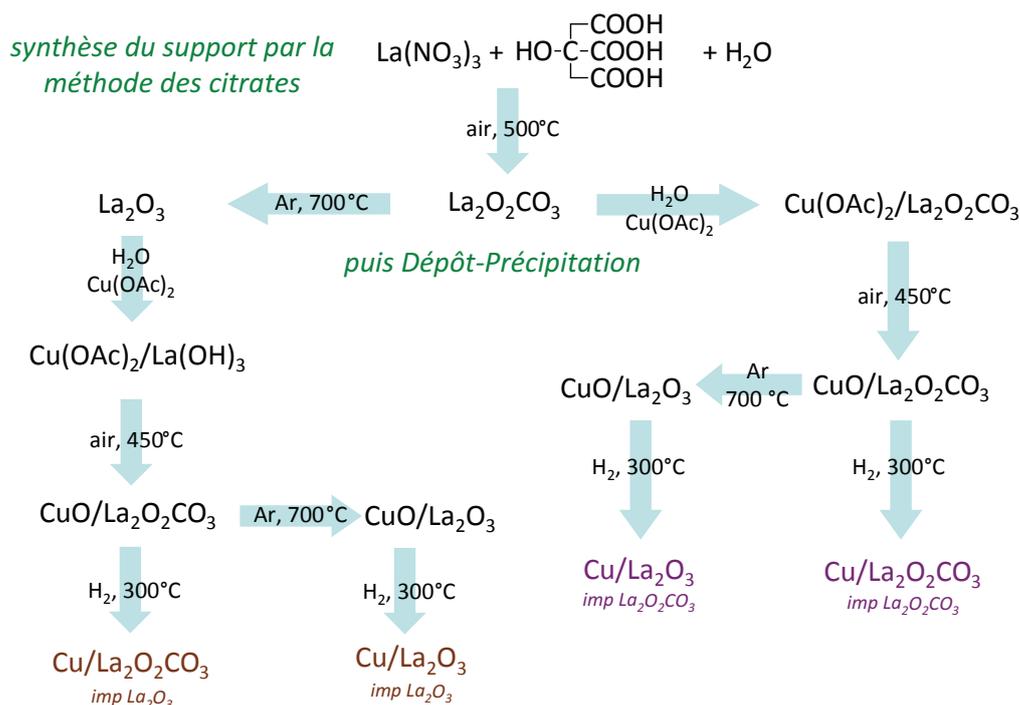
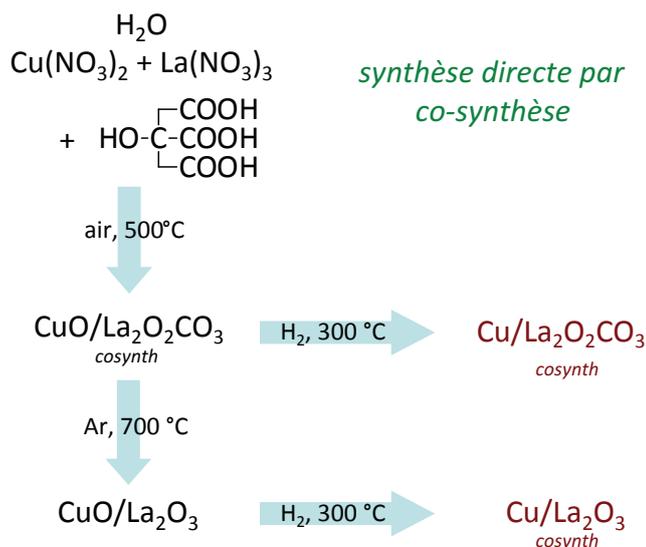


FIGURE 2.1 – Synthèses de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par imprégnation.

thermique à 700 °C sous argon permet alors d’obtenir CuO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les solides sont ensuite réduits sous H<sub>2</sub> à 300 °C pendant 1 h pour donner un solide noir (Cu supporté, voir figure 2.1).

**Co-synthèses** La figure 2.2 présente la méthode de préparation des catalyseurs par co-synthèse, c’est à dire que la phase supportée (Cu) est créée en même temps que le support.

La co-synthèse basée sur la méthode des citrates consiste à évaporer à 60 °C une solution aqueuse d’acide citrique et de nitrates de métaux (La, Cu) pour obtenir un solide. Une pré-calcination à 200 °C sous air est réalisée dans un creuset, au cours de laquelle le solide gonfle (le volume de celui-ci est multiplié par 20). Le solide est ensuite broyé puis une calcination sous flux d’air en lit fixe à 500 °C est réalisée. Ce solide contient des carbonates qui peuvent être éliminés par un traitement sous argon à 700 °C, puis une réduction à 300 °C sous H<sub>2</sub> permet d’obtenir le catalyseur au cuivre réduit sur Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

FIGURE 2.2 – Synthèses de  $\text{Cu/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Cu/La}_2\text{O}_3$  par co-synthèse.

### 2.3.6 Synthèses de Cu/hydrotalcites

#### 2.3.6.1 Supports

Différentes hydrotalcites ont été utilisées pour la synthèse de catalyseurs au cuivre supporté (tableau 2.1).

TABLEAU 2.1 – Hydrotalcites utilisées comme support de catalyseur dans cette étude.

Support	Type	Métal 1	Métal 2	$n_{\text{Métal 1}}/n_{\text{Métal 2}}$
HT <sub>Mg-Al</sub>	synthétisée	Mg	Al	3
HT <sub>Mg-La</sub>	synthétisée	Mg	La	3
HT <sub>Sigma</sub>	commerciale	Mg	Al	3
HT <sub>Clariant</sub>	commerciale	Mg	Al	2

La synthèse de  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  a été décrite précédemment dans la partie 2.2.5.1. Une hydrotalcite de magnésium-lanthane a été synthétisée d'après le même protocole à partir de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  au lieu de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . Deux hydrotalcites commerciales Sigma et Clariant ont également été utilisées, avec des rapports  $n_{\text{Mg}}/n_{\text{Al}}$  de 3 et 2, respectivement.

#### 2.3.6.2 Catalyseurs

Les solides nommés  $\text{Cu}(\text{II})/\text{HT}$  sont des hydrotalcites imprégnées par une solution d'acétate de cuivre dont une partie des ions  $\text{Mg}^{2+}$  a été remplacée par des ions  $\text{Cu}^{2+}$  (ces pré-catalyseurs subissent ensuite différents traitements thermiques). Typiquement, dans un ballon de 250 mL, 8 g d'hydrotalcite sont mis en suspension dans 80 mL d'une solution d'acétate de cuivre (contenant 2 g d'acétate de cuivre monohydrate pour avoir  $\approx 8\%$  Cu) pendant 15 h à température ambiante. Le solide est récupéré par centrifugation puis lavé à l'eau 5 fois puis séché à l'étuve sous flux d'azote à température ambiante.

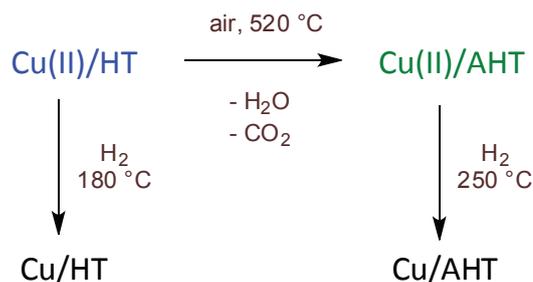


FIGURE 2.3 – Traitements thermiques appliqués après imprégnation d'une hydrotalcite.

La réduction de 1 g de  $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$  sous  $\text{H}_2$  à  $180^\circ\text{C}$  pendant 5 h permet d'obtenir un catalyseur au cuivre réduit supporté sur hydrotalcite,  $\text{Cu/HT}_{\text{Mg-Al}}$  (figure 2.3).

La calcination sous flux d'air à  $520^\circ\text{C}$  pendant 4 h de 4 g de  $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$  permet d'obtenir un solide nommé  $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-Al}}$  constitué d'oxydes mixtes, qui est réduit pendant 5 h à  $250^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  pour donner le catalyseur au cuivre réduit  $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-Al}}$ .

Selon le même protocole, des catalyseurs sont synthétisés à partir d'hydrotalcites commerciales fournies par Sigma-Aldrich ( $\text{HT}_{\text{Sigma}}$  sous forme de poudre) ou Clariant ( $\text{HT}_{\text{Clariant}}$  sous forme d'extrudés qui sont préalablement broyés avant synthèse des catalyseurs). Dans ce cas, une pré-calcination de l'hydrotalcite initiale peut être réalisée pour augmenter la surface spécifique du solide et favoriser une bonne dispersion de la phase métallique.

Alternativement, l'imprégnation d'une hydrotalcite de magnésium-lanthane  $\text{HT}_{\text{Mg-La}}$  permet d'obtenir  $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-La}}$  qui est réduit sous  $\text{H}_2$  à  $180^\circ\text{C}$  en  $\text{Cu/HT}_{\text{Mg-La}}$  ou calciné sous air à  $520^\circ\text{C}$  pour donner  $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-La-520}}$ , qui est calciné à  $700^\circ\text{C}$  sous Ar pour obtenir  $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-La-700}}$ . Les catalyseurs  $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-520}}$  et  $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-700}}$  sont obtenus après réduction à  $250^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$ .

## 2.4 Récapitulatif des solides étudiés et nomenclature

Le tableau 2.2 dresse une liste récapitulative des catalyseurs utilisés et leur nomenclature.

TABLEAU 2.2 – Liste des catalyseurs.

% M	Nom	Remarques
2,5	Pt/C	
2,8	Pt–Bi/C	2,8%Pt–0,8%Bi/C
3,9	Pt/C	
2,0	Ru/C	
4,8	Pd/C	Catalyseur commercial utilisé tel quel
6,4	Pd/MgO	
0,2	Ag/HT	quantité de métal désirée (théorique) : 0,5 %
0,3	Ag/HT	quantité de métal désirée (théorique) : 0,5 %
5,9	Ag/HT	quantité de métal désirée (théorique) : 8 %
3,4	Cu/C	solide commercial réduit sous H <sub>2</sub> à 300 °C
3,7	Cu/ZnO	
8,0	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
8,4	Cu/MgO	
6,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> est le support initial
7,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> est le support initial
5,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
6,6	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
6,6	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> cosynth	
7,5	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cosynth	
4,8	Cu(II)/HT <sub>Mg-Al</sub>	
8,4	Cu(II)/AHT <sub>Mg-Al</sub>	
4,8	Cu/HT <sub>Mg-Al</sub>	
8,4	Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	
11,6	Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	
19	Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	
11	Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	
1,4	Cu/HT <sub>Sigma</sub>	
2,5	Cu/AHT <sub>Sigma</sub>	
12,2	Cu/AHT <sub>Clariant1</sub>	support Clariant utilisé tel quel après broyage.
10,4	Cu/AHT <sub>Clariant2</sub>	support Clariant utilisé après broyage et calcination à 520 °C sous air (avant l'imprégnation).
7,0	Cu/HT <sub>Mg-La</sub>	
9,1	Cu/AHT <sub>Mg-La-520</sub>	Cu(II)/HT <sub>Mg-La</sub> calciné à 520 °C puis réduit. La formule brute du support est Mg <sub>6</sub> La <sub>2</sub> O <sub>x</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>y</sub>
9,7	Cu/AHT <sub>Mg-La-700</sub>	Précurseur Cu/AHT <sub>Mg-La-520</sub> calciné à 700 °C puis réduit. La formule brute du support est Mg <sub>6</sub> La <sub>2</sub> O <sub>9</sub>

## 2.5 Mise en œuvre des réactions catalytiques

### 2.5.1 Réactions sous pression

Les réactions sous pression nécessitent l'utilisation de réacteurs en verre renforcé (pour des pressions n'exédant pas 5 bar) ou en Hastelloy (alliage de nickel, chrome et molybdène possédant des propriétés mécaniques comparables à celles de l'acier inoxydable, mais beaucoup plus résistant à la corrosion).

#### 2.5.1.1 Réacteur Parr

Sauf mention contraire, les réactions d'oxydation catalytique aérobie d'alcools sont réalisées dans un réacteur fermé agité en Hastelloy de 300 mL équipé de contre-pales, de marque Parr Instrument Company.

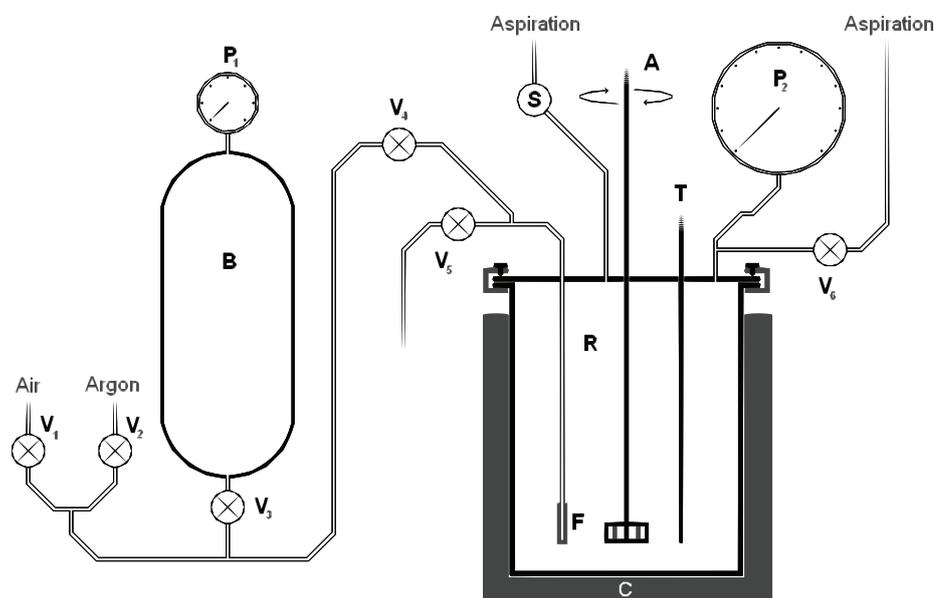


FIGURE 2.4 – **Schéma du réacteur Parr.** Les notations  $V_x$  désignent des vannes. **B** correspond à un réservoir de gaz individuel. **R** est la cuve, **C** le collier chauffant, **A** l'agitateur à entraînement magnétique, **T** la sonde de température, **S** est un dispositif de sécurité avec une pastille d'éclatement tarée à 80 bar, et **F** est un filtre monté sur le tube plongeant utilisé pour réaliser les prélèvements de la phase liquide. **P1** est la pression dans le réservoir, et **P2** la pression du réacteur.

La figure 2.4 représente le réacteur, constitué d'une cuve surmontée d'un couvercle. Le couvercle est muni d'ouvertures et dispositifs dont : un tube plongeant pour l'introduction des gaz et le prélèvement de la phase liquide, une sonde de température, un dispositif d'agitation (axe et hélice), un manomètre, une ouverture pour la sortie des gaz, et un dispositif de sécurité avec une pastille d'éclatement tarée à 80 bar. Toutes les ouvertures (entrées et sorties de matière) peuvent être ouvertes ou fermées à l'aide de vannes. La vitesse de rotation de l'hélice est fixée à  $1000 \pm 20$  tr/min, conditions qui permettent notamment un bon transfert gaz/liquide.

Typiquement, le réacteur est chargé avec la solution de réactif et le catalyseur puis fermé

après avoir prélevé un échantillon d'1 mL de la solution initiale. Trois cycles de purge de la phase gazeuse sont réalisés en introduisant 30 bar d'argon dans le réacteur sous agitation pour évaluer l'étanchéité du système d'une part, et pour éliminer le dioxygène de la phase gazeuse d'autre part (qui est également éliminé de la phase liquide grâce aux transferts liquide/gaz). Un prélèvement de 1 mL de la solution purgée est ensuite réalisé, après avoir préalablement rincé le tube de prélèvement en soutirant 2 mL de solution. Toutes les solutions prélevées sont filtrées à l'aide de filtres individuels jetables (0,45  $\mu\text{m}$ ). Le collier chauffant est ensuite installé. L'intervalle de temps qui s'écoule entre la mise en route du chauffage et l'atteinte de la température souhaitée est noté (15 min à plus d'une heure), et le montage peut être maintenu à la température de consigne sous atmosphère inerte pour étudier le comportement du système avant l'introduction de l'air<sup>2</sup>. Un échantillon est ensuite prélevé selon la procédure précédente, puis l'air est introduit à partir de la bonbonne individuelle pour atteindre la pression désirée. L'introduction de l'air correspond au temps zéro de la réaction.

### 2.5.1.2 Parallel Slurry Phase Reactor 16 (SPR 16)

L'appareil Amtec SPR16 est constitué de 16 réacteurs de 15 mL en Hastelloy fonctionnant en parallèle, pilotés par ordinateur. Le domaine de pression d'utilisation est 10–150 bar, et la température maximale est 220 °C (l'écart de température entre deux réacteurs voisins doit être inférieur à 50 °C pour des raisons de transferts thermiques). Chaque réacteur est muni d'un agitateur magnétique dont la vitesse est fixée à 1000 tr/min.

Cet appareil a été utilisé ponctuellement pour l'évaluation de la déshydrogénation d'alcools sous atmosphère inerte en présence d'accepteur d'hydrogène et de catalyseur solide. Typiquement, chaque réacteur est chargé avec 20–30 mg de catalyseur et 7 mL d'une solution contenant l'alcool, l'accepteur d'hydrogène et le solvant. Les réacteurs sont purgés par 3 cycles de pressurisation/dépressurisation par un gaz inerte (hélium, 20 bar). Les réacteurs sont ensuite chauffés à la température de consigne (150 °C) et pressurisés sous He (10 bar). La mise en route de l'agitation définit l'instant initial de la réaction. Les solutions filtrées sont analysées après refroidissement et ouverture des réacteurs.

### 2.5.1.3 Tubes en verre

Quelques essais catalytiques de transfert d'hydrogène entre un alcool et un accepteur d'H ont été réalisés dans des tubes en verre de 15 mL résistants à la pression (jusqu'à 10 bar, fermeture par bouchon vissé en PTFE), de marque Sigma-Aldrich.

Le catalyseur est placé dans les tubes, puis un barreau aimanté et 10 mL de solution contenant tous les réactifs sont introduits ( $t_0$  de la réaction). Un bullage de  $\text{N}_2$  est effectué durant 2 min au moyen d'une aiguille placée entre le tube et le bouchon qui plonge dans la solution. Les tubes

---

2. Il est bien évident que pour les transformations en conditions anaérobies réalisées dans ce réacteur, la réaction débute dès la mise en route du chauffage et de l'agitation, et il n'y a pas d'étape d'introduction d'air. Dans ce cas la surpression due à la dilatation des fluides avec la température suffit à rendre fonctionnel le dispositif de prélèvement des échantillons.

sont fermés puis plongés dans un bain d'huile à la température de la réaction. Après 24 h, les tubes sont refroidis et la solution est analysée.

### 2.5.2 Réactions au reflux du solvant à pression atmosphérique

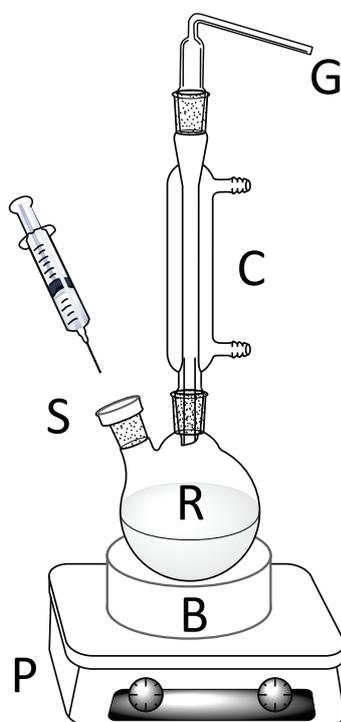


FIGURE 2.5 – Montage en verre pour les essais à pression atmosphérique constitué d'une plaque chauffante **P**, un bain d'huile **B**, un ballon bi-col **R**, un septum **S** permettant de réaliser des prélèvements de solution au moyen d'une seringue, un condenseur à circulation de fluide réfrigérant **C**. Le haut du condenseur est relié en **G** à une vanne trois voies permettant la connexion avec une ligne d'azote ou de vide.

Sauf mention contraire, les expériences de transfert d'H ou de déshydrogénation en conditions anaérobies sont réalisées dans des ballons bi-col de 50 mL surmontés d'un condenseur connecté à son extrémité supérieure à une arrivée d'azote ou de vide commandée par une vanne 3 voies (figure 2.5).

Le solide est introduit dans le ballon (au sein d'une boîte à gants sous Ar pour les catalyseurs au Cu), puis la solution est introduite et le système est placé sous vide jusqu'à l'apparition de bulles dans la solution (dégazage). Le système est ensuite rempli avec de l'azote à pression atmosphérique (5 cycles vide/N<sub>2</sub> sont réalisés). Le chauffage s'effectue par l'intermédiaire d'une plaque chauffante et d'un bain d'huile et l'agitation à l'aide d'un barreau magnétique. Le t<sub>0</sub> de la réaction correspond au moment où le ballon est plongé dans le bain d'huile pré-chauffé à la température désirée.

Les prélèvements de solution se font au moyen d'une seringue équipée d'une aiguille à travers un septum, et sont analysés en CPG après ajout d'un étalon.

Une variante du montage consiste à placer une ampoule de coulée ou un dispositif composé

d'un pousse-seringue électrique, une seringue et une aiguille pour l'introduction progressive de réactif.

Les conditions standard pour la déshydrogénation d'alcools à 150 °C en présence de catalyseurs au Cu en présence de styrène comme accepteur d'H sont les suivantes : 0,1 g de catalyseur, 25 mL de solvant, 0,1 mol/L d'alcool, 0 ; 1 ou 4 éq d'accepteur d'H, N<sub>2</sub>, 6 h.

## 2.6 Analyse des produits

### 2.6.1 Analyse de la phase liquide

Le suivi des réactions catalytiques est généralement réalisé par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG, détection par ionisation de flamme). Dans certains cas (alcools aminés et chlorés), la Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance (CLHP) a également été utilisée.

Certains essais ont bénéficié d'analyses plus poussées par CPG-SM, RMN du <sup>1</sup>H ou analyse de la phase gazeuse.

#### 2.6.1.1 Chromatographie en phase gazeuse

Un chromatographe Shimadzu GC-14B, équipé d'une colonne polaire Zebron ZB-WAXplus, a été utilisé systématiquement pour analyser la phase liquide des essais de cette étude (cette colonne supporte la présence d'eau dans l'échantillon). Cette colonne polaire, utilisée avec un débit de gaz vecteur (N<sub>2</sub>) adéquat (correspondant à une vitesse linéaire de 70 cm/s), permet de séparer correctement les aldéhydes/cétones, alcools et acides carboxyliques, ainsi que certains isomères cis/trans. La température de l'injecteur est de 230 °C, la colonne suit un programme de montée en température adapté au type de composés analysés (typiquement pour les composés de la famille du géraniol, T<sub>initiale</sub> = 140 °C, plateau à cette température pendant 10 min, montée à 10 °C/min jusqu'à 225 °C, plateau de 5 min à cette température). La température du détecteur à ionisation de flamme est de 300 °C.

La quantification est assurée par une méthode d'étalonnage en utilisant l'acétophénone comme étalon (sauf pour analyser les composés de la famille du 1-phényléthanol, l'étalon est alors l'alcool benzylique). Typiquement, 500 µL de solution à analyser sont dilués avec 500 µL d'une solution d'acétophénone à 0,1 mol/L.

#### 2.6.1.2 Chromatographie en phase liquide

L'analyse de certains échantillons a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase liquide à hautes performances (CLHP-RID/UV équipé de détecteurs à indice de réfraction ou par absorption dans l'ultraviolet) de marque Shimadzu, équipé d'une colonne à exclusion d'ions Transgenomic ICsep Coregel 107H conçue pour la séparation des acides carboxyliques. L'éluant est une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,025 mol/L. La pompe LC-10A assure un débit d'éluant de 0,5 mL/min (40 bar). La température de la colonne est 40 °C. La quantification est réalisée grâce à une méthode d'étalonnage.

Des analyses ponctuelles ont été réalisées pour identifier les produits issus de l'oxydation aérobie de l'alcool-A à l'aide d'un autre appareillage : colonne à phase inverse C18, éluant eau/acétonitrile, sans tampon, détection par UV (Maxplot<sup>3</sup> entre 200 et 380 nm).

### 2.6.1.3 RMN du proton

Les analyses de résonance magnétique nucléaire du proton ont été généralement effectuées sur un appareil Bruker AVANCE (250 MHz) en utilisant le  $\text{CDCl}_3$ , le  $\text{CD}_3\text{OD}$  ou le  $\text{DMSO-d}_6$  comme solvant. 10 mg de produit ont été solubilisés dans 700  $\mu\text{L}$  de solvant.

### 2.6.1.4 Suivi réactionnel

Les méthodes d'analyses permettent de mesurer les concentrations des composés présents en phase liquide. Ces concentrations en mol/L permettent de calculer des grandeurs comme le bilan, les concentrations normalisées, la conversion et les sélectivités, qui sont utiles pour comparer les essais.

**Bilan :** Le bilan molaire expérimental est la somme des concentrations du réactif et des produits détectés en phase liquide. Une baisse de bilan peut signifier la formation d'un ou plusieurs produits que l'on ne détecte pas en phase liquide. Le bilan molaire théorique est constant et vaut toujours 100 % (sauf lorsque des réactifs sont introduits en cours de réaction).

**Conversion, Sélectivité et Rendement :** Dans la présente étude, ces grandeurs sont définies à un instant  $t$  par les formules suivantes :

$$\text{Conversion (t)} = \frac{n_{\text{réactif initial}} - n_{\text{réactif (t)}}}{n_{\text{réactif initial}}} = \frac{\text{Rendement (t)}}{\text{Sélectivité (t)}}$$

$$\text{Sélectivité (t)} = \frac{n_{\text{produit (t)}} - n_{\text{produit initial}}}{n_{\text{réactif initial}} - n_{\text{réactif (t)}}} = \frac{\text{Rendement (t)}}{\text{Conversion (t)}}$$

$$\text{Rendement (t)} = \frac{n_{\text{produit (t)}} - n_{\text{produit initial}}}{n_{\text{réactif initial}}} = \text{Sélectivité (t)} \times \text{Conversion (t)}$$

Ces grandeurs sont multipliées par 100 pour les exprimer en pourcentage. La conversion est une mesure de la consommation du réactif : 100 % de conversion indique que tout le réactif a été consommé. La sélectivité en un produit donné représente la fraction de réactif qui s'est transformée en le produit considéré. Elle peut être élevée en début de réaction s'il s'agit d'un produit primaire, puis diminuer si le produit d'intérêt se transforme en un produit secondaire. Le rendement est une valeur normalisée de la concentration en produit considéré, elle est représentative de la quantité de produit formé.

Les grandeurs comme le TOF ou le rapport  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}}$  sont également utilisées dans cette étude :

---

3. Maxplot signifie que le signal pris en compte correspond à chaque instant au maximum d'absorption dans l'intervalle de longueurs d'ondes considéré.

**TOF** : *Turn Over Frequency* (fréquence de rotation) calculé comme étant la quantité de réactif converti par quantité totale de métal actif utilisé par unité de temps.

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{substrat converti}}}{n_{\text{métal}} \times t}$$

$n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}}$  : rapport molaire entre la quantité de substrat et la quantité totale de métal introduite (pas la quantité de métal accessible en surface des particules).

### 2.6.2 Analyse de la phase gazeuse

Un appareillage CPG conçu pour l'analyse des gaz a été ponctuellement utilisé pour l'analyse de la phase gazeuse du réacteur, après avoir capturé celle-ci dans une poche spécifique de marque TEDLAR.

L'analyse est réalisée à l'aide d'un chromatographe équipé de 3 colonnes (Alumine, Poraplot U, Tamis moléculaire 5 Å) et des détecteurs à conductivité thermique, permettant d'analyser notamment : H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, alcanes légers.

## 2.7 Synthèse d'authentiques

La synthèse d'aldéhyde/cétone à partir de l'alcool correspondant à l'aide du réactif de Dess-Martin, ou la synthèse d'alcool saturé à partir de l'alcool allylique correspondant par H<sub>2</sub> - Pt/C, a été réalisée à des fins analytiques.

### 2.7.1 Synthèse d'aldéhydes/cétones à partir des alcools correspondants

Le protocole suivant présente l'oxydation typique du géranol en géranial à l'aide du réactif de Dess-Martin (figure 2.6). L'oxydation d'autres alcools est réalisée selon la même méthode.

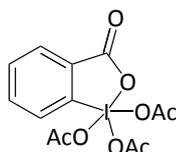


FIGURE 2.6 – Périodine de Dess-Martin.

Le montage réactionnel consiste en un ballon de 100 mL équipé d'un agitateur magnétique et surmonté d'une ampoule de coulée. Une solution de géranol (140 mg, 0,92 mmol) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre (2,5 mL) est ajoutée goutte à goutte, sous azote, à une solution de périodine de Dess-Martin (0,5 g, 1,18 mmol, 1,28 équivalent) dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> anhydre (7,5 mL). La température est maintenue inférieure à 3 °C par un bain de glace.

Le suivi de la réaction est réalisé à l'aide de prélèvements réguliers de quelques gouttes du milieu réactionnel, analysés par chromatographie sur couche mince (CCM) avec un éluant composé aux deux tiers de cyclohexane et à un tiers d'acétate d'éthyle. La révélation s'effectue sous UV puis par imprégnation de la couche mince à l'aide d'une solution d'acide phosphomolybdique

dans l'éthanol ou d'une solution aqueuse de permanganate de potassium suivie d'un chauffage à 180 °C à l'aide d'un décapeur thermique.

Après réaction ( $t < 3$  h), le milieu réactionnel est dilué avec 25 mL d'éther puis 25 mL d'une solution aqueuse saturée en  $\text{NaHCO}_3$  contenant 2,5 g (10 mmol) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  sont ajoutés. Le mélange est agité pendant 5 min, puis est versé dans une ampoule à décanter. Le ballon est rincé avec 25 mL d'éther qui sont ensuite versés dans l'ampoule de coulée. Les phases sont séparées.

La phase organique est extraite avec 25 mL d'eau saturée en  $\text{NaHCO}_3$ , puis avec 25 mL d'eau et séchée sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhydre. Le solvant (éther et  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) est éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une étape de purification par chromatographie sur colonne de silice est ensuite réalisée, avec un éluant identique à celui utilisé lors des CCM.

### 2.7.2 Réduction d'alcools allyliques en alcools saturés correspondants

La réduction d'alcools allyliques (par exemple alcool-B) en alcools saturés correspondants a été réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique d'hydrogène en présence de 5 % Pd/C commercial utilisé tel quel ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} = 100$ ) dans le méthanol.

## Chapitre 3

# Oxydation aérobie

### 3.1 Introduction

L'oxydation aérobie d'alcools en phase liquide en présence de catalyseurs solides a été largement étudiée sur des alcools simples : 1-phényléthanol, alcool benzylique, 1-octanol. L'étude des systèmes développés à base de métaux nobles est cependant plus limitée concernant la compatibilité d'autres groupements fonctionnels (par exemple : insaturation, amine, halogène).

Ce chapitre décrit l'oxydation aérobie d'alcools  $\alpha,\beta$ -insaturés, notamment le géranol (figure 3.1) pour lequel nous avons étudié de nombreux paramètres. C'est un composé commercial qui permet d'optimiser les conditions réactionnelles, avant l'application à l'alcool-A (figure 3.1) qui est un substrat stratégique très sensible non commercial dont la déshydrogénation intéresse *Activation*.

Une étude est également réalisée sur la déshydrogénation d'alcools aliphatiques primaires portant aussi une fonction amine tertiaire ou un atome de chlore (figure 3.1).

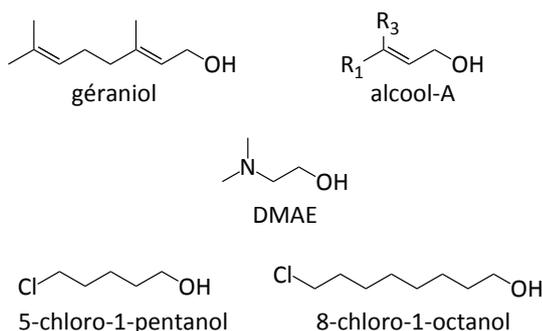


FIGURE 3.1 – Substrats étudiés dans ce chapitre.

Le catalyseur d'oxydation classiquement utilisé au laboratoire est un solide  $\approx 3\%$  Pt/C préparé par imprégnation d'un support carboné et réduction d'un sel de platine en phase liquide. Sont également employés dans cette étude un catalyseur 2% Ru/C préparé selon la même méthode, et un catalyseur bi-métallique Pt-Bi/C pour lequel le bismuth a été déposé sur les particules de platine [124]. La réaction d'oxydation est réalisée sous pression d'air dans un solvant organique (dioxane, t-BuOH) en mélange ou non avec l'eau.

## 3.2 Caractérisations des catalyseurs d'oxydation

Les catalyseurs utilisés pour l'oxydation aérobie sont des métaux nobles supportés sur carbone. Ce support est choisi en raison de sa stabilité dans les conditions réactionnelles et de sa surface spécifique importante ( $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) qui permet une bonne dispersion de la phase métallique. Les catalyseurs sont synthétisés au laboratoire à partir de supports commerciaux et de sels précurseurs de métaux nobles.

L'analyse DRX des catalyseurs Pt/C, Ru/C et Pt-Bi/C montre uniquement la contribution du support, ce qui indique que les cristallites de métal noble ont une taille inférieure à 2 nm, confirmant la bonne dispersion du métal observée précédemment avec la méthode de synthèse utilisée [35].

## 3.3 Oxydation catalytique d'alcools allyliques

L'oxydation catalytique aérobie du géraniol en géraniol dans les conditions les plus douces possibles, et l'oxydation de l'alcool-A en aldéhyde quelles que soient les conditions, sont des réactions d'intérêt. Le géraniol est un alcool modèle pour l'oxydation sélective.

### 3.3.1 Oxydation catalytique du géraniol

Le géraniol, ou (2E)-3,7-diméthyl-octa-2,6-diène-1-ol, est un alcool allylique primaire portant une double liaison C=C en configuration *trans*. L'isomère *cis* du géraniol est le nérol.

Le géraniol subit une déshydrogénation oxydante pour former l'aldéhyde correspondant, le géraniol (figure 3.2). Celui-ci peut ensuite être isomérisé en néral ou sur-oxydé en acide gérannique.

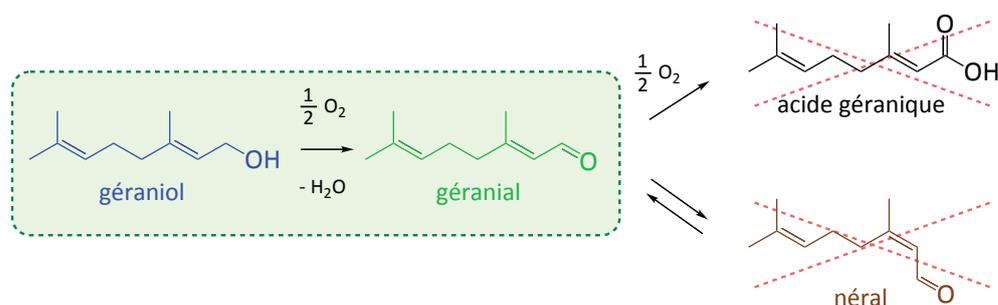


FIGURE 3.2 – Oxydation aérobie du géraniol en géraniol et principaux sous-produits. Le mélange géraniol + néral est nommé citral.

L'évolution typique des concentrations en réactif et en produits en fonction du temps lors de l'oxydation aérobie du géraniol est présentée dans l'annexe B.

#### 3.3.1.1 Nature du solvant

Il a été observé précédemment au laboratoire [48] que la présence d'eau en mélange avec le solvant organique (dioxane) conduisait à une forte augmentation de la réactivité, que ce soit pour l'oxydation d'alcools benzyliques ou d'alcools primaires aliphatiques. L'influence de la présence

d'eau sur l'oxydation du géraniol a donc été étudiée dans le dioxane ou le tert-butanol, ces deux solvants étant compatibles avec les conditions réactionnelles. L'eau est miscible en toutes proportions avec le dioxane et le t-BuOH, mais ne permet pas de solubiliser des composés comme le géraniol, l'alcool-A, le 5-chloro-1-pentanol ni le 8-chloro-1-octanol. Pour éviter une démixtion en présence de ces substrats, la quantité maximale d'eau dans les mélanges dioxane/eau et t-BuOH/eau ne doit généralement pas dépasser 50 %.

Cette étude a été menée en réacteur sous pression à 60 °C, sous 10 bar d'air avec une solution de géraniol à 0,1 mol/L. La figure 3.3 montre l'évolution de la concentration du géraniol en fonction du temps et la sélectivité en géraniol en fonction de la conversion du géraniol pour les différents essais.

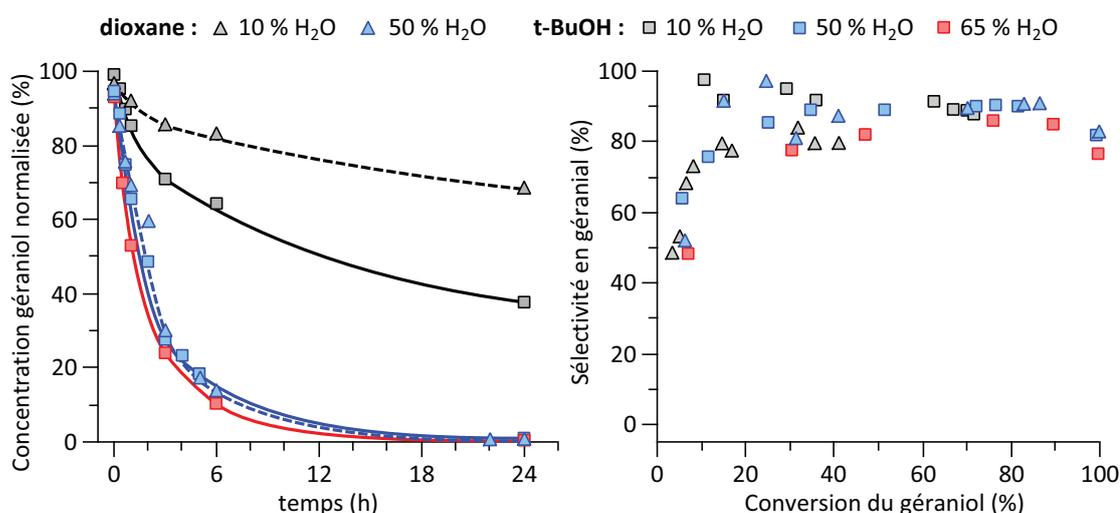


FIGURE 3.3 – Oxydation aérobie du géraniol en géraniol en présence de différentes quantités d'eau. Conditions : géraniol 0,1 mol/L, 2,7 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 175$ ), t-BuOH ou dioxane contenant 10–65 % d'eau (100–150 mL de phase liquide), 60 °C, 10 bar d'air.

L'oxydation du géraniol dans le dioxane en l'absence d'eau est très lente : moins de 5 % de conversion en 24 h (non représenté sur la figure). L'ajout de l'eau favorise considérablement la transformation du géraniol : la conversion en 24 h est de 30 % en présence de 10 % d'eau et est totale en présence de 50 % d'eau.

Dans le t-BuOH, la réaction en présence de 10 % d'eau est plus rapide que dans le dioxane : 65 % de conversion contre 30 % en 24 h. Les meilleures performances du mélange solvant/eau 10 % dans le t-BuOH par rapport au dioxane peuvent avoir différentes origines : il peut s'agir d'une différence de propriété intrinsèque au solvant (comme la polarité), ou alors le t-BuOH utilisé n'était pas anhydre, contrairement au dioxane, ce qui a faussé l'estimation de la quantité d'eau du mélange solvant/eau 10 %. Par contre en présence de 50 % d'eau ou plus, tous les mélanges donnent le même résultat : 80 % de conversion en 4 h, 100 % de conversion en 24 h. Ceci montre qu'à partir d'une certaine quantité, l'ajout d'eau n'a plus d'effet (valeur seuil).

Concernant les produits, la formation du géraniol est majoritaire. Le néral est formé en très faible quantité (sa sélectivité ne dépasse pas 5 % quelles que soient la conversion et la quantité d'eau dans le milieu). L'acide gérannique est détecté en fin de réaction dans les mélanges contenant

plus de 50 % d'eau, mais sa sélectivité ne dépasse jamais 1 %.

La sélectivité en géranial est indépendante du solvant utilisé : elle est supérieure à 80 % entre 20 et 100 % de conversion dans tous les cas. La sélectivité expérimentalement calculée à partir des concentrations des produits en solution est sous-évaluée à cause d'une partie du substrat qui reste adsorbée sur la surface du catalyseur (le support carbone actif possède une forte capacité d'adsorption). Ce phénomène d'adsorption explique les sélectivités très faibles à conversion inférieure à 20 %.

Le reste de l'étude est réalisé en utilisant comme solvant un mélange équimolaire t-BuOH/H<sub>2</sub>O.

### 3.3.1.2 Effet de la température

L'influence de la température sur l'oxydation aérobie du géranial a été étudiée en présence de Pt/C dans le solvant t-BuOH/eau (figure 3.4).

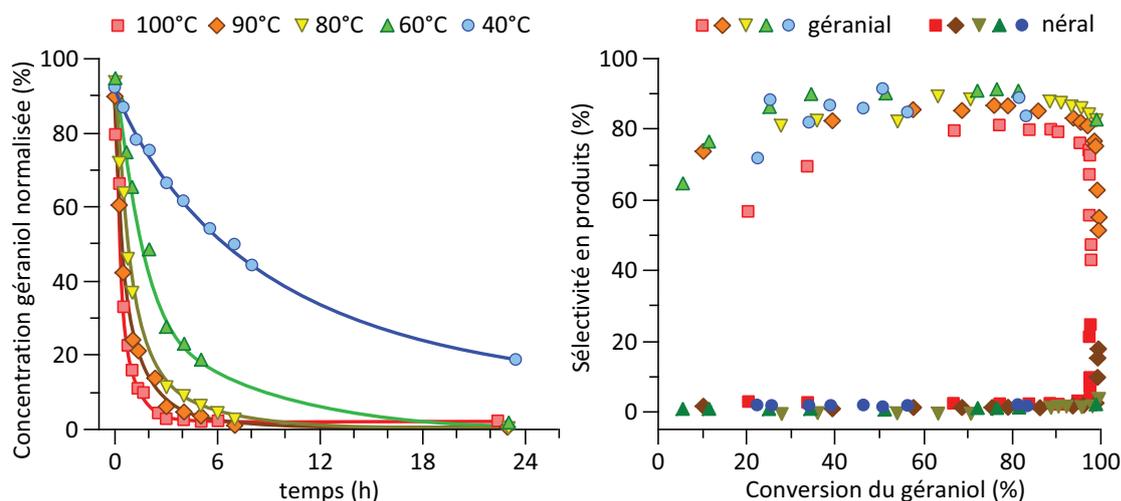


FIGURE 3.4 – Oxydation aérobie du géranial en géranial à différentes températures. Conditions : géranial 0,1 mol/L, 2,5–2,7 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 175$ ), t-BuOH/eau 50 % d'eau (100–150 mL de phase liquide), 10 bar d'air.

La température augmente la vitesse de réaction : la conversion en 2 h est 24 % à 40 °C, 58 % à 60 °C, 78 % à 80 °C, 86 % à 90 °C et 93 % à 100 °C. La conversion après 24 h est totale à toutes les températures sauf à 40 °C (80 % de conversion, réaction trop lente) et à 100 °C (la conversion plafonne à 97 % après 5 h de réaction, probablement à cause d'une désactivation du catalyseur par oxydation de surface du platine).

La sélectivité en géranial est de 80–90 % et la sélectivité en néral ne dépasse pas 3 % entre 40 % et 90 % de conversion. Les essais à 90 °C et 100 °C montrent qu'à conversion supérieure à 95 %, la sélectivité en géranial diminue significativement et celle du néral augmente (jusqu'à 30 %). Ceci montre que le géranial s'isomérisé en néral dans les conditions de réaction (le géranial est d'abord déshydrogéné en géranial, qui est ensuite plus lentement isomérisé en néral).

Le reste de l'étude est réalisé dans les conditions de température les plus douces (40 °C).

### 3.3.1.3 Étude de différents catalyseurs métalliques supportés

L'influence de la nature du métal supporté sur carbone a été étudiée à 40 °C sous 10 bar d'air en utilisant le mélange équimolaire t-BuOH/eau comme solvant. Les catalyseurs étudiés sont des solides couramment employés en oxydation aérobie : Pt/C (en présence ou non d'un promoteur, ici le bismuth) ou Ru/C [35]. Précédemment au laboratoire, il avait été montré que l'ajout du promoteur bismuth sur un catalyseur Pt/C était nécessaire pour réaliser la déshydrogénation de l'acide lactique en acide pyruvique [125]. Dans la bibliographie, ce métal promoteur est décrit comme un moyen de protéger le platine des désactivations notamment vis à vis de la suroxydation par l'oxygène [10].

La figure 3.5 présente l'oxydation aérobie du géranol en présence des différents catalyseurs.

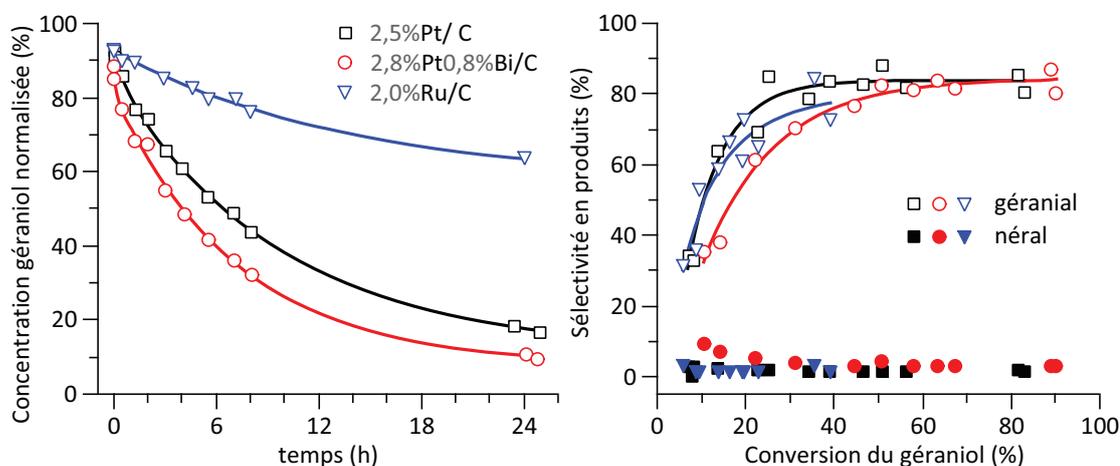


FIGURE 3.5 – Oxydation du géranol en citral (géranial ou néral) en présence de différents métaux supportés sur carbone. Conditions : géranol 0,1 mol/L, 40 °C, 10 bar d'air, 100 mL de solvant (mélange équimolaire t-BuOH/eau),  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 175$ .

Le catalyseur monométallique Pt/C offre de bonnes performances, et l'ajout du promoteur bismuth a une faible influence (85 % de conversion en 24 h en présence de Pt-Bi/C au lieu de 80 % en présence de Pt/C). La réaction est beaucoup plus lente en présence d'un catalyseur ruthénium sur carbone (la conversion en 24 h n'est que de 42 % en présence de Ru/C contre 80–90 % en présence de Pt/C et Pt–Bi/C).

La somme des sélectivités des produits plafonne à 90 % à conversion totale, à cause d'une partie du substrat qui reste adsorbée sur le solide. Les sélectivités en géranial sont proches en présence des trois catalyseurs, et il n'y a pas d'isomérisation du géranol en néral.

Le catalyseur Pt-Bi/C ne se montre que légèrement plus performant que le catalyseur monométallique Pt/C, ce qui ne justifie pas l'ajout du second métal. De plus, il est possible que les meilleures conversions obtenues en présence de 2,8%Pt–0,8%Bi/C qu'en présence de 2,5%Pt/C soient uniquement dues à la quantité de platine légèrement supérieure dans le catalyseur bimétallique. Le catalyseur retenu pour la suite de l'étude est Pt/C.

### 3.3.1.4 Influence de l'acido-basicité du milieu

Comme nous l'avons vu précédemment, la présence d'eau dans le milieu réactionnel a un effet positif sur la vitesse de réaction. L'acido-basicité du milieu a été étudiée au laboratoire [40] lors de l'oxydation aérobie du 1-octanol à 100 °C en présence de catalyseur Pt/C dans des mélanges dioxane/eau + NaOH. La présence de 0,03 éq ou 0,5 éq de soude n'a pas montré d'effet sur la conversion du 1-octanol mais affecte le rapport des sélectivités octanal/acide octanoïque. En revanche, la présence d'un acide inorganique n'a pas été étudiée précédemment.

L'étude présentée ici consiste à modifier l'acido-basicité du milieu par la présence d'une base ou d'un acide de Brønsted, afin de promouvoir la réaction à basse température (40 °C). Une étude préliminaire est menée sur le 2-octanol (alcool secondaire non fonctionnalisé) à 100 °C, car cet alcool aliphatique est moins réactif que le géraniol qui est un alcool allylique.

**Cas du 2-octanol.** L'oxydation aérobie du 2-octanol en 2-octanone à 100 °C dans un mélange dioxane/eau 3/1vol. en milieu neutre, en présence de soude ( $n_{\text{OH}^-}/n_{\text{réactif}} = 0,1$ ) ou en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $n_{\text{H}^+}/n_{\text{réactif}} = 0,1$ ) est présentée figure 3.6.

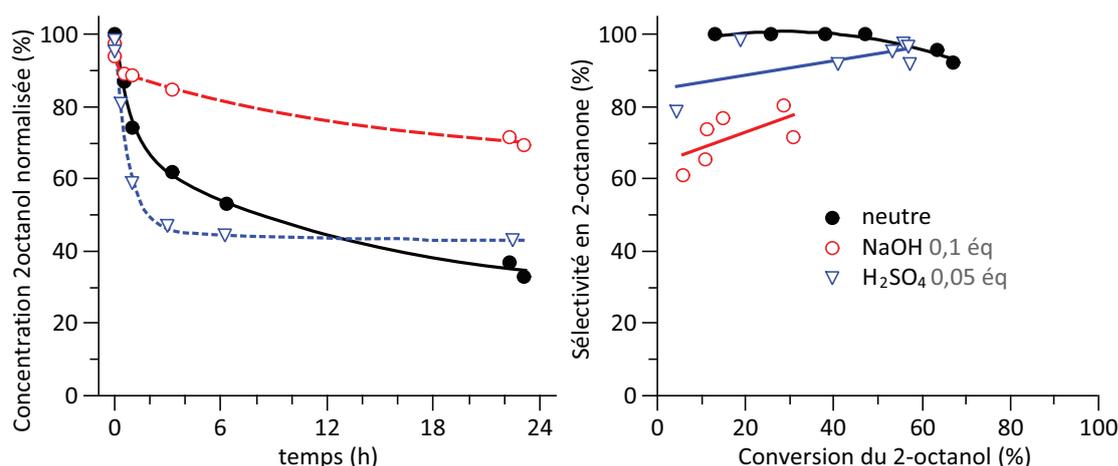


FIGURE 3.6 – Oxydation du 2-octanol en 2-octanone en présence ou non d'acide ou de base. Conditions : 2-octanol 0,1 mol/L, solvant 100 mL (dioxane + eau 25 %vol.), 100 °C, 10 bar d'air, 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pt}} = 100$ ).

En milieu neutre, la conversion du 2-octanol atteint 70 % en 24 h. Dans les premiers instants de la réaction, la vitesse de réaction est identique en milieu neutre, basique et acide (10 % de conversion en 20 min). Ensuite, on observe un effet poison de NaOH et un effet promoteur de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (conversion du 2-octanol en 3 h : 35 % en milieu neutre, 15 % en milieu basique et 55 % en milieu acide). Cependant, le catalyseur se désactive en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  après 3 h de réaction : la concentration en 2-octanol reste constante. La sélectivité en 2-octanone en milieu acide est proche de celle obtenue en milieu neutre (> 90 %). En milieu basique elle est plus faible, 80 % de sélectivité à 30 % de conversion, cependant aucun autre produit n'est détecté.

À 100 °C, l'oxydation aérobie du 2-octanol semble être promue par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et inhibée par NaOH. Il est possible que la désactivation du catalyseur observée en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soit due à la température, car le catalyseur Pt/C est connu pour se désactiver à 100 °C en oxydation

aérobie (travaux antérieurs sur le 1-octanol). Il peut également s'agir d'une désactivation par forte adsorption de sous-produits formés préférentiellement en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Cas du géraniol.** Le caractère acide ou basique de la solution réactionnelle a ensuite été étudié lors de l'oxydation du géraniol à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  sous 10 bar d'air dans le mélange équimolaire t-BuOH/ $\text{H}_2\text{O}$  en présence de catalyseur Pt/C (figure 3.7). Dans le cas de cet alcool primaire, on peut s'attendre à voir apparaître la formation d'acide gérannique notamment en milieu basique.

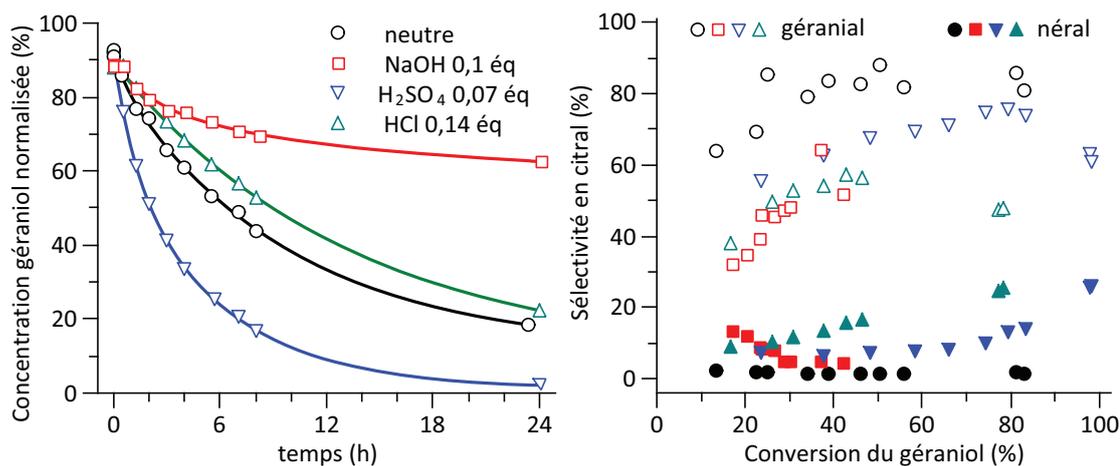


FIGURE 3.7 – Oxydation du géraniol en citral en présence ou non d'acide ou de base. Conditions : géraniol 0,1 mol/L, solvant 100 mL (t-BuOH/ $\text{H}_2\text{O}$  1/1),  $40\text{ }^\circ\text{C}$ , 10 bar d'air, 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pt}} = 175$ ).

La conversion est plus importante en présence d'acide sulfurique par rapport au milieu neutre (97 % de conversion en 24 h au lieu de 80 %), mais elle est diminuée en présence de soude (40 % de conversion en 24 h). Par contre, l'utilisation d'un autre acide inorganique (acide chlorhydrique) n'a pas d'effet sur la conversion par rapport au milieu neutre.

La formation de néral est observée en milieu acide ( $\text{HCl}$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) : la sélectivité en géraniol diminue et celle en néral augmente en fonction de la conversion du géraniol. En milieu basique, la sélectivité en géraniol est plus faible qu'en milieu acide et neutre (60 % à 40 % de conversion) mais aucun autre produit n'est détecté. L'isomérisation du géraniol en nérol et la formation d'acide gérannique ne sont pas observées, quel que soit le milieu. L'hypothèse expliquant l'absence d'acide gérannique est la suivante : l'hydratation du géraniol en diol géminé (intermédiaire pour l'oxydation d'un aldéhyde en acide sur le platine) est très défavorisée par la présence de la double liaison allylique, même en milieu aqueux acide ou basique.

### 3.3.1.5 Étude de la lixiviation du métal actif des catalyseurs

Les concentrations en platine dans les solutions finales des expériences d'oxydation du géraniol et du 2-octanol dans des mélanges dioxane/eau à  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ont été mesurées, après filtration, par analyse élémentaire (tableau 3.1).

La lixiviation de la phase active du catalyseur Pt/C est importante dans le cas du géraniol (9 % de platine lixivié en 6 h, tableau 3.1 entrée 1). Par contre il n'y a pas de lixiviation lors de

TABLEAU 3.1 – Concentrations en platine dans les solutions finales d'expériences d'oxydation aérobie du géraniol et du 2-octanol à 100 °C dans des mélanges dioxane/eau.

	Substrat	Additif (mmol/L)	Concentration Pt (mg/L)	Pt lixivié (%)
1	géraniol	-	14	9
2	2-octanol	-	< 1	< 0,3
3	2-octanol	NaOH (10)	< 1	< 0,3
4	2-octanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (5)	< 1	< 0,3

Conditions :

géraniol 0,1 mol/L, catalyseur 2,7%Pt/C, ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pt}} \approx 175$ ), 100 °C, air 10 bar, dioxane/H<sub>2</sub>O 1/1vol, 6 h.

2-octanol 0,1 mol/L, catalyseur 2,5%Pt/C, ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pt}} \approx 100$ ), 100 °C, air 10 bar, dioxane/H<sub>2</sub>O 3/1vol, 24 h.

l'oxydation du 2-octanol à la même température dans un mélange dioxane/eau 3/1 (tableau 3.1 entrée 2). L'acido-basicité du milieu n'a pas d'influence sur la lixiviation en présence de 2-octanol (tableau 3.1 entrées 3 et 4).

L'étude de la lixiviation de différents métaux a été approfondie en présence de géraniol concernant les essais à 40 °C (tableau 3.2). Les éléments dosés sont les métaux des catalyseurs (platine, ruthénium et bismuth) et les composants principaux du réacteur en Hastelloy (nickel et chrome).

TABLEAU 3.2 – Concentrations en différents métaux dans les solutions finales d'expériences d'oxydation aérobie du géraniol à 40 °C dans des mélanges t-BuOH/H<sub>2</sub>O.

	Catalyseur	Additif (mmol/L)	Concentrations (mg/L)					Métal lixivié (%)		
			Ru	Pt	Bi	Ni	Cr	Ru	Pt	Bi
1	Pt/C	-	-	33,8	-	0,25	0,12	-	19	-
2	Pt/C	NaOH (10)	-	12,3	-	0,20	0,83	-	7	-
3	Pt/C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (7)	-	8,7	-	10,4	2,93	-	5	-
4	Pt/C	HCl (14)	-	10,1	-	1,74	0,25	-	6	-
5	Pt-Bi/C	-	-	0,81	< 0,1	-	-	-	0,4	< 0,2
6	Ru/C	-	0,2	-	-	-	-	0,2	-	-

Conditions : géraniol 0,1 mol/L, catalyseurs 2,5%Pt/C, 2,8%Pt-0,8%Bi/C ou 2%Ru/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal noble}} \approx 165$ ), 40 °C, air 10 bar, t-BuOH/H<sub>2</sub>O 1/1vol, 24 h.

Le catalyseur 2,5 % Pt/C est lixivié de manière encore plus importante lors de l'oxydation du géraniol à 40 °C dans un mélange t-BuOH/H<sub>2</sub>O qu'à 100 °C dans le mélange dioxane/eau (19 % en 24 h, tableau 3.2 entrée 1, à comparer avec 9 %, entrée 1 du tableau 3.1). L'acido-basicité de la solution n'a pas de réelle influence sur la lixiviation du platine (< 10 % en 24 h, tableau 3.2 entrées 2-4). La lixiviation des métaux supportés est négligeable dans le cas des catalyseurs Pt-Bi/C et Ru/C en milieu neutre à 40 °C (tableau 3.2 entrées 5 et 6).

Lors des travaux précédents au sein du laboratoire, le catalyseur Pt/C ne subissait pas de

lixiviation lors de l'oxydation des alcools aliphatiques primaires et secondaires (1-octanol, 2-octanol) dans le dioxane, en mélange ou non avec l'eau, parfois en présence de soude. Il est possible que la lixiviation du Pt soit liée à la présence des deux doubles liaisons dans le géraniol.

L'attaque du réacteur est faible en milieu neutre ou basique : concentrations inférieures à 0,25 mg/L en Ni et 1 mg/L en Cr (tableau 3.2 entrées 1 et 2). En présence d'acides inorganiques la lixiviation du Ni est plus importante : 1,74 mg/L dans la solution contenant de l'acide chlorhydrique (tableau 3.2 entrée 4) et 10,4 mg/L dans la solution contenant de l'acide sulfurique (qui se démarque des autres par les concentrations en nickel et en chrome les plus élevées, tableau 3.2 entrée 3).

Le catalyseur Pt/C se montre donc sensible à la lixiviation en présence de substrats spécifiques (géraniol), qui peut être évitée par ajout d'un promoteur métallique (Bi). L'acido-basicité du milieu réactionnel a peu d'influence sur la lixiviation du métal actif du catalyseur, mais a un impact sur l'attaque du réacteur (milieu acide).

### 3.3.2 Oxydation catalytique de l'alcool-A

L'alcool-A est un alcool allylique primaire (figure 3.8) dont l'oxydation sélective en aldéhyde correspondant est l'un des objectifs de ce travail et intéresse la société *Activation*.

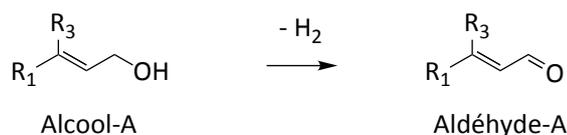


FIGURE 3.8 – Oxydation de l'alcool-A en aldéhyde-A.

L'oxydation aérobie de l'alcool-A a été étudiée en présence des catalyseurs Pt/C, Pt-Bi/C et Ru/C précédemment évalués lors de l'oxydation aérobie du géraniol à différentes températures (tableau 3.3).

TABLEAU 3.3 – Expériences d'oxydation aérobie de l'alcool-A. Le rendement indiqué est celui en aldéhyde-A.

Entrée	Solvant (rapport vol.)	T (°C)	gaz	P (bar)	Catalyseur	t (h)	Conv (%)	Rdt (%)
1	dioxane	60	Ar	atm	-	0,5	1	0
2	dioxane	60	air	10	-	1	90	1
3	dioxane	60	Ar	atm	2%Ru/C	17	0	0
4	dioxane	60	air	10	2,5%Pt/C	0,38	87	4
5	dioxane	60	Ar	atm	2,5%Pt/C	24	0	0
6	dioxane	60	air	10	2,5%Pt/C	1	92	3
7	dioxane	18-20	air	bullage	-	41	93	4
8	dioxane	18-30	air	bullage	2,9%Pt-0,8%Bi/C	50	91	6
9	dioxane	17-30	air	5	2,5%Pt/C	24	89	6

L'alcool-A est stable à 60 °C sous atmosphère inerte pendant plusieurs heures en présence de catalyseurs Ru/C et Pt/C (tableau 3.3, entrées 1, 3 et 5). Par contre sous 10 bar d'air, l'alcool-A se dégrade rapidement (90 % en 1 h ou moins) en présence ou non de métal noble supporté (90 % de conversion en 0,38–1 h, tableau 3.3, entrées 2, 4 et 6). Le rendement en aldéhyde-A est presque nul (inférieur à 4 %) ce qui montre la sensibilité du substrat vis à vis de l'oxygène. Aucun autre produit n'est détecté en CPG.

Des analyses complémentaires ont été réalisées pour certains essais. Les analyses de la phase gazeuse de l'autoclave ont pour but de détecter des produits volatils non présents en solution, les analyses RMN du  $^1\text{H}$  permettent d'élucider la structure d'un produit et les analyses par CLHP détectent la présence de produits qui seraient éventuellement dégradés thermiquement en CPG. Lors de l'analyse de la phase gazeuse, aucun composé n'est détecté excepté  $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$ , il n'y a donc pas d'oxydation totale dans les conditions de réaction (pas de CO ni de  $\text{CO}_2$  formés). L'analyse en RMN n'a pas permis d'identifier une structure particulière. Une analyse CLHP a indiqué la présence de plusieurs produits plus polaires que l'alcool-A mais dont la structure n'a pas pu être définie.

La réactivité de l'alcool-A a ensuite été évaluée sous air à plus basses température et pression (17–30 °C et 1–5 atm, entrées 7–9). L'alcool-A est lentement consommé en l'absence de catalyseur à température ambiante : entrée 7, 93 % de conversion en 41 h avec un rendement en aldéhyde-A de 4 %. La dégradation de l'alcool-A en présence d'oxygène a donc toujours lieu à basse température. En présence de catalyseur Pt/C ou Pt-Bi/C (entrées 8 et 9), la conversion de l'alcool-A est de 90 % en 24–50 h et le rendement en aldéhyde-A ne dépasse pas 6 %.

L'oxydation de l'alcool-A en aldéhyde-A par l'air n'a pas pu être menée à bien en présence de catalyseurs hétérogènes métalliques. Ceci est dû à l'instabilité du réactif en présence d'air, qui forme des produits non identifiés et ce même en l'absence de métal. Sous atmosphère inerte, ce substrat est stable en température et en présence de métal noble supporté. L'oxydation de ce substrat doit être réalisée en utilisant une méthode de déshydrogénation d'alcool en aldéhyde en conditions anaérobies (cf. chapitre 6).

### 3.3.3 Conclusion sur les alcools allyliques

L'étude du caractère acido-basique du milieu réactionnel lors de l'oxydation aérobie du géraniol sur Pt/C a été réalisée par ajout de composés inorganiques : NaOH, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Notre étude a permis de mettre en évidence un effet positif de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sur la conversion et un effet négatif de NaOH. Par contre, l'acidité du milieu favorise l'isomérisation du produit et une attaque du réacteur en Hastelloy est observée. La lixiviation du métal actif (Pt) en présence de géraniol est très importante quel que soit le milieu en l'absence d'un métal promoteur (Bi). Le système le plus actif et le plus sélectif, qui ne présente pas de lixiviation du métal est constitué du catalyseur 2,8%Pt-0,8%Bi/C, à 40 °C sous 10 bar d'air dans un mélange t-BuOH/ $\text{H}_2\text{O}$  1/1vol.

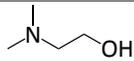
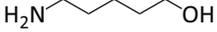
L'oxydation de l'alcool-A en aldéhyde-A par l'air n'a pas été un succès en présence de catalyseurs hétérogènes métalliques. Ceci est dû à l'instabilité du réactif en présence d'oxygène, qui forme des produits non identifiés. Le substrat est cependant stable en présence de catalyseur

à 60 °C sous atmosphère inerte, ce qui offre de bonnes perspectives pour l'oxydation de cet alcool par déshydrogénation en conditions anaérobies, par exemple par transfert d'hydrogène en présence d'une molécule accepteur d'H sacrificielle.

### 3.4 Oxydation catalytique d'alcools aliphatiques aminés

Au laboratoire, l'oxydation aérobie dans le dioxane en présence de Pt/C, de deux aminoalcools aliphatiques, 2-diméthylaminoéthanol (DMAE) et 6-amino-1-hexanol, avait été évaluée ponctuellement mais sans succès (tableau 3.4).

TABLEAU 3.4 – Oxydation aérobie de deux aminoalcools aliphatiques précédemment réalisées au laboratoire.

Substrat	Résultat
 2-diméthylaminoéthanol (DMAE)	problème de récupération du produit (utilisation d'un évaporateur rotatif : l'aldéhyde aminé a probablement une température d'ébullition inférieure à celle du solvant dioxane)
 6-amino-1-hexanol	le substrat n'a pas réagi, même après protection de l'amine par un groupement tert-butoxycarbonyle. Il y a probablement eu une désactivation du catalyseur par l'amine primaire.

Dans la bibliographie, l'oxydation aérobie des alcools aminés porte essentiellement sur l'obtention des acides aminés, notamment en présence d'or supporté [24]. L'oxydation en aldéhydes aminés reste un défi.

Le choix d'un alcool contenant une amine tertiaire permet d'éviter la compétition entre déshydrogénation de fonction alcool et déshydrogénation de fonction amine primaire ou secondaire d'une part, et la réaction aldéhyde + amine d'autre part (voir partie 1.3.6).

Nous avons étudié la déshydrogénation oxydante du DMAE, qui est un alcool aliphatique aminé commercial dont l'acide correspondant est également disponible. L'aldéhyde correspondant (non commercial) n'a pas pu être obtenu par des méthodes conventionnelles : déprotection de l'acétal commercial ou oxydation de l'alcool par le périodinane de Dess-Martin. Dans le premier cas, la déprotection de l'acétal en milieu aqueux acide a dû être empêchée par la présence de la fonction amine qui ajoute un caractère basique au milieu. Dans le deuxième cas, le produit n'a pas pu être extrait à l'aide d'une phase organique en fin de réaction à cause de sa trop grande affinité avec l'eau (l'oxydation par le réactif de Dess-Martin est réalisée dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> et est suivie d'une extraction liquide-liquide eau/éther).

L'oxydation du DMAE a été menée en présence de catalyseur 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{réactif}}/n_{\text{Pt}} = 500$ ), dans le dioxane ou dans l'eau à 60 °C sous 10 bar d'air (figure 3.9).

La performance du système est plus importante dans l'eau que dans le dioxane (60 % contre 28 % de conversion du réactif en 24 h). Dans le dioxane, la formation majoritaire d'un produit inconnu est observée en CPG, mais pas l'acide aminé correspondant.

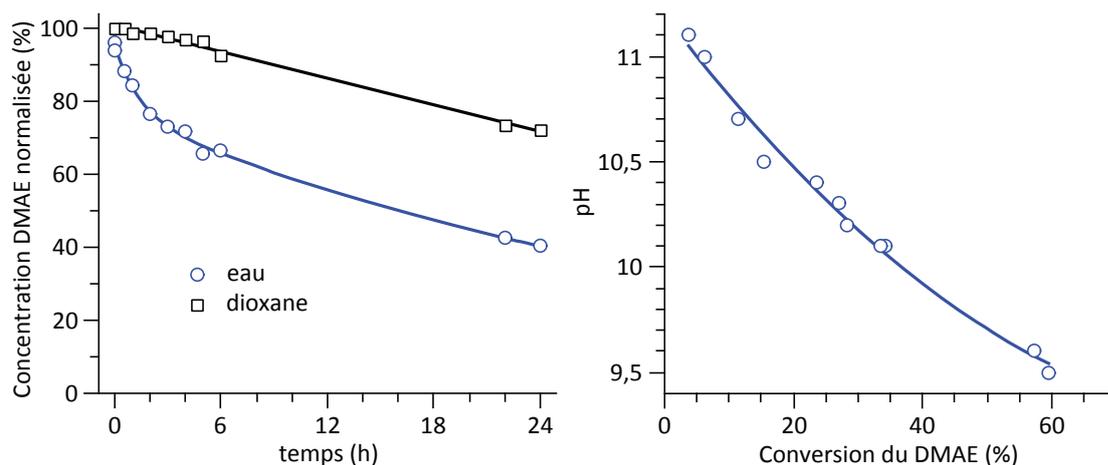


FIGURE 3.9 – Oxydation du 2-diméthylaminoéthanol (DMAE) en présence de 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{réactif}}/n_{\text{Pt}} = 500$ ) dans le dioxane ou dans l'eau, sous 10 bar d'air à 60 °C.

Dans l'eau, un autre produit inconnu est formé. La valeur du pH diminue au fur et à mesure de la conversion du DMAE, ce qui suggère une modification du substrat au niveau de la fonction amine (perte du caractère basique) ou par création d'une fonction acide (oxydation de la fonction alcool).

En conclusion, l'oxydation catalytique aérobie d'un alcool aminé a été brièvement évaluée en présence de Pt/C, mais le manque de moyens analytiques pour suivre la réaction nous a poussé à écarter l'étude des alcools aminés, au profit de l'oxydation des alcools aliphatiques chlorés.

### 3.5 Oxydation catalytique d'alcools aliphatiques chlorés

La présence d'une fonction halogénure d'alkyle sur une molécule offre de nombreuses possibilités en synthèse organique. Il est donc intéressant d'évaluer la compatibilité des alcools aliphatiques halogénés avec les catalyseurs d'oxydation aérobie.

Le 5-chloro-1-pentanol et le 8-chloro-1-octanol ont été choisis comme molécules modèles pour l'étude de l'oxydation aérobie d'alcools portant une fonction halogénure d'alkyle (figure 3.10).

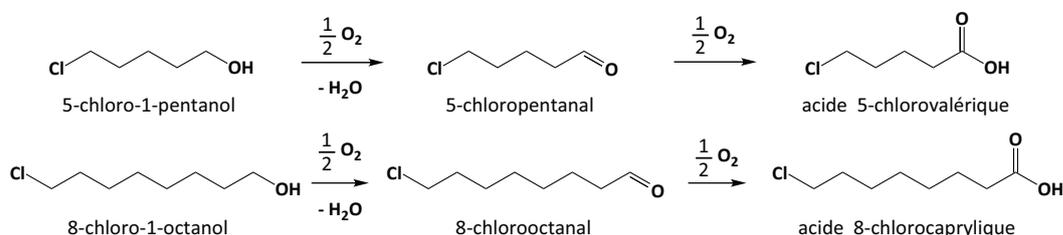


FIGURE 3.10 – Alcools aliphatiques primaires chlorés étudiés et produits attendus.

Ces alcools et l'acide 5-chlorovalérique sont commerciaux, les aldéhydes correspondants ont été synthétisés à l'aide du réactif de Dess-Martin (voir annexe D), ce qui a permis de réaliser des étalonnages.

### 3.5.1 5-chloro-1-pentanol

Dans un premier temps, les réactivités du 1-pentanol et du 5-chloro-1-pentanol ont été comparées dans les mêmes conditions à 90 °C sous 10 bar d'air en présence de 2,5 % de Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ) dans le dioxane (figure 3.11). Le choix de cette température a été fait d'après les travaux précédents : suffisamment élevée pour permettre la réaction des alcools aliphatiques primaires qui sont peu réactifs, mais pas trop pour éviter la désactivation du catalyseur par suroxydation ( $T < 100$  °C).

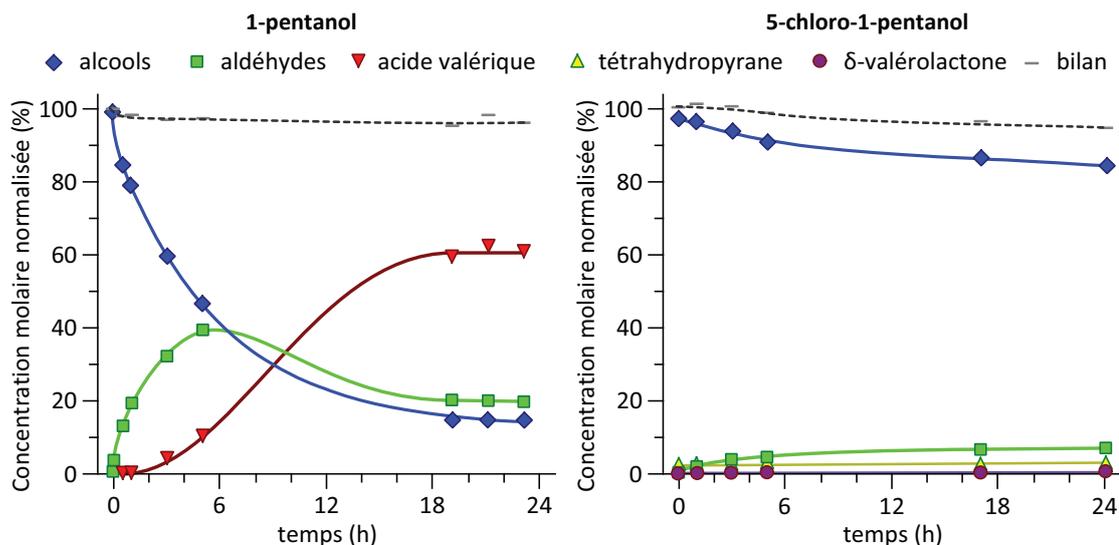


FIGURE 3.11 – Oxydation catalytique aérobie du 1-octanol ou du 5-chloro-1-pentanol. Conditions : alcool (0,1 mol/L), 90 °C, 10 bar d'air, 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ), dioxane 100 mL.

Lors de l'oxydation du 1-pentanol, la conversion atteint 20 % en 1 h et 84 % en 24 h. Par contre la réactivité du 5-chloro-1-pentanol est beaucoup plus faible : 15 % de conversion en 24 h. La présence de l'atome de chlore sur le substrat joue donc un rôle sur la conversion.

Concernant les produits formés à partir du 1-pentanol, le pentanal est formé en premier (produit primaire, 40 % de rendement en 6 h). Il est ensuite transformé en acide valérique (produit secondaire, 60 % de rendement en 24 h), et le bilan molaire est constant sur 24 h. On note un palier atteint par les concentrations en 1-pentanol, pentanal et acide valérique après 18 h. Ce palier peut être dû à un défaut d'oxygène dans le réacteur : un calcul simple permet d'approximer la quantité d' $O_2$  présente initialement ( $1,33 \times 10^{-2}$  mol), qui est proche de la quantité nécessaire pour transformer quantitativement l'alcool en acide carboxylique ( $10^{-2}$  mol d' $O_2$ ), ce qui signifie que l'oxygène n'est introduit qu'en léger excès.

En oxydation du 5-chloro-1-pentanol, le rendement en 5-chloropentanal est de 10 % en 24 h (60 % de sélectivité) et il n'y a pas d'acide chloré formé. La présence de tétrahydropyrane, éther formé par cyclisation du 5-chloro-1-pentanol, est observée dès les premiers instants de la réaction mais sa concentration n'évolue pas (ce composé est présent dans le 5-chloro-1-pentanol commercial). Il y a un faible manque au bilan de 5 % en 24 h. La faible réactivité du 5-chloro-1-pentanol peut être due à la formation d'espèces poisons non détectées (par exemple des chlorures).

Ces premiers résultats montrent qu'un alcool aliphatique chloré est beaucoup moins réactif que l'alcool aliphatique non chloré correspondant en présence de catalyseur Pt/C et d'air à 90 °C dans le dioxane. Dans les parties suivantes, l'influence du solvant et de l'acido-basicité du milieu est évaluée dans le but d'augmenter la conversion du 5-chloro-1-pentanol et d'obtenir l'aldéhyde ou l'acide correspondant.

### 3.5.1.1 Influence du solvant

Le 5-chloro-1-pentanol commercial contient des quantités variables de tétrahydropyrane (3-7 %), mais a été utilisé lors des réactions d'oxydation sans purification préalable. Il a également été observé que le tétrahydropyrane se formait à partir du 5-chloro-1-pentanol lors de l'étape de montée en température du réacteur sous gaz inerte, expliquant la concentration non négligeable de ce composé au moment de l'introduction de l'air (temps zéro de la réaction).

Au laboratoire, le dioxane a été largement utilisé comme solvant pour l'oxydation catalytique aérobie des alcools. Il a été remplacé avec succès par le t-BuOH pour plusieurs substrats (1-octanol, géraniol). L'oxydation aérobie du 5-chloro-1-pentanol a d'abord été évaluée dans le dioxane ou dans le t-BuOH dans les conditions suivantes : substrat 0,1 mol/L, 90 °C, 10 bar d'air, 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ), solvant 100 mL. La conversion en 24 h est légèrement plus importante dans le t-BuOH que dans le dioxane mais reste faible (24 % contre 15 %). Les sélectivités en 5-chloropentanal sont comparables (50-60 %), les autres produits formés sont le tétrahydropyrane et l'acide 5-chlorovalérique (quelques pourcents). Le t-BuOH a été utilisé pour la suite de l'étude sur le 5-chloro-1-pentanol, car il donne des résultats légèrement supérieurs à ceux dans le dioxane, et il s'agit d'un solvant moins toxique.

La présence de différentes quantités d'eau est étudiée car il a été montré que l'eau pouvait jouer un rôle promoteur sur l'oxydation des alcools en présence de platine [48] (voir partie 3.3.1.1). La figure 3.12 montre l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol dans le t-BuOH en présence de différentes quantités d'eau.

Sous air, un effet positif de l'eau sur la conversion en 24 h est observé : 25 % de conversion dans le t-BuOH pur, 45 % en présence de 10 % d'eau et 80 % en présence de 40 % d'eau.

Le produit majoritaire est toujours le tétrahydropyrane formé par cyclisation du 5-chloro-1-pentanol (sa concentration normalisée atteint 25 % en 24 h en présence de 10 % d'eau et 30 % en présence de 40 % d'eau).

En présence de 10 % d'eau, le rendement en 5-chloropentanal atteint un maximum après 4 h de réaction sous air, puis celui-ci est transformé notamment en acide 5-chlorovalérique (10 % de rendement en 24 h). Des traces de  $\delta$ -valérolactone (vraisemblablement formée par cyclisation de l'acide 5-chlorovalérique) sont également observées. Le bilan est complet sur 24 h.

En présence de 40 % d'eau, de faibles quantités de 5-chloropentanal et d'acide 5-chlorovalérique sont formées (rendements inférieures à 5 %). La  $\delta$ -valérolactone et l'acide glutarique sont formés avec un rendement de 8 % en 24 h. De nombreux autres produits non identifiés sont formés (manque au bilan de 30 % en 24 h et une multitude de pics apparaissent sur les chromatogrammes en CLHP).

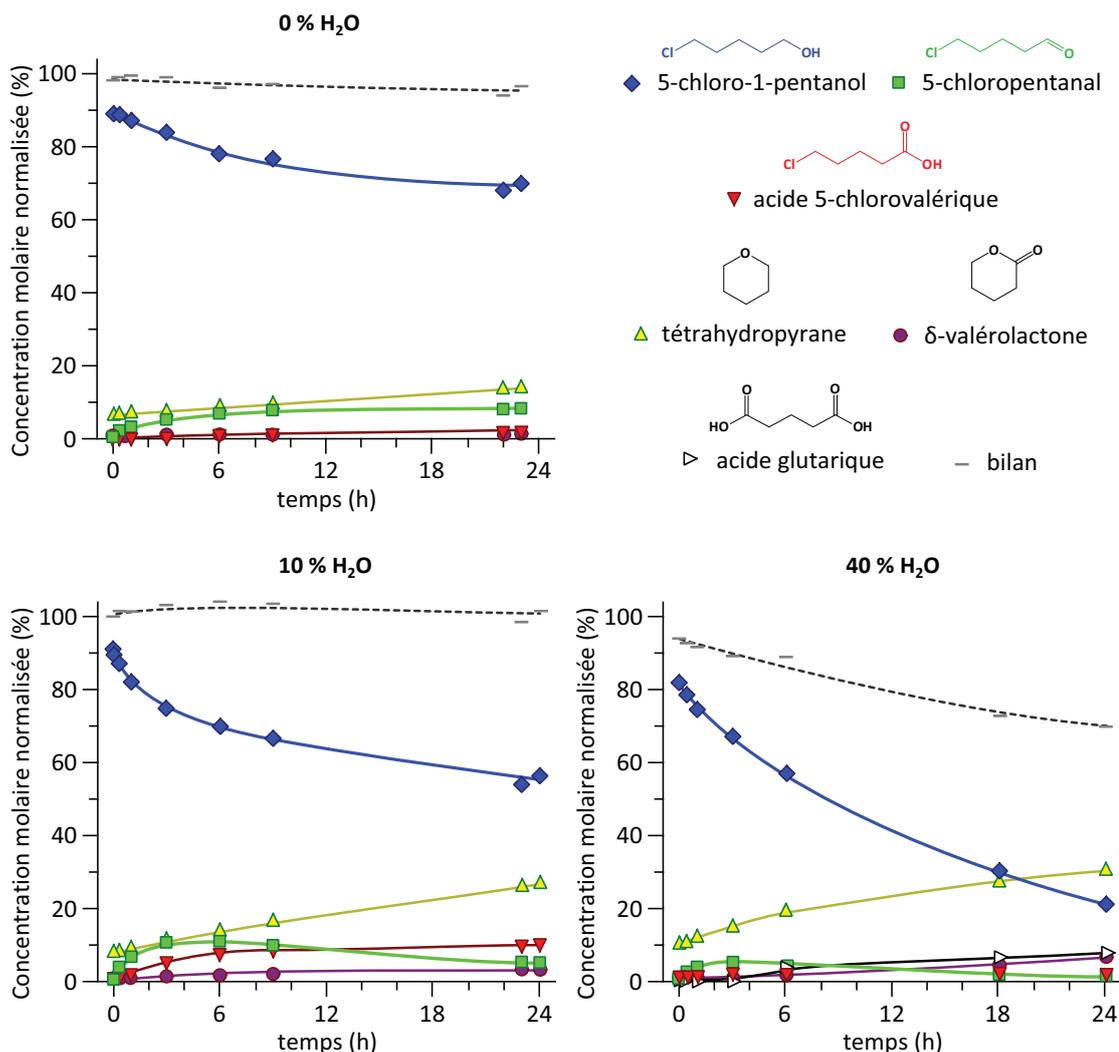


FIGURE 3.12 – Influence de l'addition d'eau sur l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol (0,1 mol/L) à 90 °C sous 10 bar d'air en présence de 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ) dans le t-BuOH.

La substitution nucléophile intermoléculaire entre les molécules d'eau et le substrat est négligeable car le 1,5-pentanediol n'est formé que sous forme de traces quelle que soit la quantité d'eau présente dans le milieu.

Un essai à partir de l'acide 5-chlorovalérique dans les mêmes conditions en présence de 10 % d'eau montre une conversion de 10 % en 24 h. Il y a formation de  $\delta$ -valérolactone (8 %) et de quelques autres produits en très faible quantité, ce qui montre que la  $\delta$ -valérolactone est vraisemblablement formée à partir de l'acide 5-chlorovalérique lors des essais d'oxydation du 5-chloro-1-pentanol.

### 3.5.1.2 Influence de l'acido-basicité du milieu

L'ajout d'un acide ou d'une base inorganique a été évaluée lors de l'oxydation catalytique aérobie du 5-chloro-1-pentanol en présence de Pt/C pour évaluer leur influence sur la conversion ainsi que la sélectivité en aldéhyde et acide chloré. Un milieu basique doit neutraliser les acides

carboxyliques formés qui peuvent désactiver le catalyseur par forte adsorption sur le métal, favorisant ainsi la conversion de l'alcool. L'acide sulfurique avait montré un effet positif sur la conversion lors de l'oxydation aérobie du géranol ou du 2-octanol sur Pt/C (voir partie 3.3.1.4).

La figure 3.13 montre l'influence d'une base lors de l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol en présence de 10 % d'eau. L'ajout de 0,1 éq de NaOH apporte une amélioration sur la vitesse de disparition du 5-chloro-1-pentanol par rapport à l'essai sans base (50 % de conversion en 24 h au lieu de 35 %). Par contre, les sélectivité en 5-chloropentanal et acide 5-chlorovalérique sont peu modifiées à 40 % de conversion. La formation de tétrahydropyrane est limitée en présence de base mais l'apparition d'un autre produit est visible : l'acide glutarique.

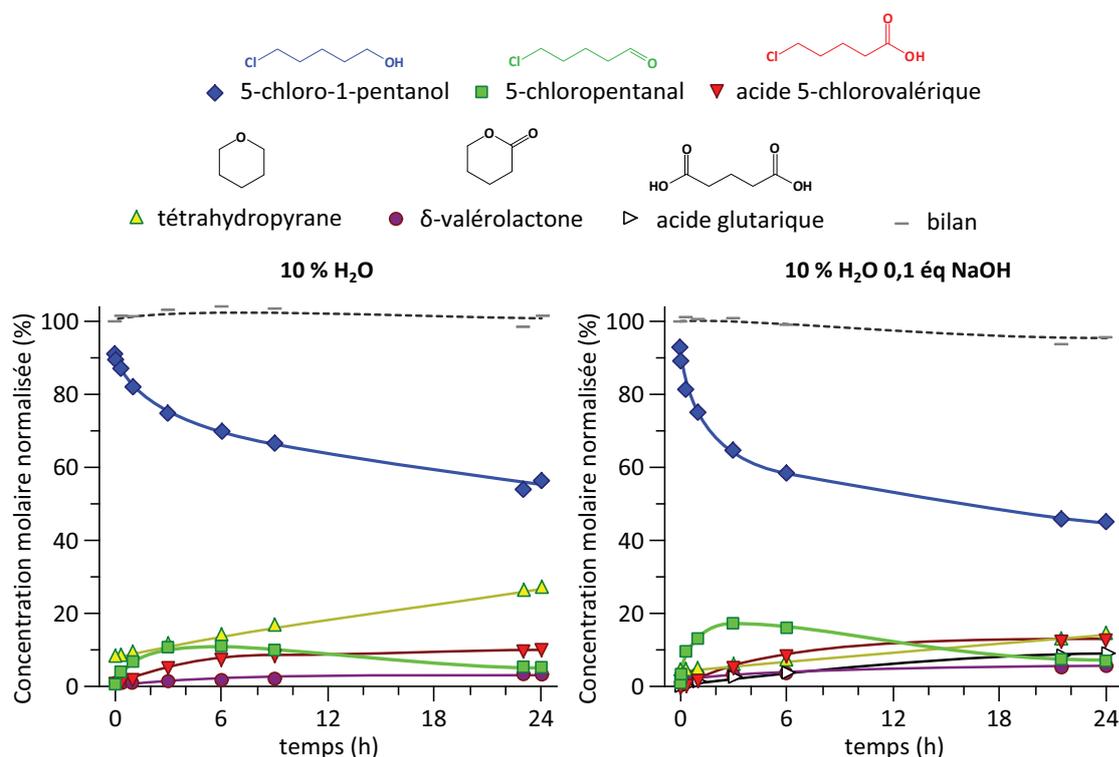


FIGURE 3.13 – Influence de l'acido-basicité du milieu sur l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol (0,1 mol/L) à 90 °C sous 10 bar d'air dans un mélange t-BuOH/H<sub>2</sub>O 10 %vol en présence de 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ).

L'étude a également été réalisée en présence de 40 % d'eau (figure 3.14). L'ajout de 0,1 équivalent de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> n'a pas d'effet sur la conversion : la concentration en 5-chloro-1-pentanol suit le même profil lors de l'essai en présence d'acide que pour l'essai en milieu neutre. Par contre la présence de 1 éq de NaHCO<sub>3</sub> apporte une amélioration sur la vitesse de conversion du 5-chloro-1-pentanol en début de réaction par rapport à l'essai sans base : 40 % de réactif consommé au lieu de 10 % après 1 h sous air. Après 24 h, la conversion est identique dans les 3 cas (80 % de conversion).

La présence de 0,1 équivalent de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a très peu d'influence sur la distribution des produits formés par rapport à l'essai sans acide ni base. Par contre en présence de 1 éq de NaHCO<sub>3</sub> la formation de δ-valérolactone est majoritaire en début de réaction (25 % de rendement en 2 h).

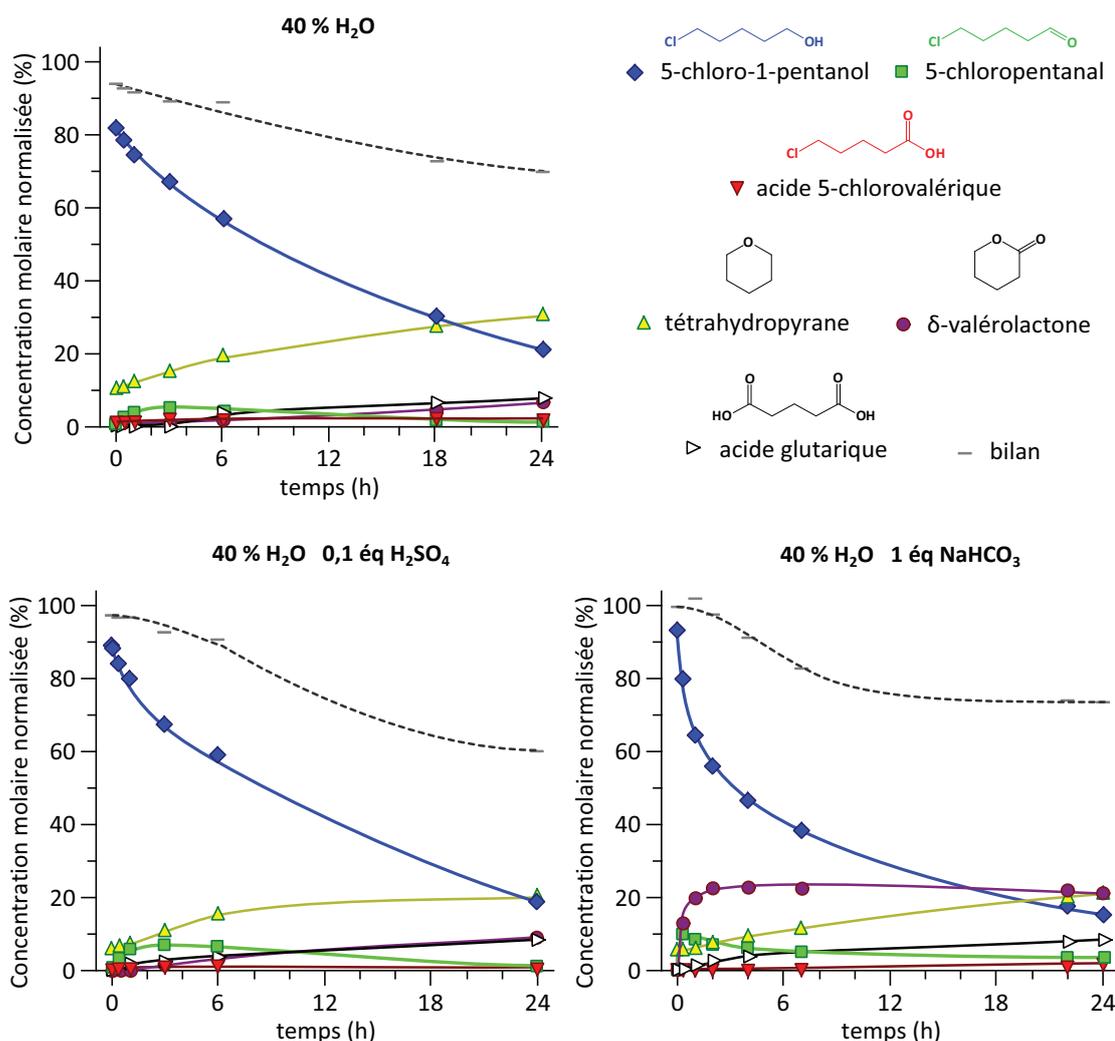


FIGURE 3.14 – Influence de l'acido-basicité du milieu sur l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol (0,1 mol/L) à 90 °C sous 10 bar d'air dans un mélange t-BuOH/H<sub>2</sub>O 40 %vol en présence de 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 100$ ).

Après 24 h, les produits majoritairement formés sont le tétrahydropyrane et la  $\delta$ -valérolactone (20 % de rendement chacun).

Tous les produits formés ne sont pas détectés ou identifiés, ce qui explique le manque au bilan de 30–40 % dans les trois cas, en fin de réaction.

La réactivité du 5-chloro-1-pentanol a été évaluée en l'absence de catalyseur métal supporté à 90 °C sous argon dans le t-BuOH en présence de 40 % d'eau et un équivalent de NaHCO<sub>3</sub> afin de discerner le rôle du métal de celui de la base sur la formation des sous-produits : la conversion du substrat atteint 45 % en 24 h, des traces de 1,5-pentanediol sont observées (substitution nucléophile du Cl par OH-) mais le produit majoritaire est le tétrahydropyrane (35 % de rendement en 24 h).

La stabilité de l'acide 5-chlorovalérique a été évaluée sans catalyseur en présence de 40 % d'eau et d'une base ou non. Celui-ci est lentement converti en  $\delta$ -valérolactone par cyclisation en l'absence de base (17 % en 24 h). Par contre, l'acide 5-chlorovalérique est très rapidement

converti en  $\delta$ -valérolactone en présence de 1 équivalent de  $\text{NaHCO}_3$  : conversion totale lors de l'étape de montée en température du réacteur en 1 h sous argon. La  $\delta$ -valérolactone est ensuite lentement convertie en nombreux sous-produits en présence de 10 bar d'air : 40 % de conversion de la  $\delta$ -valérolactone en 24 h. L'ouverture de celle-ci par hydrolyse pourrait former de l'acide 5-hydroxyvalérique, qui peut ensuite subir une déshydrogénation oxydante pour aller jusqu'à l'acide glutarique.

### 3.5.1.3 Discussion

La substitution nucléophile des halogénoalcanes (par exemple par des espèces  $\text{HO}^-$  avec création d'une fonction alcool et perte d'un  $\text{Cl}^-$ ) est une réaction connue. Les expériences réalisées montrent que le remplacement de la fonction  $-\text{Cl}$  par une fonction  $-\text{OH}$  est une réaction minoritaire. Par contre, le 5-chloro-1-pentanol est une molécule qui peut subir une substitution nucléophile intramoléculaire entraînant la formation de produits cycliques et la libération de  $\text{Cl}^-$ .

La présence d'espèces Métal-H formées par la déshydrogénation d'une fonction alcool pourrait hydrogéner une autre partie de la molécule (par exemple remplacement de Cl par H par hydro-déchlorination), mais ces réactions n'ont jamais été observées à partir du 5-chloro-1-pentanol car le 1-pentanol, le pentanal et l'acide valérique n'ont jamais été formés.

La présence d'un acide ou d'une base inorganique ne favorise pas l'oxydation aérobie comme observé pour les alcools précédemment étudiés. Les sélectivités en aldéhyde et acide chloré ne sont pas améliorées avec l'ajout d'eau, d'acide ou de base, à cause notamment de la formation de produits de cyclisation (tétrahydropyrane et  $\delta$ -valérolactone vraisemblablement formés respectivement à partir de 5-chloro-1-pentanol et d'acide 5-chlorovalérique).

### 3.5.1.4 Conclusion

La figure 3.15 présente les produits observés lors de l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol dans les conditions étudiées : les produits d'oxydation cibles (5-chloropentanal et acide 5-chlorovalérique) ainsi que les produits non souhaités. Les produits entre crochets n'ont pas été caractérisés mais leur formation est supposée.

Les produits majoritaires sont des composés cycliques (tétrahydropyrane et  $\delta$ -valérolactone), qui sont formés spécifiquement à partir de ce substrat possédant 5 atomes de carbone. L'étude d'un autre alcool chloré, le 8-chloro-1-octanol, ne devrait pas donner lieu à ce type de réactions secondaires.

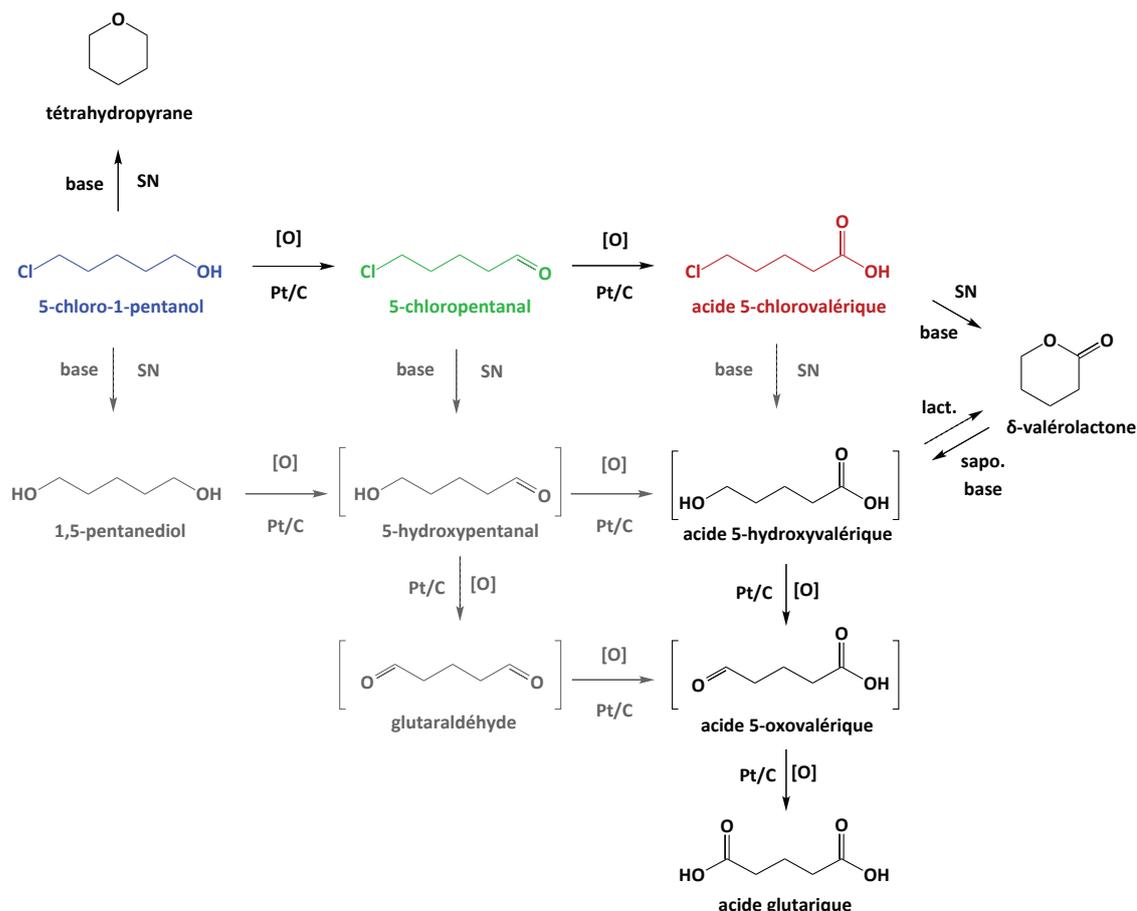


FIGURE 3.15 – Oxydation du 5-chloro-1-pentanol en 5-chloropentanal ou acide 5-chlorovalérique, sous-produits supposés ou connus (tétrahydropyrane,  $\delta$ -valérolactone, 1,5-pentanediol, acide glutarique) formés par oxydation [O], substitution nucléophile (SN), lactonisation (lact.) ou saponification (sapo.).

### 3.5.2 8-chloro-1-octanol

Les oxydations aérobies du 1-octanol ou du 8-chloro-1-octanol ont été évaluées en l'absence d'eau à 90 °C sous 10 bar d'air en présence de 2,5 % de Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ) dans le dioxane (figure 3.16).

À partir du 1-octanol ou du 8-chloro-1-octanol, aucune conversion n'est observée durant la montée en température du réacteur sous Ar et la concentration en alcool reste constante pendant 24 h à 90 °C en l'absence d'air (non représenté sur les graphes). En revanche, la réaction commence dès l'ajout d'air et les conversions à  $t = 1$  h sont proches pour le 1-octanol et le substrat chloré ( $\approx 15$  %). La réaction se poursuit dans le cas du 1-octanol (80 % de conversion en 24 h). Par contre, dans le cas du 8-chloro-1-octanol une inhibition de la réaction semble avoir lieu car la conversion n'atteint que 35 % en 24 h.

L'oxydation du 1-octanol (figure 3.16 à gauche) suit la même tendance que celle du 1-pentanol (figure 3.11 à gauche) : l'aldéhyde correspondant est d'abord formé pour atteindre un rendement de 35 % en 6 h, puis celui-ci est transformé en acide carboxylique (60 % de rendement en 24 h).

L'oxydation du 8-chloro-1-octanol conduit à la formation majoritaire de 8-chloropentanal

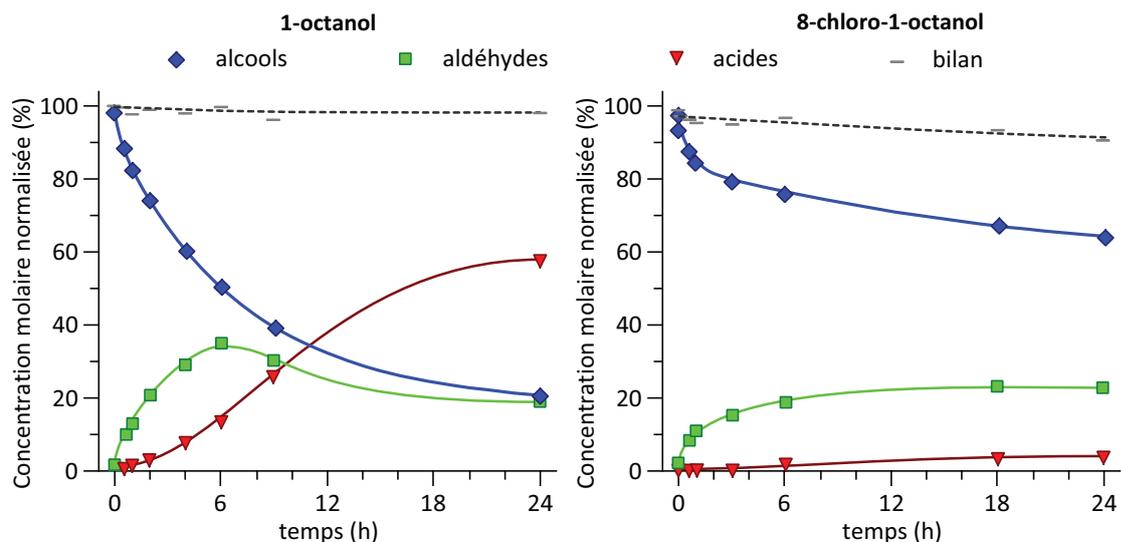


FIGURE 3.16 – Oxydation catalytique aérobie du 1-octanol ou du 8-chloro-1-octanol. Conditions : alcool (0,1 mol/L), 90 °C, 10 bar d'air, 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 100$ ), dioxane 100 mL.

(22 % en 24 h, figure 3.16 \u00e0 droite). L'acide 8-chlorooctano\u00efque est form\u00e9 en faible quantit\u00e9 (3 % en 24 h) et le manque au bilan est faible (< 10 % en 24 h).

L'influence de la pr\u00e9sence d'eau et de la pression d'air a \u00e9t\u00e9 \u00e9tudi\u00e9e en pr\u00e9sence de 3,9 % Pt/C (figure 3.17). La masse de catalyseur est la m\u00eame que celle utilis\u00e9e pr\u00e9c\u00e9demment en pr\u00e9sence de 2,5 % Pt/C (soit  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 64$  en pr\u00e9sence de 3,9 % Pt/C, pr\u00e9c\u00e9demment  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 100$  en pr\u00e9sence de 2,5 % Pt/C).

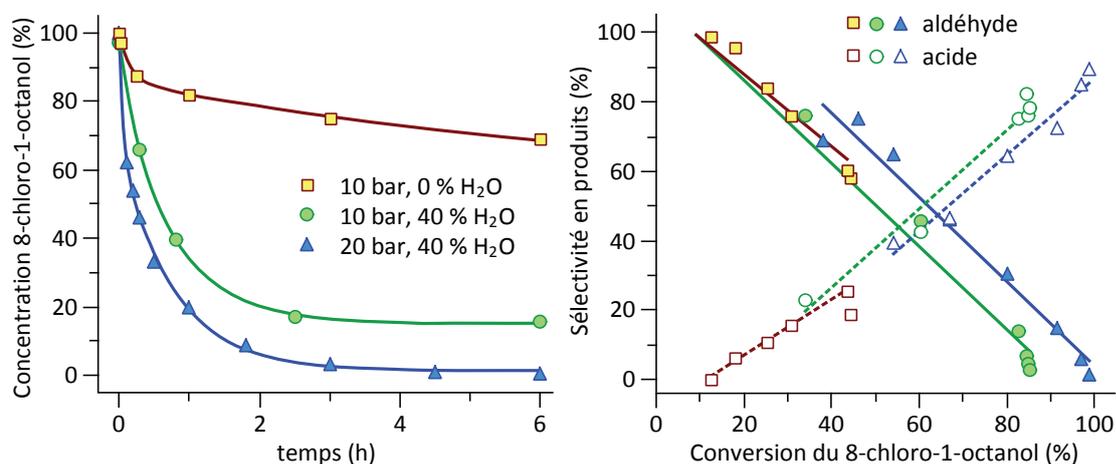


FIGURE 3.17 – Oxydation du 8-chloro-1-octanol \u00e0 90 °C dans le dioxane en pr\u00e9sence d'eau ou non, en pr\u00e9sence d'air et de 3,9 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{m\u00e9tal}} = 64$ ).

Sous 10 bar d'air, la pr\u00e9sence de 40 % d'eau acc\u00e9l\u00e8re nettement la r\u00e9action (80 % de conversion en 6 h au lieu de 30 % en l'absence d'eau, figure 3.17), comme pr\u00e9c\u00e9demment observ\u00e9 lors de l'oxydation de diff\u00e9rents alcools : 1-octanol, 2-octanol ou g\u00e9raniol. Par contre, la concentration en 8-chloro-1-octanol atteint un plateau apr\u00e8s environ 3 h \u00e0 85 % de conversion. Ce pourrait \u00eatre d\u00fb, comme calcul\u00e9 pr\u00e9c\u00e9demment, \u00e0 un d\u00e9faut d'oxyg\u00e8ne dans le r\u00e9acteur (quantit\u00e9 d'O<sub>2</sub>

présente initialement :  $1,33 \times 10^{-2}$  mol, en léger excès par rapport aux  $10^{-2}$  mol d' $O_2$  nécessaires pour transformer quantitativement l'alcool en acide carboxylique). Un essai réalisé sous 20 bar d'air en présence de 40 % d'eau montre une conversion presque totale du 8-chloro-1-octanol en 6 h confirmant cette hypothèse (figure 3.17 à gauche).

L'évolution des sélectivités en 8-chlorooctanal et acide 8-chlorooctanoïque en fonction de la conversion du 8-chloro-1-octanol est indépendante de la quantité d'eau et de la pression d'air (figure 3.17 à droite) : l'aldéhyde est le produit majoritaire en début de réaction (90 % de sélectivité à 20 % de conversion), puis celui-ci est transformé en acide qui devient le produit majoritaire après 60 % de conversion. Sous 20 bar d'air dans un mélange dioxane/eau (60/40), l'acide 8-chlorooctanoïque est obtenu avec un rendement d'environ 90 % en 6 h (étalonnage effectué en CPG après isolation du produit formé). Ce produit a été purifié par recristallisation, et sa structure confirmée par RMN  $^1H$  (voir annexe D).

En conclusion, l'oxydation du 8-chloro-1-octanol dans un mélange dioxane/eau 40 % permet de convertir quantitativement l'alcool en acide correspondant, sans former de produit de cyclisation comme dans le cas du 5-chloro-1-pentanol. En revanche, nous n'avons trouvé de conditions permettant d'oxyder sélectivement ce substrat en aldéhyde correspondant.

### 3.5.3 Conclusion sur les alcools chlorés

L'oxydation catalytique aérobie d'alcools chlorés en milieu organique et en l'absence d'eau est lente devant celle des alcools non chlorés correspondants, révélant un effet poison de ces substrats.

En présence d'eau pour accélérer la réaction d'oxydation aérobie, la sélectivité en produits désirés (aldéhyde et acide chloré) dépend de la longueur de la chaîne carbonée qui sépare la fonction alcool et l'atome de chlore. À partir du 5-chloro-1-pentanol, la cyclisation de l'alcool et de l'acide chlorés est plus favorable que l'oxydation aérobie de la fonction alcool. Le 8-chloro-1-octanol donne de meilleurs résultats : il n'y a pas de produits de cyclisation et dans un mélange dioxane/eau 40 % à 90 °C sous 20 bar d'air en présence de 3,9 % Pt/C, une conversion presque quantitative de l'alcool chloré en acide correspondant est observée, sans formation de sous-produits. En revanche, nous n'avons pas pu oxyder sélectivement ce substrat en aldéhyde correspondant (la présence d'eau dans le solvant en quantité importante favorise l'oxydation de l'aldéhyde en acide).

## 3.6 Conclusions

L'oxydation aérobie de différents alcools a été réalisée à 40-100 °C en présence de catalyseurs  $\approx 3$  % Pt/C, dans le dioxane ou le t-BuOH en mélange ou non avec l'eau.

Le géraniol est sélectivement oxydé en géraniol, sans suroxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique. Les doubles liaisons C=C du substrat ne subissent pas de transformations à 40-80 °C en présence d'eau (pas d'oxydation, de réduction ni d'isomérisation). Par contre l'isomérisation trans/cis de la double liaison allylique est observée à 90-100 °C en milieu neutre, ou en présence

d'un acide inorganique à 40 °C. En présence de ce substrat, une lixiviation importante du platine est observée, qui peut être évitée par l'ajout d'un second métal, promoteur, comme le bismuth.

L'oxydation aérobie d'un autre alcool allylique (alcool-A) n'a pas été menée avec succès, à cause de la sensibilité de cette molécule vis-à-vis de l'oxygène. Ce cas met en avant une limitation intrinsèque de l'oxydation aérobie, et nous encourage à développer des systèmes catalytiques d'oxydation (déshydrogénation) d'alcools en conditions anaérobies.

La compatibilité d'alcools aliphatiques comportant d'autres fonctions (amine, Cl) a été évaluée. L'oxydation aérobie d'alcools aminés n'a pas été approfondie à cause de problèmes analytiques (impossibilité de synthétiser les aldéhydes authentiques et d'identifier les produits formés), et l'oxydation du 5-chloro-1-pentanol a posé des problèmes de sélectivité intrinsèques à ce substrat (la cyclisation de l'alcool et de l'acide correspondant est plus favorable que l'oxydation aérobie). Le 8-chloro-1-octanol donne de meilleurs résultats : dans un mélange dioxane/eau 40 % à 90 °C sous 20 bar d'air en présence de 3,9 % Pt/C, une conversion presque quantitative de l'alcool chloré en acide correspondant est observée, sans formation de sous-produits comme dans le cas du 5-chloro-1-pentanol. En revanche, nous n'avons pas pu oxyder sélectivement ce substrat en aldéhyde correspondant (la présence d'eau favorise l'oxydation de l'aldéhyde en acide).

## Chapitre 4

# Transfert d'hydrogène en présence de métaux nobles supportés

### 4.1 Introduction

La déshydrogénation d'alcools en conditions anaérobies permet de s'affranchir des problèmes de sécurité liés à l'utilisation d'oxygène en présence de solvants organiques, mais est également une alternative potentielle pour la transformations de substrats sensibles à l'oxygène.

Le 1-phényléthanol et l'alcool benzylique sont des substrats modèles pour évaluer les performances des catalyseurs de déshydrogénation. Le géranol permet d'évaluer la sélectivité des systèmes car il convient de le déshydrogéner en aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé (citral, figure 4.1) sans affecter les autres fonctions de la molécules (doubles liaisons C=C).

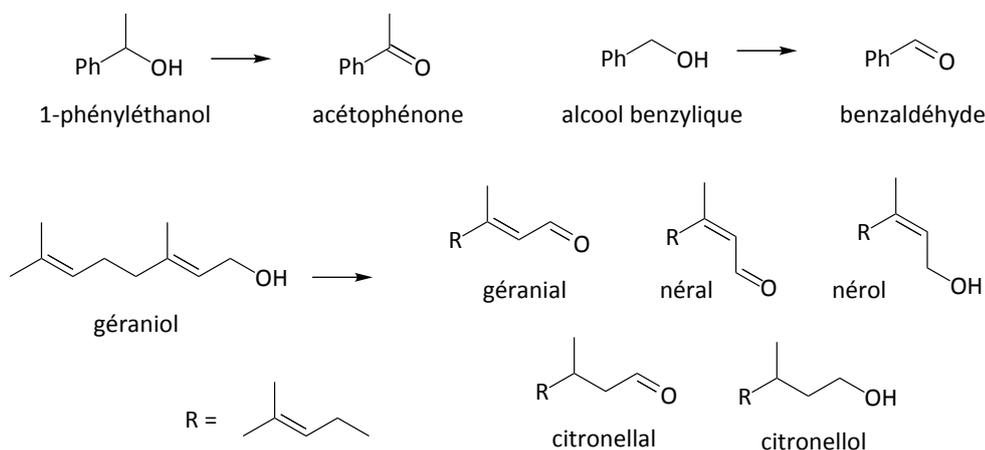


FIGURE 4.1 – Déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone, de l'alcool benzylique en benzaldéhyde, ou du géranol en citral (mélange géranial + néral) et autres produits potentiellement formés par transfert d'hydrogène.

Le transfert d'hydrogène alcool/accepteur a d'abord été brièvement évalué en présence des catalyseurs d'oxydation aérobie, à savoir Pt/C et Ru/C. Puis, en accord avec la bibliographie, des catalyseurs à base de Pd ont été utilisés. Enfin, la déshydrogénation d'alcools en présence d'Ag/HT a été réalisée, ce type de solide ayant été proposé en l'absence d'accepteur d'H [82].

## 4.2 Évaluation de Pt et Ru supportés en transfert d'H

Le catalyseur Pt/C précédemment utilisé lors des expériences d'oxydation aérobie a été évalué pour la déshydrogénation du géraniol en conditions anaérobies à 80 °C en présence de cyclohexène [77] ou d'acétone [78] comme accepteur d'H (tableau 4.1, un essai sous 10 bar d'air est également présenté à titre de comparaison).

TABLEAU 4.1 – Déshydrogénation du géraniol en citral en présence de Pt/C.

	Solvant	Accepteur d'H (éq)	T (h)	Conv. (%)	Rdt. (%)	Réacteur <sup>a</sup>
1	t-BuOH/eau 1/1	air (10 bar)	5	93	81	A
2	cyclohexane	cyclohexène (2)	48	-	2	A
3	dioxane	cyclohexène (5)	24	-	1	T
4	dioxane/eau 3/1	cyclohexène (5)	24	-	3	T
5	acétone	solvant	24	-	3	T
6	acétone/eau 1/1	solvant	24	-	3	T

Conditions : géraniol 0,1 mol/L, 2,5–2,7 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pt}} \approx 175$ ), 80 °C, N<sub>2</sub> (sauf entrée 1 sous 10 bar d'air).

<sup>a</sup> A : autoclave. T : tubes fermés.

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent, sous air et dans un mélange t-BuOH/eau 1/1 (solvant optimisé), une conversion de 93 % du géraniol est obtenue en 5 h, avec un rendement en citral de 81 % (tableau 4.1, entrée 1). Lorsque la réaction est réalisée sous N<sub>2</sub> en présence de cyclohexène en excès comme accepteur d'hydrogène, la conversion et le rendement sont quasi-nuls même en présence d'eau qui permettait d'augmenter la conversion en conditions aérobie (tableau 4.1, entrées 2–4). L'évaluation de l'acétone comme accepteur d'H ne permet pas d'augmenter la conversion même en l'utilisant en tant que solvant (tableau 4.1, entrées 5–6).

Keresszegi et al. avaient montré que les catalyseurs à base de platine supporté ne permettent pas la déshydrogénation du 1-phényléthanol [77]. Nous avons vérifié qu'il est également inefficace lors de la déshydrogénation du géraniol en conditions anaérobies.

Nous n'avons pas poursuivi l'étude de ces catalyseurs pour la déshydrogénation d'alcools en conditions anaérobies.

## 4.3 Transfert d'hydrogène en présence de palladium supporté

### 4.3.1 Choix de l'accepteur d'H en présence de Pd/C

Keresszegi et al. ont montré l'efficacité de catalyseurs à base de palladium supporté (sur charbon ou alumine) en présence de cyclohexène comme accepteur d'hydrogène pour la déshydrogénation d'alcools  $\alpha$ -aromatiques secondaires [77]. Leurs auteurs rapportent que les alcools allyliques primaires (comme l'alcool cinnamique) souffrent toutefois d'un manque de sélectivité en produit de déshydrogénation notamment à cause de la réduction de la double liaison C=C allylique.

Nous avons évalué différents accepteurs d'H lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone en présence de Pd/C (figure 4.2).

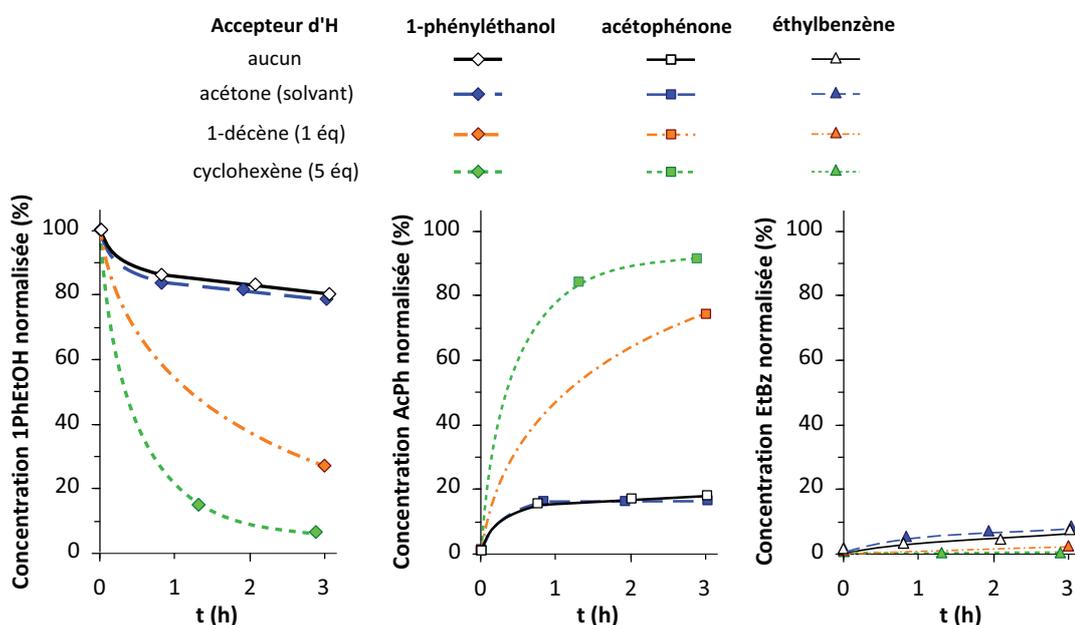


FIGURE 4.2 – Déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone en présence de Pd/C et de différents accepteurs d'H. Conditions : 1-phényléthanol 0,1-0,25 mol/L, 4,8 % Pd/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} = 170$ ), 80 °C, gaz inerte, solvant = cyclohexane (sauf pour l'essai dans l'acétone).

En l'absence d'accepteur dans le cyclohexane, la conversion est de  $\approx 20\%$  en 3 h avec une sélectivité en acétophénone de 80 %. La formation d'éthylbenzène est observée (20 % de sélectivité en 3 h). Ce composé est formé par hydrogénolyse du 1-phényléthanol : le substrat joue le rôle d'accepteur d'hydrogène lorsqu'une autre molécule de 1-phényléthanol est déshydrogénée, voir figure 4.3.

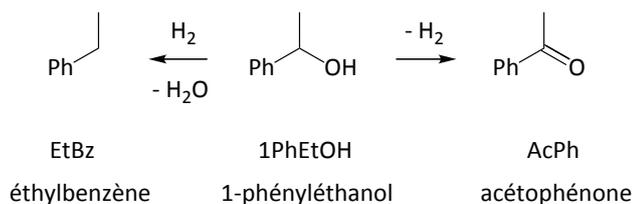


FIGURE 4.3 – Déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone ou hydrogénolyse en éthylbenzène.

En utilisant l'acétone comme solvant et comme accepteur d'hydrogène potentiel, les résultats sont identiques à ceux dans le cyclohexane, ce qui montre que l'acétone ne joue pas le rôle d'accepteur d'hydrogène. Ceci est confirmé par le fait que l'isopropanol n'est pas formé. Pour ces deux conditions, le rendement en acétophénone plafonne rapidement.

Le cyclohexène présent à 5 équivalents permet d'augmenter la conversion du 1-phényléthanol : 95 % de conversion en 3 h contre 20 % en l'absence d'accepteur. La sélectivité en acétophénone est alors presque totale et il n'y a pas formation d'éthylbenzène. Cependant, il y a une surconsommation du cyclohexène, 1,5 équivalents consommés en 3 h alors que la déshydrogénation

du 1-phényléthanol ne nécessite qu'un équivalent, et le cyclohexène continue à être consommé après conversion totale du 1-phényléthanol (2,5 équivalents consommés après 7 h). Parallèlement, la formation de benzène est observée (sa formation en 3 h représente 10 % de la quantité initiale de cyclohexène) ce qui suggère une dismutation du cyclohexène en benzène et cyclohexane par transfert d'H entre molécules de cyclohexène qui jouent le rôle de donneur ou d'accepteur d'hydrogène.

Le 1-décène est un accepteur d'hydrogène intéressant : placé en quantité stœchiométrique par rapport au 1-phényléthanol (1 équivalent), il permet d'obtenir un rendement de 70 % en acétophénone en 6 h. Le substrat n'est pas hydrogéné (pas d'éthylbenzène formé) et la formation de décane montre bien qu'il y a eu transfert d'hydrogène.

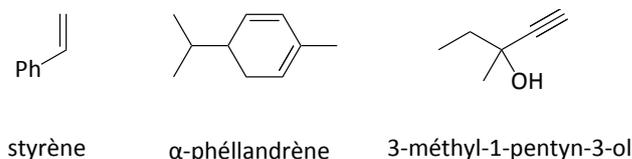


FIGURE 4.4 – Autres accepteurs d'hydrogène potentiels.

D'autres accepteurs d'hydrogène potentiels ont été évalués dans les mêmes conditions que celles décrites figure 4.2 : styrène, α-phéllandrène et 3-méthyl-1-pentyn-3-ol (figure 4.4). Ils ont tous un effet poison puisqu'en leur présence les conversions du 1-phényléthanol et de ces composés sont nulles en 3 h.

Le cyclohexène est un accepteur d'hydrogène (il se réduit en cyclohexane) qui joue également le rôle de donneur d'H car sa déshydrogénation en benzène est favorisée par la création d'un cycle aromatique. Outre la formation de benzène qui est un composé nocif, l'hydrogène généré par le cyclohexène peut réduire les fonctions C=C des substrats comme l'alcool cinnamique ou le géraniol, il est donc utile d'utiliser d'autres molécules qui ne peuvent pas être déshydrogénées, comme le 1-décène qui joue le rôle d'accepteur d'hydrogène en favorisant la déshydrogénation de l'alcool, sans jouer le rôle de donneur d'H et sans empoisonner le catalyseur. Cet alcène linéaire a donc été choisi comme accepteur d'hydrogène pour l'étude de la déshydrogénation d'alcools en présence de palladium supporté.

### 4.3.2 Influence du support

Shi et al. décrivent le transfert d'H 1-octanol/styrène sur des catalyseurs cuivre supporté sur des oxydes basiques et mettent en avant la basicité du support pour expliquer la bonne performance observée [89, 91]. La synthèse d'un catalyseur Pd/MgO a donc été réalisée pour connaître l'influence d'un support basique par rapport au charbon non basique lors du transfert d'H alcool α-aromatique/1-décène dans le cyclohexane.

La figure 4.5 montre les diffractogrammes des deux catalyseurs. Le catalyseur 6,4 % Pd/MgO présente des raies du support et des raies attribuables à du palladium métallique. Le catalyseur 4,8 % Pd/C présente de larges raies entre 15 ° et 35 ° (carbone amorphe) ainsi qu'une raie de faible intensité vers 40 ° qui correspond au Pd. La taille moyenne des cristallites de Pd, évaluée à

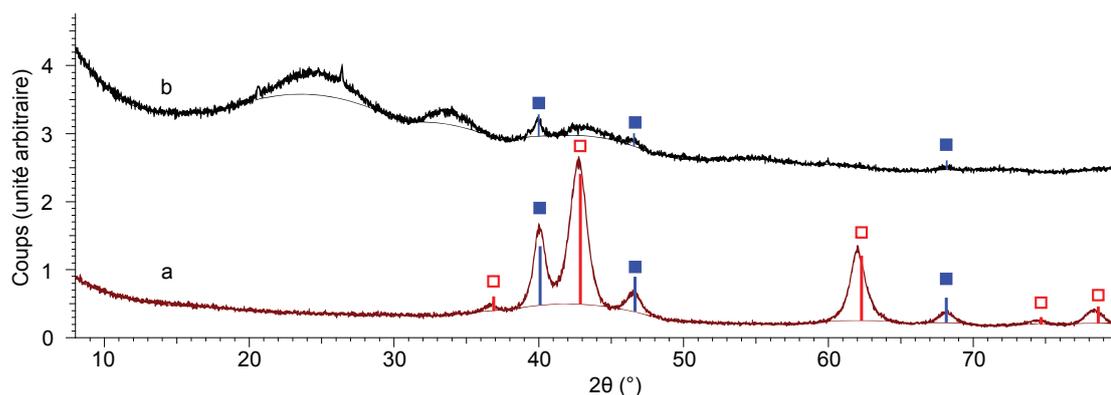


FIGURE 4.5 – DRX de (a) 6,4 % Pd/MgO synthétisé et (b) 4,8 % Pd/C commercial. Fiches cristallographiques :  $\square$  MgO Périclase (PDF 00-045-0946)  $\blacksquare$  Pd (PDF 00-046-1043).

l'aide de l'équation de Scherrer, est 5–9 nm pour le catalyseur 6,4 % Pd/MgO. Le catalyseur 4,8 % Pd/C présente une faible quantité de cristallites de taille moyenne 13–16 nm (évaluée à partir du pic de faible intensité vers 40 °), mais également une proportion importante de cristallites de taille < 2 nm non visibles en DRX.

Les solides ont été évalués pour le transfert d'hydrogène alcool/1-décène à partir du 1-phényléthanol, de l'alcool benzylique ou du géraniol dans les conditions suivantes : 0,1 mol/L d'alcool et de 1-décène, 80 °C, N<sub>2</sub>, 25 mL de cyclohexane,  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} = 40$ .

A partir du 1-phényléthanol, la réaction est lente par rapport à un essai précédent réalisé en présence de 4,8 % Pd/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} = 50$ , les autres paramètres étant identiques) : 10 % de conversion en 6 h contre 90 %. Les causes de cette plus faible performance peuvent être la taille de particules plus importante pour Pd/MgO que pour Pd/C, ou un effet intrinsèque au support (acido-basicité, porosité).

La conversion de l'alcool benzylique et le rendement en benzaldéhyde sont faibles (3 % en 24 h). Il n'y a pas de géraniol formé à partir du géraniol, mais une légère isomérisation du géraniol en nérol est observée ( $\approx 10$  % en 24 h).

Le catalyseur 6,4 % Pd/MgO se montre inefficace pour réaliser la déshydrogénation d'alcools. C'est donc le catalyseur 4,8 % Pd/C qui est retenu pour le reste de l'étude sur le géraniol.

### 4.3.3 Déshydrogénation du géraniol

La déshydrogénation du géraniol en présence de cyclohexène ou de 1-décène comme accepteur d'H a été étudiée dans les conditions suivantes : 0,1 mol/L de géraniol dans le cyclohexane à 80 °C en présence de 4,8 % Pd/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} = 170$ ) et de 5 éq de cyclohexène ou 1 éq de 1-décène. La conversion est de 30 % en 24 h dans les deux cas, mais le rendement en citral ne dépasse pas quelques pourcents ; les autres produits sont le nérol, citronellol, et le citronellal. La somme des rendements de tous ces produits est 15 % en 24 h, ce qui entraîne un manque au bilan de 15 %.

De plus, en présence de cyclohexène, aucune consommation de celui-ci n'est notée, ni aucune formation de benzène. Rappelons qu'à partir du 1-phényléthanol, le cyclohexène était consommé

même après conversion totale de l'alcool et la formation de benzène était observée. Ceci montre que le géraniol doit s'adsorber plus fortement sur la surface du palladium que le cyclohexène, et empêcherait ce dernier de réagir. De manière similaire, en présence de 1-décène, l'alcane correspondant n'est pas détecté.

Le styrène s'était montré être un poison pour le palladium lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol. Toutefois, cet accepteur d'hydrogène potentiel a été évalué pour la déshydrogénation du géraniol à plus haute température et avec un rapport molaire alcool/métal plus faible afin de favoriser la conversion ( $150\text{ °C}$ ,  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} \approx 33$ , figure 4.6).

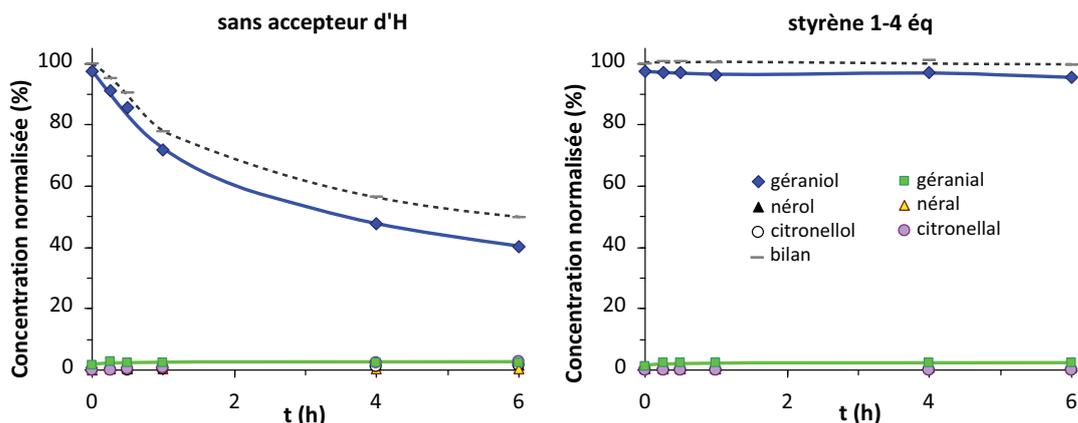


FIGURE 4.6 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène et de 0,1 g de 4,8 % Pd/C commercial ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Pd}} \approx 33$ ),  $150\text{ °C}$ ,  $\text{N}_2$ .

En l'absence d'accepteur d'H, la conversion du géraniol est de 60 % en 6 h mais uniquement 10 % de produits connus sont formés (citral, nérol, citronellol, citronellal). Le manque au bilan est de 50 %, qui peut être expliqué par la formation de nombreux autres produits détectés, identifiés par analyse CPG-SM (voir annexe D). Il s'agit d'hydrocarbures (différents isomères du diméthylheptène et diméthylheptadiène), de terpènes cycliques (pipéritol) et de produits résultant du déplacement ou de l'hydrogénation des doubles liaisons du géraniol (7-méthyl-3-méthylène-6-octène-1-ol ou 3,7-diméthyl-1-octanol). Le palladium permet donc de transformer le géraniol à  $150\text{ °C}$  mais il n'y a pas de sélectivité en produit de déshydrogénation ou d'isomérisation de la fonction alcool allylique.

En présence de styrène (1 ou 4 éq), la conversion du géraniol en 6 h n'est que de 2–4 %, montrant un effet poison très important. L'effet poison du styrène sur le Pd est connu lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol à  $80\text{ °C}$ , il est également présent à  $150\text{ °C}$  lors de la déshydrogénation du géraniol.

En fonction de l'accepteur d'hydrogène utilisé, celui-ci a soit trop peu d'affinités avec la surface du catalyseur par rapport au géraniol pour pouvoir jouer le rôle d'accepteur d'H (cyclohexène, 1-décène), soit trop d'affinité ce qui bloque les sites actifs et empêche toute réaction (styrène, voir tableau 4.2).

TABLEAU 4.2 – Effets de différents accepteurs d'H potentiels sur la transformation du géraniol en présence de Pd/C.

Accepteur d'H	Effet observé
aucun	Conversion du géraniol par désoxygénation, cyclisation et isomérisation/hydrogénation des C=C
cyclohexène	Pas d'effet sur la conversion du géraniol ni la sélectivité en produits
1-décène	
styrène	Aucune conversion. Empoisonnement du catalyseur par l'accepteur.

#### 4.3.4 Devenir de l'accepteur d'H alcène linéaire

La déshydrogénation du 1-phényléthanol en présence de Pd/C et de 1-décène comme accepteur d'hydrogène a donné de bons résultats comme montré en 4.3.1. Cet accepteur d'H ne permet cependant pas de déshydrogéner des alcools primaires (alcool benzylique, géraniol).

Le devenir de l'accepteur d'hydrogène est intéressant en présence de Pd/C. Dans certains cas, l'isomérisation sélective du 1-décène en 2-décène est observée. Le tableau 4.3 montre l'isomérisation ou l'hydrogénation du 1-décène en présence de Pd/C et de différents alcools.

TABLEAU 4.3 – Hydrogénation ou isomérisation du 1-décène en présence de Pd/C et d'alcool.

Entrée	Alcool	catalyseur	T (°C)	t (h)	conv. (%)	Rdt. (%)	
						décane	2-décène
1	-	Pd/C	80	24	10	0	10
2	géraniol	Pd/C	80	24	65	0	65
3	géraniol	Pd/C	150	24	n. d.	0	77
4	1-PhEtOH	Pd-Bi/C	80	6	83	3	80
5	1-PhEtOH	Pd/C	80	6	100	90	6
6	1-PhEtOH	Pd/C	150	2	n. d.	91	3

Conditions : 1-décène 0,1 M, alcool 1 éq, N<sub>2</sub>, n<sub>substrat</sub>/n<sub>Pd</sub> = 50, solvant = cyclohexane (mésitylène pour les essais à 150 °C). La conversion du 1-décène ne peut être déterminée pour les essais dans le mésitylène car ces deux composés sont co-élués en CPG.

En l'absence d'alcool, le 1-décène est assez stable en présence de Pd/C à 80 °C pendant 24 h : on note une isomérisation en 2-décène de 10 % (tableau 4.3 entrée 1).

En présence de géraniol dans le cyclohexane à 80 °C ou dans le mésitylène à 150 °C, le 1-décène n'est pas hydrogéné en décane mais son produit d'isomérisation (2-décène) est formé avec un rendement important de 65–77 % en 24 h (tableau 4.3 entrées 2–3).

À partir du 1-phényléthanol, la conversion du 1-décène est de 83–100 % en 6 h à 80 °C (entrées 4 et 5). Un catalyseur promu au bismuth Pd-Bi/C permet d'orienter la sélectivité en produit d'isomérisation (2-décène, tableau 4.3 entrée 4) alors que le catalyseur Pd/C réalise l'hydrogénation du 1-décène en décane avec une sélectivité de 90 % (tableau 4.3 entrée 5). À 150 °C, l'hydrogénation du 1-décène en décane est quasi-quantitative en 2 h (tableau 4.3 entrée 6).

### 4.3.5 Conclusions

Le manque de performance des systèmes à base de palladium supporté pour la déshydrogénation sélective d'alcools allyliques comme le géraniol nous a encouragé à nous tourner vers d'autres métaux supportés, comme les catalyseurs à l'argent, décrits comme efficaces pour la déshydrogénation d'alcools allyliques en l'absence d'accepteur d'hydrogène [82].

## 4.4 Déshydrogénation d'alcools allyliques en présence d'argent supporté

En comparant des catalyseurs métal supporté sur hydrotalcite (Pd, Ag ou Ru) pour la déshydrogénation de l'alcool cinnamique en l'absence d'accepteur d'hydrogène, Mitsudome et al. ont observé une déshydrogénation quantitative de l'alcool cinnamique en cinnamaldéhyde en présence d'Ag/HT, alors que les catalyseurs Ru/HT et Pd/HT conduisent également au produit d'isomérisation et d'hydrogénation du substrat [82] (figure 4.7).

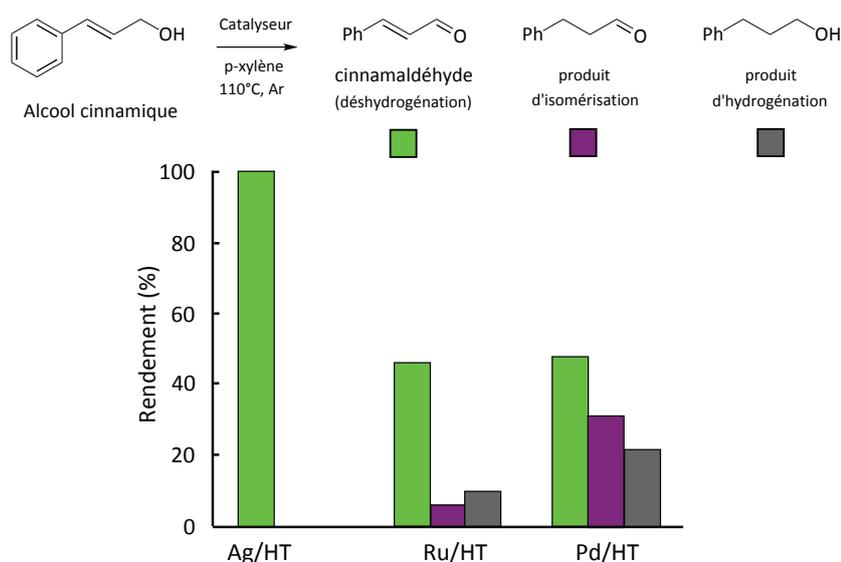


FIGURE 4.7 – Déshydrogénation de l'alcool cinnamique en l'absence d'accepteur d'hydrogène en présence d'Ag/HT, Ru/HT et Pd/HT. Conditions : catalyseur  $\approx$  0,5 % Ag/HT, 0,5 % Ru/HT ou 0,5 % Pd/HT, p-xylène (5 mL), alcool cinnamique (1 mmol), 110 °C, 18 h, Ar. Conversion > 99 % (Ag/HT et Pd/HT) et 72 % (Ru/HT). Ref. [82]

La sélectivité totale en cinnamaldéhyde en présence d'Ag/HT est expliquée par la faible capacité des espèces Ag-H à hydrogéner une C=C. En effet, les auteurs ont montré que le 1-phényléthanol était déshydrogéné en acétophénone sans hydrogéner le styrène introduit comme accepteur d'hydrogène en présence d'Ag/HT (voir partie 1.3.4.1). Ces résultats rendent tout à fait envisageable la déshydrogénation sélective du géraniol en citral en l'absence d'accepteur d'hydrogène.

Des catalyseurs Ag/HT ont été synthétisés selon le protocole décrit par Mitsudome et al. par imprégnation d'une hydrotalcite à l'aide de solutions aqueuses de nitrate d'argent [82]. Les

catalyseurs ont été synthétisés pour obtenir soit 0,5 % d'argent (comme les auteurs), soit 8 % d'argent (pour étudier l'influence de la quantité de métal). L'analyse élémentaire montre que ces solides contiennent respectivement 0,2-0,3% et 5,9 % d'Ag. Notons que Mitsudome et al. ont synthétisé leurs catalyseurs avec une quantité théorique de 0,5 %, mais ils annoncent une teneur mesurée de seulement 0,005 %. Nous pensons qu'il s'agit d'une erreur compte tenu des résultats de nos synthèses et de ceux décrits dans une autre publication de ces auteurs [126] où un catalyseur synthétisé selon la même méthode avec une quantité théorique d'Ag de 5,4 % possède effectivement 2 % d'Ag.

Les solides sont utilisés tels quels ou après réduction sous  $H_2$  à 110–180 °C soit dans un dispositif dédié (ex-situ, lit fixe traversé par un flux d' $H_2$ ), soit au sein du même réacteur que celui dans lequel se déroule la réaction catalytique (in-situ, voir tableau 4.4). Dans ce dernier cas, 0,1 g de solide Ag(I)/HT est réduit pendant 30 min à 110 °C sous  $H_2$  dans un ballon, l'atmosphère est rendue inerte en remplaçant  $H_2$  par  $N_2$ , puis 5 mL d'une solution d'alcool (0,2 mol/L) dans le p-xylène sont introduits. Le milieu réactionnel est analysé après 18 h.

TABLEAU 4.4 – Nomenclature des catalyseurs Ag supportés.

Nom	Description
Ag(I)/HT	Hydrotalcite <sup>a</sup> $HT_{Mg-Al}$ contenant des ions Ag(I)
Ag/HT <sub>110ex</sub>	Ag(I)/HT réduit sous flux d' $H_2$ à 110 °C ex-situ
Ag/HT <sub>180ex</sub>	Ag(I)/HT réduit sous flux d' $H_2$ à 180 °C ex-situ
Ag/HT <sub>110in</sub>	Ag(I)/HT réduit sous $H_2$ à 110 °C in-situ

<sup>a</sup> Hydrotalcite de Mg-Al synthétisée (Rapport Mg/Al = 3)

Les conditions de la bibliographie [82] concernant la déshydrogénation de l'alcool cinnamique en cinnamaldéhyde à 110 °C dans le p-xylène ont été appliquées au géraniol, en présence de catalyseur Ag/HT<sub>110in</sub>. La déshydrogénation du géraniol en citral dans ces conditions permet d'obtenir 15-19 % de citral en présence de 0,2-0,3 % Ag/HT<sub>110in</sub> (tableau 4.5 entrées 1-3). L'évaporation partielle du solvant dont la température d'ébullition est 138 °C introduit une erreur sur la mesure des concentrations de l'ordre de 30 %, ce sont donc les fractions molaires des produits qui sont données à la place. Malgré ce phénomène, la reproductibilité des essais est correcte (tableau 4.5 entrées 1-3). Sous un flux d'azote pour entraîner l' $H_2$  formé, le solvant s'évapore totalement et la réaction n'a pas lieu (pas de citral formé).

L'utilisation de mésitylène comme solvant à la place du p-xylène a permis d'éviter l'évaporation de la phase liquide et de réaliser des analyses quantitatives, avec un rendement en citral de 11 % en 18 h (tableau 4.5 entrée 4). En présence de plus de solvant (25 mL au lieu de 5 mL), le suivi des concentrations au cours du temps a permis de montrer que la réaction nécessite une période d'activation en présence de 0,2 % Ag/HT<sub>110in</sub> (figure 4.8 à droite et tableau 4.5 entrée 5) alors qu'en présence de 0,2 % Ag(I)/HT, la réaction démarre immédiatement (figure 4.8 à gauche et tableau 4.5 entrée 6), mais la réaction s'arrête alors après 3 h. Dans les deux cas, la conversion du géraniol et le rendement en citral en 18 h sont  $\approx$  15 %.

La conversion doit pouvoir être augmentée en diminuant le rapport  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Ag}}$  (fixé initia-

TABLEAU 4.5 – Déshydrogénation du géraniol en présence de différents catalyseurs argent sur hydrotalcite.

	Catalyseur	T (°C)	Solv.	C <sub>géraniol</sub> (mol/L)	V (mL)	n <sub>substrat</sub> / n <sub>métal</sub>	t (h)	Concentrations finales (%)		
								géraniol	citral	bilan
1	0,2%Ag/HT <sub>110in</sub>	110	p	0,2	5	500	18	82	18	100**
2	0,2%Ag/HT <sub>110in</sub>	110	p	0,2	5	500	18	81,5	18,5	100**
3	0,3%Ag/HT <sub>110in</sub>	110	p	0,2	5	366	18	85	15	100**
4	0,2%Ag/HT <sub>110in</sub>	110	m	0,2	5	500	18	93	11	104
5	0,2%Ag/HT <sub>110in</sub>	110	m	0,04	25	500	18	84	14	98
6	0,2%Ag(I)/HT	110	m	0,04	25	500	18	82	13	95
7	5,9%Ag/HT <sub>110in</sub>	110	p	0,2	5	18	18	67,5	32,5	100**
8	5,9%Ag(I)/HT	110	m	0,02	25	9	6	83,5	9,5	93
9	5,9%Ag(I)/HT	150	m	0,02	25	9	6	69	8	77
10	5,9%Ag/HT <sub>180ex</sub>	150	m	0,1	25	46	6	99	1	100

Conditions :  $m_{\text{catalyseur}} = 0,1$  g, solvant = p-xylène (p) ou mésitylène (m), N<sub>2</sub>.

\*\* Les fractions molaires sont données à la place des concentrations.

lement à 500). Pour ce faire, la réaction a été étudiée en présence de plus de catalyseur (1 g au lieu de 0,1 g) mais l'adsorption importante du substrat sur le solide entraîne un manque au bilan supérieur à 60 % en 6 h (non représenté). L'utilisation de 0,1 g d'un solide plus chargé en Ag devrait permettre de travailler avec un rapport  $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Ag}}$  plus faible sans problème d'adsorption. C'est ce qui a été réalisé en présence de catalyseur contenant 5,9% d'Ag (tableau 4.5 entrées 7-10). Le rendement en citral est alors limité à  $\approx 30$  % en 18 h contre 15–18 % en présence de catalyseur contenant 27 fois moins d'Ag (tableau 4.5 entrée 7 par rapport aux entrées 1-3). Ceci peut être expliqué par une dispersion de la phase métallique moins bonne pour le catalyseur le plus chargé.

L'influence de la température de réaction a été étudiée en présence de 0,1 g de 5,9 % Ag(I)/HT (tableau 4.5 entrées 8-9). Une température élevée (150 °C au lieu de 110 °C) ne favorise pas la déshydrogénation du géraniol en citral (8-10 % de rendement dans les deux cas) mais entraîne un manque au bilan important de 23 % (tableau 4.5 entrée 9).

Le catalyseur contenant 5,9 % d'Ag a été évalué ensuite dans des conditions standard : réduction du catalyseur dans un dispositif dédié (lit fixe sous flux d'H<sub>2</sub> à 180 °C), puis mise en œuvre de la réaction dans les conditions décrites tableau 4.5 entrée 10. Dans ces conditions il n'y a pas de conversion en 6 h.

Les différents essais réalisés montrent que la déshydrogénation du géraniol en citral est possible en présence de catalyseurs à l'argent supporté sur hydrotalcite, mais contrairement à ce qui est avancé dans la bibliographie [82] la réaction est défavorisée en présence des catalyseurs réduits. L'oxydation aérobie peut expliquer les résultats des essais présentés, si le milieu n'a pas été suffisamment dégazé avant la réaction.

Les catalyseurs à l'argent supporté décrits dans cette partie ne permettent donc pas d'obtenir des conversions satisfaisantes du géraniol. Cet axe de recherches n'a pas été poursuivi.

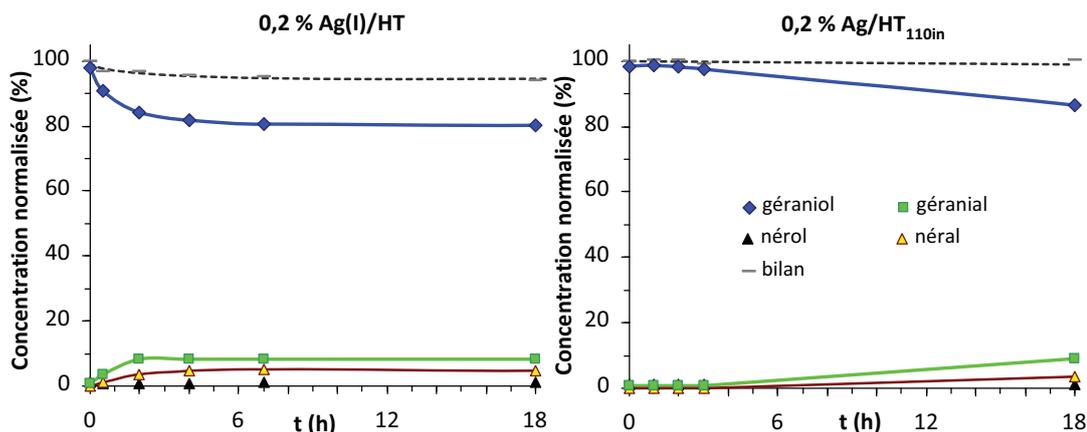


FIGURE 4.8 – Déshydrogénation du géraniol (0,04 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0,1 g de catalyseur 0,2 % Ag(I)/HT ou 0,2 % Ag/HT<sub>110in</sub> ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Ag}} \approx 500$ ) à 110 °C sous N<sub>2</sub>.

## 4.5 Conclusions

Le transfert d'hydrogène alcool/accepteur a été évalué en présence de différents métaux nobles, alcools, et oléfines accepteurs d'hydrogène.

Des résultats intéressants ont été obtenus en présence de Pd supporté lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone en présence de 1-alcène comme accepteur d'H. L'alcène linéaire préféré au cyclohexène peut être hydrogéné en alcane sur un catalyseur Pd/C, ou simplement être isomérisé en 2-alcène en présence de Pd-Bi/C. Par contre, la réactivité des alcools primaires (allylique ou benzylique) en conditions de transfert d'H sur les métaux nobles est faible.

La déshydrogénation du géraniol en citral et H<sub>2</sub> à 110 °C dans le p-xylène en présence de catalyseurs Ag/hydrotalcite a été étudiée sur la base de travaux décrits dans la bibliographie (déshydrogénation de l'alcool cinnamique en cinnamaldéhyde). Les essais réalisés ne permettent pas de reproduire les résultats rapportés concernant l'alcool cinnamique. L'application au géraniol n'a pas permis d'obtenir des rendements en citral supérieures à 33 % quels que soient les paramètres expérimentaux (T, concentration, rapport réactif/catalyseur). Cette approche n'a donc pas été poursuivie.



## Chapitre 5

# Caractérisations des catalyseurs au Cu et application au transfert d'H géraniol/styrène

### 5.1 Introduction

Le chapitre précédent montre que les métaux nobles ne permettent pas le transfert d'hydrogène sélectif entre le géraniol et un accepteur d'hydrogène oléfinique. La bibliographie décrit des catalyseurs au cuivre supporté sur des oxydes basiques comme efficaces pour le transfert d'hydrogène entre alcool primaire (1-octanol, alcool benzylique) et le styrène [89, 91]. Pour rappel, le géraniol est choisi comme alcool modèle pour l'étude de la déshydrogénation d'alcools, puisqu'il convient soit de le déshydrogéner sélectivement en aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé (géranial), soit de l'isomériser en citronellal (figure 5.1).

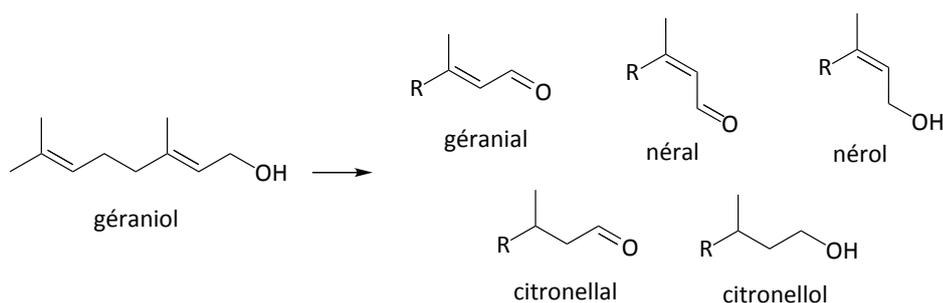


FIGURE 5.1 – Géraniol et produits potentiellement formés.

La réactivité du géraniol en conditions anaérobies a été évaluée dans ce chapitre en présence de catalyseurs au cuivre réduit supporté sur différents supports : carbone, oxyde de zinc, alumine, oxyde de magnésium, carbonate d'oxyde de lanthane, oxyde de lanthane et différentes hydrotalcites. Le styrène a été choisi comme accepteur d'hydrogène car généralement décrit pour la déshydrogénation d'alcools en combinaison avec des catalyseurs au Cu [87–91].

## 5.2 Cu supporté sur C, ZnO ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La réactivité du géraniol a d'abord été évaluée en présence de catalyseurs au Cu réduit supporté sur différents supports (tableau 5.1). Ces solides ont été choisis pour évaluer l'impact de l'acido-basicité du support sur la réaction. En effet, le carbone doit essentiellement être neutre, et l'alumine et l'oxyde de zinc doivent comporter des sites acides et des sites basiques (solides amphotères). Cu/C est un solide commercial qui a été réduit avant utilisation, Cu/ZnO et Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont des catalyseurs préparés.

### 5.2.1 Caractérisations

TABLEAU 5.1 – Catalyseurs Cu/C, Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/ZnO.

Catalyseur	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Analyse DRX sous air à T <sub>amb</sub>
3,4 % Cu/C	1140	Pas de CuO ni de Cu détecté
8,0 % Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	265	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> amorphe. Pas de CuO ni de Cu détecté
3,7 % Cu/ZnO	13	ZnO bien cristallisé. Pas de CuO ni de Cu détecté

Le tableau 5.1 montre que le catalyseur Cu/C commercial possède une surface spécifique très élevée (1140 m<sup>2</sup>/g). L'analyse DRX ne montre pas de contribution de CuO ni de Cu (état amorphe ou cristallites de taille inférieure à 2 nm) ce qui laisse penser à une bonne dispersion du cuivre. Les mêmes observations sont faites pour le catalyseur Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui possède une surface spécifique élevée (265 m<sup>2</sup>/g) et une bonne dispersion du cuivre. Dans la bibliographie [87, 119, 120], la méthode de synthèse utilisée pour préparer ce catalyseur Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre qu'il est possible d'obtenir des tailles de particules de Cu d'environ 3 nm, observées par MET. Concernant le catalyseur Cu/ZnO, le support est constitué de cristallites de ZnO. On s'attendait à avoir un support constitué de ZnCO<sub>3</sub> à cause du traitement sous CO<sub>2</sub> à température ambiante réalisé lors de la synthèse du catalyseur. Les raies de diffraction du support (intenses et fines) montrent des cristallites de ZnO de taille importante, ce qui est en accord avec la faible surface spécifique (13 m<sup>2</sup>/g). L'analyse DRX ne montre pas de contribution de CuO ni de Cu, laissant penser que le cuivre est bien dispersé.

### 5.2.2 Performances catalytiques

Ces catalyseurs ont été évalués pour la déshydrogénation ou l'isomérisation du géraniol en présence ou non de styrène comme accepteur d'hydrogène à 150 °C dans des conditions standard : 25 mL de solution de géraniol 0,1 mol/L dans le mésitylène, 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène, 0,1 g de catalyseur ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$  si 8 % de métal dans le solide), 150 °C, N<sub>2</sub>.

Le catalyseur Cu/C est très actif (> 75 % de conversion en 1 h, conversion totale en 3 h, non représenté) mais aucune sélectivité en produits attendus n'est observée (citronellal ou citral). Par contre, 5 produits non désirés ont été détectés par CPG. L'analyse CPG-SM de la solution finale montre la formation d'hydrocarbures et de composés de masse molaire élevée (probablement des

dimères du géraniol). Lorsque ce catalyseur a été évalué à plus basse température (110 °C) pour essayer de favoriser les réactions attendues de déshydrogénéation ou d'isomérisation, la conversion est  $\approx 45\%$  en 6 h et la somme des rendements des produits attendus (citral, citronellal, nérol, citronellol) ne dépasse pas 6 %. L'absence de sélectivité en produits attendus souligne l'importance du support pour les réactions étudiées : le charbon ne doit pas comporter les propriétés acido-basiques nécessaires. Les résultats sont les mêmes en l'absence ou en présence de styrène.

La figure 5.2 montre les résultats concernant la déshydrogénéation du géraniol en présence du catalyseur 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

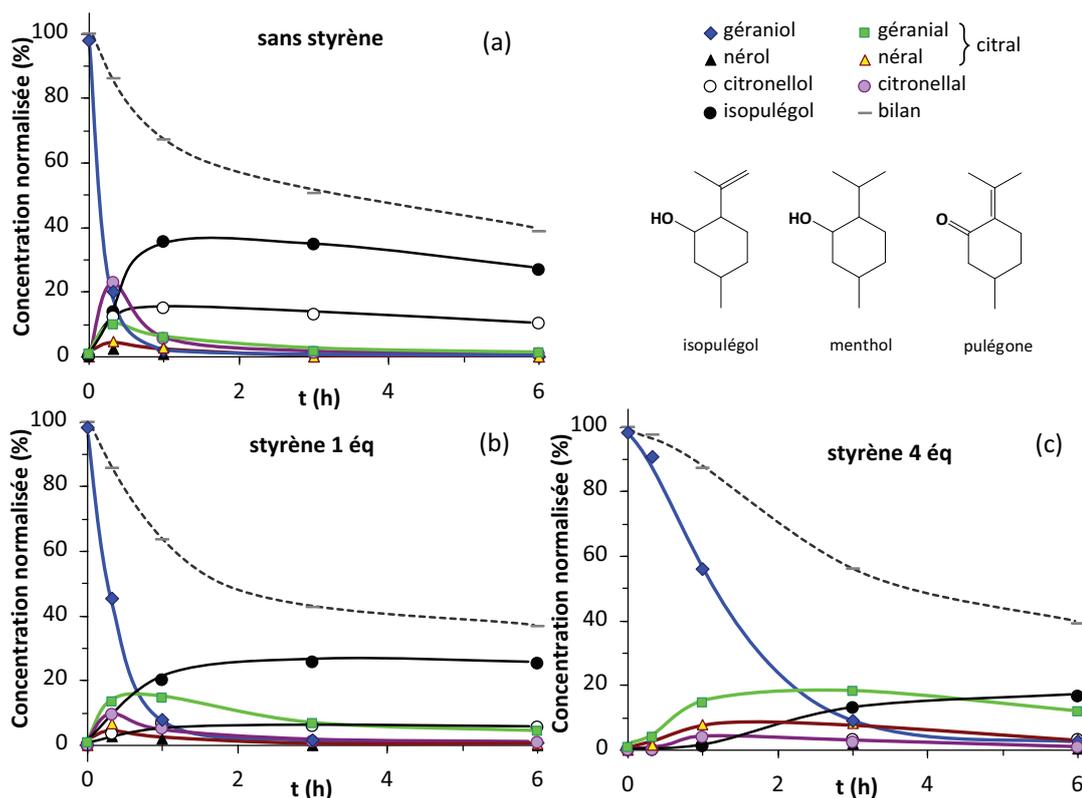


FIGURE 5.2 – Déshydrogénéation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 (a); 1 (b) ou 4 (c) équivalents de styrène et de 0,1 g de 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>.

Sans accepteur d'hydrogène la conversion du géraniol est totale en 1 h (figure 5.2 a). En présence de styrène, la vitesse de réaction est d'autant plus faible que la quantité de styrène est élevée : la conversion en 1 h est de 93 % en présence de 1 éq de styrène et 44 % en présence de 4 éq de styrène. Il y a probablement désactivation du catalyseur par compétition entre adsorption du styrène et adsorption du géraniol à la surface du catalyseur.

Le tableau 5.2 rassemble la conversion du géraniol et les rendements/sélectivités en produits en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour les différents essais en l'absence ou présence de styrène à différents moments des réactions. La sélectivité maximale en citral **66** (produit de déshydrogénéation) augmente avec l'ajout de styrène. Elle est de 17 % à 79 % de conversion en l'absence de styrène, 37 % à 54 % de conversion en présence de 1 équivalent de styrène et 52 % à 43 % de conversion en présence de 4 équivalents de styrène. La sélectivité en citronellol **67** (produit d'hydrogénéa-

TABLEAU 5.2 – Déshydrogénéation du géraniol dans les conditions standard en présence de 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Entrée	n <sub>styrène</sub> (éq)	t (h)	Conv. <b>29</b> (%)	Rendements (Sélectivités) en %					
				<b>66</b>	<b>67</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	( <b>66 - 67</b> )	EtBz
1	0	0,3	79	14 (17)	12 (16)	24 (30)	14 (18)	2 (2)	-
2	0	1	98	8 (8)	15 (16)	6 (6)	36 (37)	-7 (-8)	-
3	1	0,3	54	20 (37)	4 (7)	10 (18)	4 (8)	16 (30)	19 (35)
4	1	1	92	21 (23)	7 (7)	5 (6)	21 (23)	14 (16)	32 (35)
5	4	1	43	22 (52)	1 (3)	4 (9)	1 (3)	21 (50)	19 (45)
6	4	3	91	26 (29)	3 (4)	2 (3)	13 (15)	23 (25)	44 (49)

Conditions : géraniol 0,1 mol/L, mésitylène (25 mL), 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène, 0,1 g de catalyseur 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n<sub>substrat</sub>/n<sub>Cu</sub> ≈ 20), 150 °C, N<sub>2</sub>.

tion) diminue avec l'ajout de styrène. Elle est de 16 % à 79 % de conversion en l'absence de styrène, 7 % à 54 % de conversion en présence de 1 équivalent de styrène et seulement 3 % à 43 % de conversion en présence de 4 équivalents de styrène. De même la sélectivité maximale en citronellal **40** diminue avec l'ajout de styrène.

De plus, en début de réaction les quantités de citral et de citronellol formés (**66** et **67**) sont équilibrées en l'absence de styrène (figure 5.3). De plus, en présence de styrène, la différence (**66 - 67**) correspond à la formation d'éthylbenzène (produit d'hydrogénation du styrène), ce qui montre que le bilan d'hydrogène est bouclé (figure 5.4).

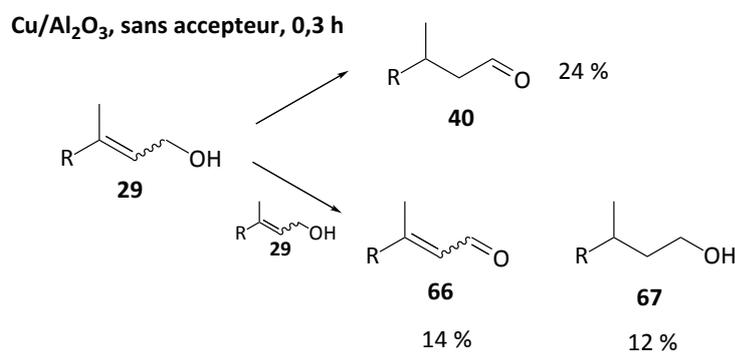


FIGURE 5.3 – Réactivité du géraniol **29** en présence de 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : isomérisation en citronellal **40** ou dismutation en citral **66** et citronellol **67**. Conditions : géraniol 0,1 mol/L, mésitylène (25 mL), 0,1 g de catalyseur (n<sub>substrat</sub>/n<sub>Cu</sub> ≈ 20), 150 °C, N<sub>2</sub>, 0,3 h.

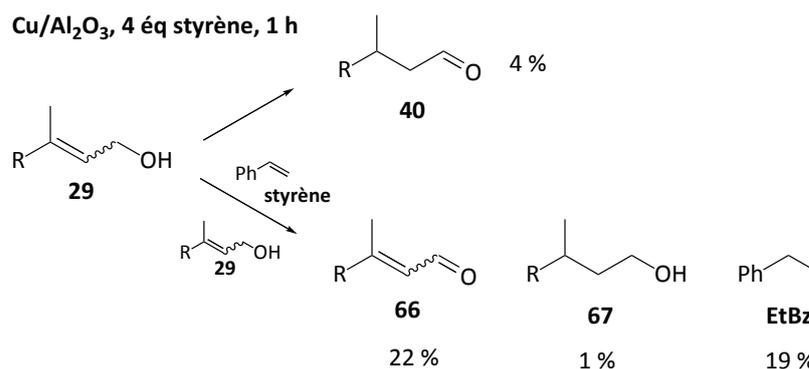


FIGURE 5.4 – Réactivité du géranol **29** en présence de 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de 4 équivalents de styrène : isomérisation en citronellal **40** ou transfert d'hydrogène géranol/styrène avec formation de citral **66** et d'éthylbenzène **EtBz**. Conditions : géranol 0,1 mol/L, mésitylène (25 mL), 0,1 g de catalyseur ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>, 1 h.

Par contre à plus forte conversion, les aldéhydes (citral **66** et citronellal **40**) sont significativement consommés après 1 h de réaction et la formation de produits de cyclisation est observée, notamment l'isopulégol **41** qui devient le produit majoritaire (figure 5.2 et tableau 5.2 entrée 2). La cyclisation des aldéhydes intervient également en présence de styrène après 90 % de conversion. La différence de rendements (**66** - **67**) ne correspond alors plus à la quantité d'éthylbenzène formée : 14-23 % contre 32-44 % (tableau 5.2 entrées 4 et 6). Zaccheria et al [106] avaient démontré que le citronellal était cyclisé en isopulégol en présence d'alumine à 90 °C sous N<sub>2</sub> en mettant en avant les sites acides du support comme catalyseurs de cette réaction (figure 5.5). Nous avons montré qu'en présence de styrène comme accepteur d'hydrogène cette réaction a toujours lieu. On peut proposer que d'autres aldéhydes terpéniques comme le citral (sous la forme *cis*, néral) peuvent subir ces réactions de cyclisation, comme indiqué figure 5.5, mais dans une moindre mesure que le citronellal à cause de la conjugaison de la fonction aldéhyde. La formation de pulégone est observée, qui pourrait provenir d'un réarrangement du produit de cyclisation du néral (figure 5.5).

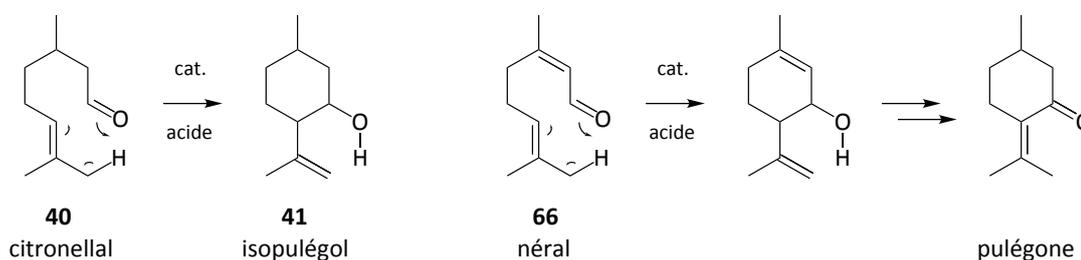


FIGURE 5.5 – Cyclisation d'aldéhydes terpéniques en présence de catalyseur acide comme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Un catalyseur Cu/alumine comportant des sites acides permet donc une bonne conversion du géranol mais entraîne la formation de produits de cyclisation des aldéhydes terpéniques. Il convient donc d'évaluer des supports ne comportant pas de sites acides pour réaliser la déshydrogénation de ce substrat.

L'oxyde de zinc est un solide amphotère devant comporter des sites acides et basiques. On

s'attend donc à obtenir en présence de 3,7 % Cu/ZnO des résultats proches de ceux obtenus en présence de 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En l'absence de styrène, il n'y a pas d'isomérisation du géraniol en citronellal mais une très faible conversion du géraniol en géraniol (10 % en 6 h). En présence de 1 ou 4 équivalents de styrène, la conversion du géraniol est nulle en 6 h. Ces très faibles performances peuvent être dues à la faible surface spécifique du solide qui rendrait limité l'accès aux sites catalytiques.

### 5.3 Cu/MgO

Shi et al [91, 96] ont utilisé un catalyseur 8% Cu/MgO pour la déshydrogénation d'alcools aliphatiques primaires en présence de styrène comme accepteur d'hydrogène (voir chapitre n° 1). Les auteurs justifient l'utilisation de ce support par ses propriétés basiques qui permettent de favoriser la déshydrogénation de la fonction alcool. Nous avons synthétisé des catalyseurs Cu/MgO selon le même protocole que ces auteurs, pour les utiliser lors du transfert d'hydrogène géraniol/styrène.

#### 5.3.1 Caractérisations des catalyseurs

Le solide MgO commercial subit un traitement pour augmenter la surface spécifique du support [115]. MgO (Merck,  $S_{\text{BET}} = 25\text{-}50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est placé au reflux de l'eau pendant 6 h, puis est filtré, séché et calciné à 550 °C sous air pour donner MgO de forte surface spécifique ( $> 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

L'analyse thermogravimétrique du solide hydraté (MgO commercial placé à reflux dans l'eau pendant 6 h, figure 5.6) montre une perte de masse de  $\approx 25 \%$  entre 300 °C et 400 °C (30 % à 1000 °C). Le solide hydraté est en fait Mg(OH)<sub>2</sub> qui perd de l'eau pour donner MgO (H<sub>2</sub>O représente 30 % de la masse dans Mg(OH)<sub>2</sub>).

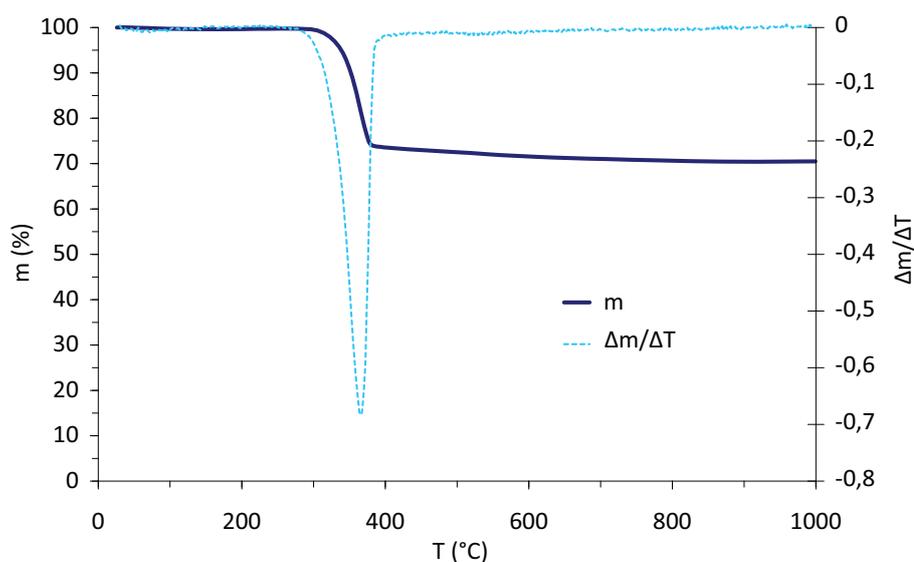


FIGURE 5.6 – ATG de MgO commercial hydraté (traité dans l'eau à reflux pendant 6 h), sous Ar à 5 °C/min.

La figure 5.7 montre les diffractogrammes de MgO commercial analysé tel quel et après différents traitements. La structure du solide après hydratation est bien celle de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , qui est transformé en MgO après calcination sous air à 550 °C. MgO traité possède des cristallites plus petites que MgO commercial car les raies de diffraction sont moins intenses. Ces plus petites cristallites peuvent expliquer l'augmentation de la surface spécifique.

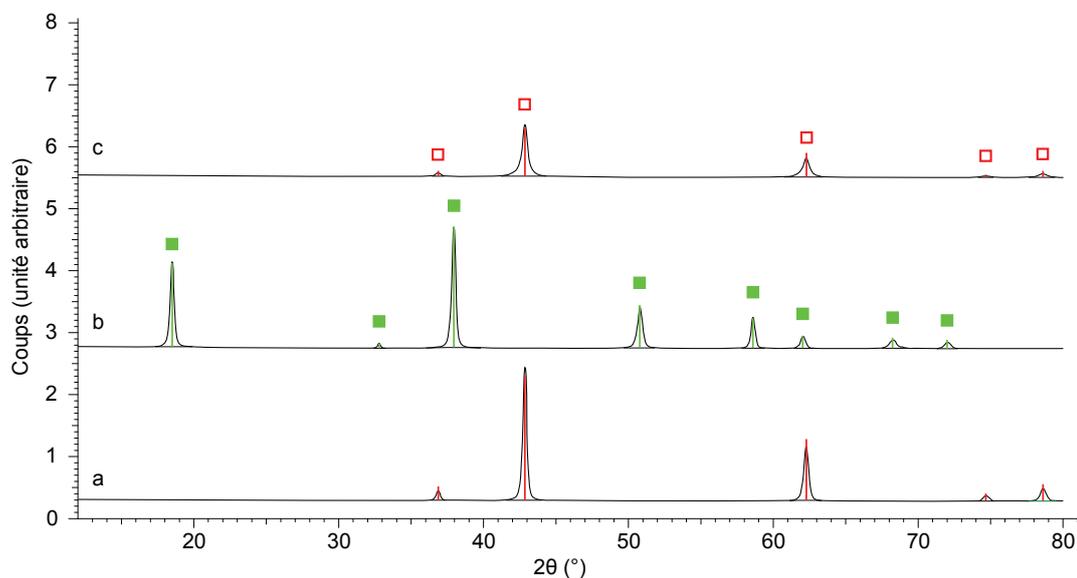


FIGURE 5.7 – Analyses DRX de (a) MgO commercial, (b) après traitement dans  $\text{H}_2\text{O}$  pendant 6 h à 100 °C, puis (c) après calcination sous air à 550 °C ■  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  Brucite (PDF 04-011-5938) □ MgO Périclase (PDF 00-045-0946).

Le tableau 5.3 montre les surfaces spécifiques de MgO commercial, MgO après traitement et d'un catalyseur Cu/MgO.

TABLEAU 5.3 – Surfaces spécifiques de MgO (commercial ou après traitement) et Cu/MgO.

Entrée	Solide	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
1	MgO commercial (Merck)	24
2	MgO réhydraté dans $\text{H}_2\text{O}$ à 100 °C puis calciné sous air à 550 °C	146
3	Catalyseur 8,4 % Cu/MgO	96

Conditions : mesures de surfaces spécifiques par la méthode BET après désorption des solides pendant 12 h sous vide à 150 °C.

Le support MgO préparé par hydratation/déshydratation d'un oxyde commercial présente bien une surface spécifique augmentée par rapport au solide MgO commercial : celle-ci passe de 24  $\text{m}^2/\text{g}$  à 146  $\text{m}^2/\text{g}$  (tableau 5.3, entrées 1-2). La synthèse d'un catalyseur 8,4 % Cu/MgO conduit à une diminution de la surface spécifique (96  $\text{m}^2/\text{g}$ , entrée 3) : ceci peut être interprété par un grossissement des particules de MgO lors de la synthèse du catalyseur.

L'analyse DRX de MgO après imprégnation par une solution d'acétate de Cu montre que le solide est partiellement réhydraté (figure 5.8 courbe a). Après traitement sous air à 450 °C, le diffractogramme montre uniquement la contribution de MgO, confirmant l'élimination d' $\text{H}_2\text{O}$  (courbe b). À ce stade aucune contribution du cuivre ( $\text{CuO}$  ou  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) n'est observée. En revanche

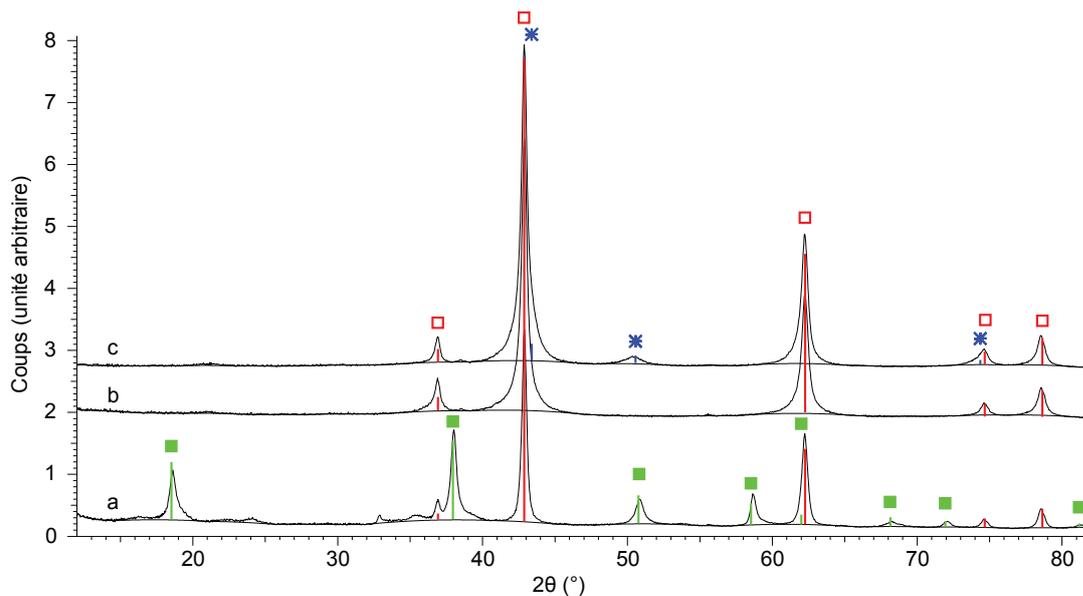


FIGURE 5.8 – DRX en température et sous atmosphère contrôlée de 8,4 % Cu/MgO a) support imprégné b) calcination sous air à 450 °C c) réduction H<sub>2</sub> 300 °C. Fiches cristallographiques : ■ Mg(OH)<sub>2</sub> Brucite (PDF 04-011-5938) □ MgO Périclase (PDF 00-045-0946) \* Cu (PDF 04-009-2090).

après réduction sous H<sub>2</sub> à 300 °C, la contribution de cuivre métallique est observée (courbe c). La taille des cristallites est estimée par l'équation de Scherrer à 12–14 nm pour MgO (raies à 43 ° et 62 °) et 3–6 nm pour Cu (raie à 50 °).

L'analyse par microscopie électronique en transmission du catalyseur 8,4 % Cu/MgO (après réduction) est présentée figure 5.9. Les images présentées en haut montrent des particules de Cu relativement bien dispersées. L'analyse EDX sur l'ensemble de l'image (cliché a) montre une fraction massique moyenne de Cu de 6,5 %, ce qui est proche de la valeur mesurée en ICP-OES (8,4 %).

L'analyse EDX centrée sur une particule (cliché d) indique que cette zone de l'image est riche en cuivre (40 %) confirmant la présence de particules de Cu de diamètre ≈ 10 nm.

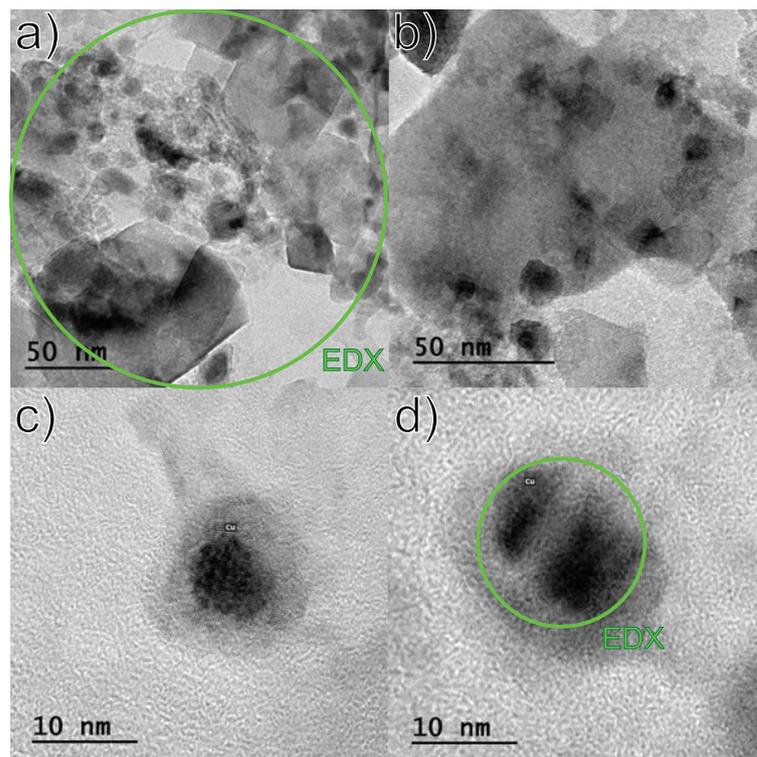


FIGURE 5.9 – Clichés MET du catalyseur 8,4 % Cu/MgO. Les zones incluses dans les cercles ont été analysées en EDX (fractions massiques : a) 6,5 % Cu, 55 % Mg, 38,5 % O ; d) 40 % Cu, 31,6 % Mg, 28,4 % O).

### 5.3.2 Transfert d'hydrogène géraniol/styrène

#### 5.3.2.1 Conditions standard

La transformation du géraniol en présence de catalyseur 8,4 % Cu/MgO a été effectuée dans les conditions standard (figure 5.10), en l'absence ou en présence de styrène.

La présence de styrène (1 éq) a peu d'effet sur la conversion du géraniol : elle est de 99 % en 2 h en absence d'accepteur d'hydrogène et 91 % en 2 h en présence d'un équivalent de styrène. Le tableau 5.4 résume les conversions du géraniol et les rendements/sélectivités en produits pour les deux essais. Les sélectivités en produits sont totalement différentes en présence de styrène par rapport à l'essai sans accepteur.

Comme observé en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la sélectivité en citral **66** en présence de Cu/MgO augmente avec l'ajout de styrène. La sélectivité en citral à conversion totale n'est que de 17 % en l'absence d'accepteur, contre 48 % en présence de 1 équivalent de styrène. La sélectivité en citronellol **67** à conversion totale diminue avec l'ajout de styrène : 17 % en l'absence d'accepteur et 8 % en présence de 1 équivalent de styrène. La différence entre la quantité de citral et de citronellol formés (**66** - **67**) est équilibrée en l'absence de styrène, montrant une dismutation du géraniol en citral et citronellol. En présence de styrène, la différence (**66** - **67**) correspond à la formation d'éthylbenzène, ce qui montre un transfert d'hydrogène entre géraniol et styrène. De même, la sélectivité en citronellal **40** diminue avec l'ajout de styrène car la présence de l'accepteur d'H favorise la déshydrogénation au détriment de l'isomérisation. En aucun cas l'isopulégol n'est

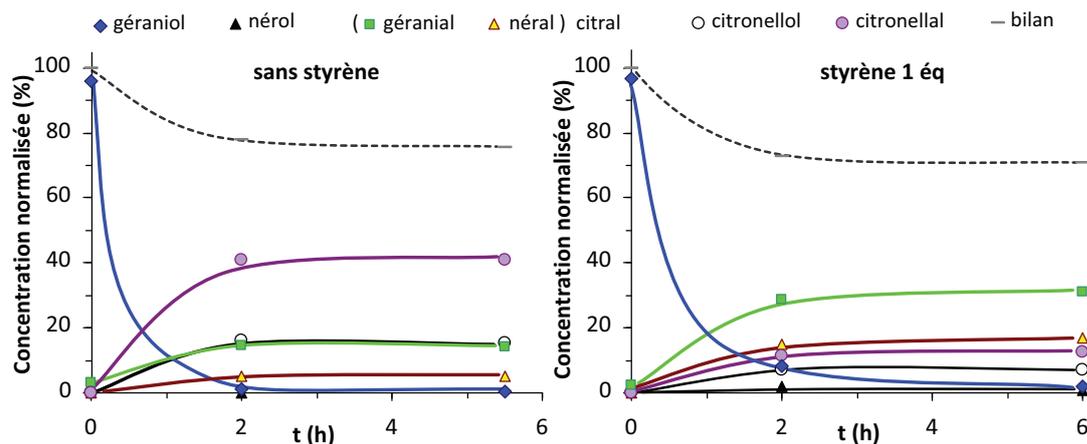
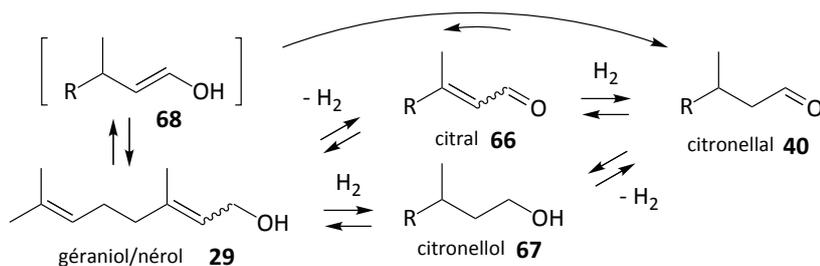


FIGURE 5.10 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ou 1 équivalent de styrène et de 0,1 g de 8,4 % Cu/MgO ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>.

TABLEAU 5.4 – Déshydrogénation du géraniol dans les conditions standard en présence de 8,4 % Cu/MgO.



Entrée	$n_{\text{styrène}}$ (éq)	t (h)	Conv. <b>29</b> (%)	Rendements (Sélectivités) en %				
				<b>66</b>	<b>67</b>	<b>40</b>	( <b>66 - 67</b> )	<b>EtBz</b>
1	0	2	99	17 (17)	17 (17)	43 (43)	0 (0)	-
2	1	2	91	43 (47)	7 (8)	12 (13)	36 (39)	41 (45)
3	1	6	98	47 (48)	7 (8)	13 (13)	40 (40)	42 (43)

Conditions : géraniol 0,1 mol/L, mésitylène (25 mL), 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène, 0,1 g de catalyseur 8,4 % Cu/MgO ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>.

formé, confirmant l'absence de sites acides.

Il est donc possible d'orienter la réaction soit vers la formation de citronellal, soit vers la formation de citral en effectuant la réaction en l'absence ou en présence de styrène. Mais le manque au bilan dans les deux cas est important (20-25 % entre 2 h et 6 h de réaction), cependant aucun pic supplémentaire n'est visible en CPG contrairement à ce qui était observé en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De manière intéressante, les produits formés sont stables dans les conditions réactionnelles (figure 5.10, entre 2 h et 6 h), contrairement à ce qui était observé en présence de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 5.3.2.2 Influence de la température et de la nature de l'alcool

Jusqu'à présent, l'étude était focalisée sur la réactivité du géraniol (isomère trans). Or le citral formé est composé de géraniol et de néral dans des proportions d'environ 65/35. Il est intéressant d'évaluer la réactivité du nérol (isomère cis) et d'observer la composition du citral formé.

La figure 5.11 montre la déshydrogénation des deux isomères géraniol ou nérol à 150 °C. Un essai à 120 °C est également présenté pour évaluer le comportement du système à plus basse température.

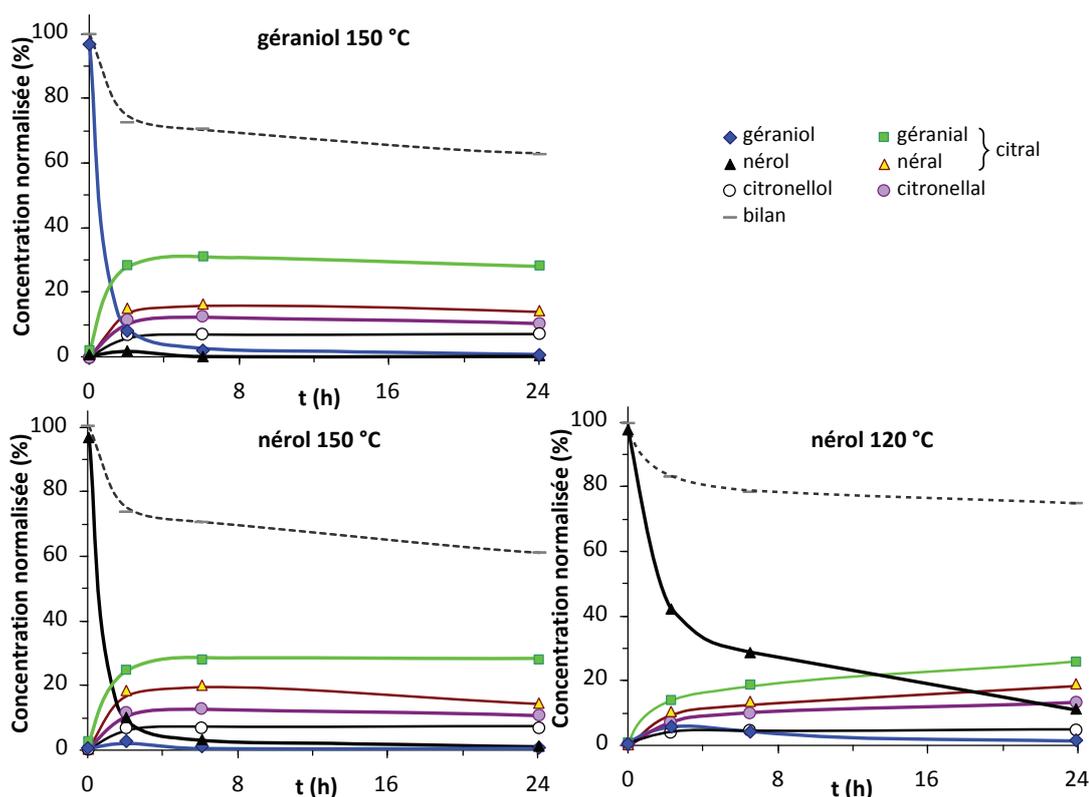


FIGURE 5.11 – Déshydrogénation du géraniol ou du nérol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 1 équivalent de styrène et de 0,1 g de 8,2 % Cu/MgO à 120 °C ou 8,4 % Cu/MgO à 150 °C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ) sous  $N_2$ .

À 150 °C, les déshydrogénations du géraniol ou du nérol en présence d'un équivalent de styrène suivent les mêmes tendances : 90 % de conversion en 2 h, conversion totale en 6 h. La distribution des produits formés à 24 h est rigoureusement la même dans les deux cas : à conversion totale, 30% de sélectivité en géraniol, 15 % en néral, 12 % en citronellal, 8 % en citronellol. Cependant, les résultats en début de réaction ( $t < 6$  h) sont différents. En particulier la formation de néral est plus importante à partir du nérol, et le néral semble ensuite être isomérisé en géraniol pour atteindre un rapport géraniol/néral constant de  $\approx 65/35$ . Les proportions entre les deux produits convergent certainement vers un équilibre thermodynamique puisque le citral commercial possède également un rapport géraniol/néral d'environ 65/35.

La production majoritaire de géraniol indépendamment de la nature de l'alcool initial (géra-

niol ou nérol) montre que la déshydrogénation sur ces catalyseurs ne permet pas de conserver le caractère cis ou trans de la double liaison allylique (alors que c'était le cas lors de la déshydrogénation aérobie du géraniol sur Pt/C, voir chapitre n° 3). Il semble que le géraniol ou le nérol soient transformés en aldéhydes correspondants (géranial ou néral) et que ceux-ci s'isomérisent ensuite pour atteindre un rapport géranial/néral thermodynamiquement stable (figure 5.12). L'isomérisation cis/trans géranial/néral sera discutée plus en détails dans la partie 5.7.

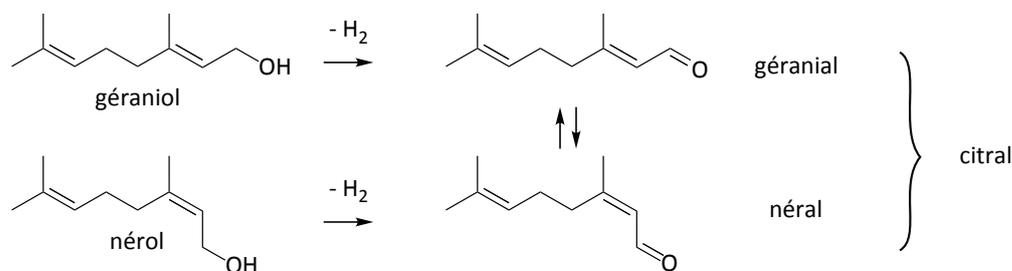


FIGURE 5.12 – Schéma réactionnel proposé : le géraniol ou le nérol est d'abord déshydrogéné en géranial ou néral, puis ces derniers s'isomérisent entre eux pour atteindre un équilibre thermodynamique.

L'influence de la température a été étudiée lors de la déshydrogénation du nérol (figure 5.11). Comme attendu, l'activité est plus grande à 150 °C (TOF à 2 h = 9 h<sup>-1</sup>) qu'à 120 °C (TOF à 2 h = 5 h<sup>-1</sup>). La distribution des produits est la même après 24 h à 120 °C qu'après 2 h à 150 °C, c'est à dire que le citral est riche en néral : l'équilibre thermodynamique n'est pas encore atteint, un temps de réaction supérieur à 24 h doit être nécessaire pour l'atteindre à 120 °C. Nous considérons que l'équilibre géranial/néral à 120 °C doit tendre vers une valeur proche de celle à 150 °C (qui est elle-même proche de celle du citral commercial).

### 5.3.2.3 Ajout progressif de réactif

Les résultats précédents montrent que sans accepteur d'hydrogène, l'isomérisation du géraniol en citronellal est la réaction majoritaire. En présence d'accepteur d'hydrogène, c'est le produit de déshydrogénation (citral) qui est majoritaire mais le citronellal est toujours formé. Si les deux réactions ont lieu en parallèle, il devrait être possible de ne réaliser que la déshydrogénation en présence d'un large excès de styrène et limiter la formation du produit d'isomérisation. Ceci a été mis en oeuvre par ajout progressif de géraniol à une solution de styrène.

Un équivalent de géraniol a été ajouté à l'aide d'un pousse-seringue ( $\approx 0,7$  éq/h) à une solution de styrène (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de catalyseur 8,4 % Cu/MgO. La figure 5.13 montre l'évolution des concentrations des composés en fonction du temps pour cet essai, comparé à l'essai où tout le géraniol est présent initialement. Les résultats montrent que le système se comporte comme lorsque le géraniol est introduit dès le début, à savoir une formation non négligeable de citronellal (rapport citral/citronellal 70/30). On observe un manque au bilan (environ 25 %) dans les deux cas. Cette méthode n'est pas fructueuse, ou alors le géraniol semble avoir été ajouté trop rapidement (il a été ajouté plus vite qu'il n'a été consommé).

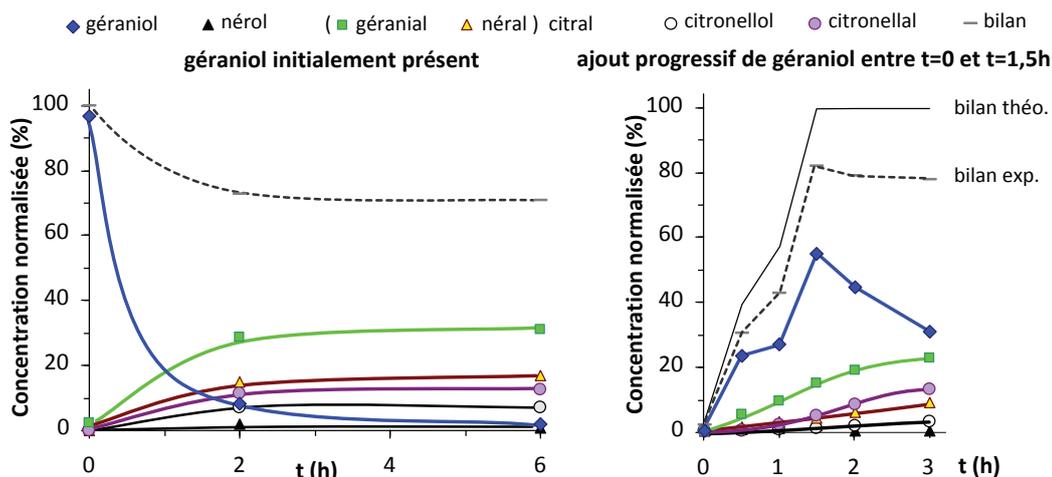


FIGURE 5.13 – Transfert d’H géraniol/styrène (0,1 mol/L de styrène) en présence de 0,1 g de catalyseur 8,4 % Cu/MgO ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 25 mL de mésitylène, à 150 °C sous N<sub>2</sub> en présence de 1 éq de géraniol initialement présent ou ajouté progressivement en 1,5 h.

### 5.3.3 Conclusion sur les catalyseurs Cu/MgO

Des catalyseurs  $\approx 8$  % Cu/MgO ont été étudiés pour le transfert d’hydrogène. Ce type de catalyseur permet d’obtenir une conversion du géraniol totale en 6 h avec une sélectivité en citral de 50 % en présence de styrène (0,1 mol/L de géraniol et de styrène) dans le mésitylène (25 mL) à 150 °C sous N<sub>2</sub> (0,1 g de catalyseur). Ces catalyseurs sont peu empoisonnés par le styrène et celui-ci permet d’orienter la réaction soit vers une déshydrogénation, soit vers une isomérisation de l’alcool allylique. Un manque au bilan limité à  $\approx 25$  % est observé (ce qui est plus faible que les manques au bilan observés en présence de Cu/C et Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 5.4 Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Shi et al [89] ont développé des catalyseurs 8% Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour la déshydrogénation d’alcools aliphatiques primaires en présence de styrène comme accepteur d’hydrogène (voir chapitre n° 1). Comme pour Cu/MgO, les auteurs justifient l’emploi de ce support par ses propriétés basiques. Nous avons synthétisé des catalyseurs Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> mais également La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par différentes méthodes, pour comparer leurs performances lors du transfert d’hydrogène géraniol/styrène.

Le tableau 5.5 dresse un récapitulatif des solides obtenus par différentes méthodes.

TABLEAU 5.5 – Liste des catalyseurs Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	% M	Nom	Méthode de synthèse
1	6,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Imprégnation de La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> par une solution de Cu(OAc) <sub>2</sub> , calcination sous air à 450 °C et réduction sous H <sub>2</sub> à 300 °C
2	7,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Imprégnation de La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> par une solution de Cu(OAc) <sub>2</sub> , calcination sous air à 450 °C et réduction sous H <sub>2</sub> à 300 °C. Le support initialement non carbonaté le devient lors de la synthèse
3	5,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Deuxième lot de catalyseur
4	6,6	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Solide de l'entrée 3 avec un traitement supplémentaire sous Ar à 700 °C avant la réduction
5	6,6	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> cosynt	Synthèse directe par la méthode des citrates incluant une calcination sous air à 500 °C et une réduction sous H <sub>2</sub> à 300 °C
6	7,5	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cosynt	Idem entrée 5 avec un traitement supplémentaire sous Ar à 700 °C avant la réduction

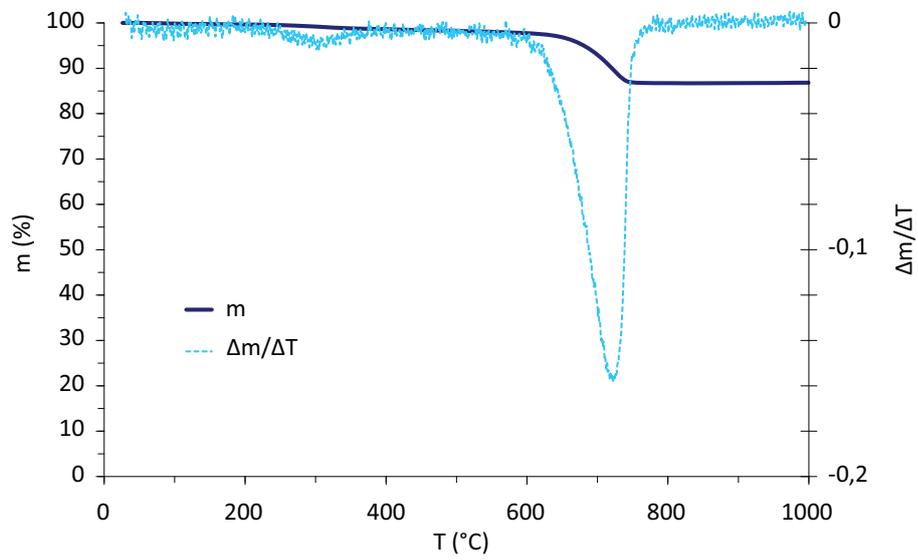
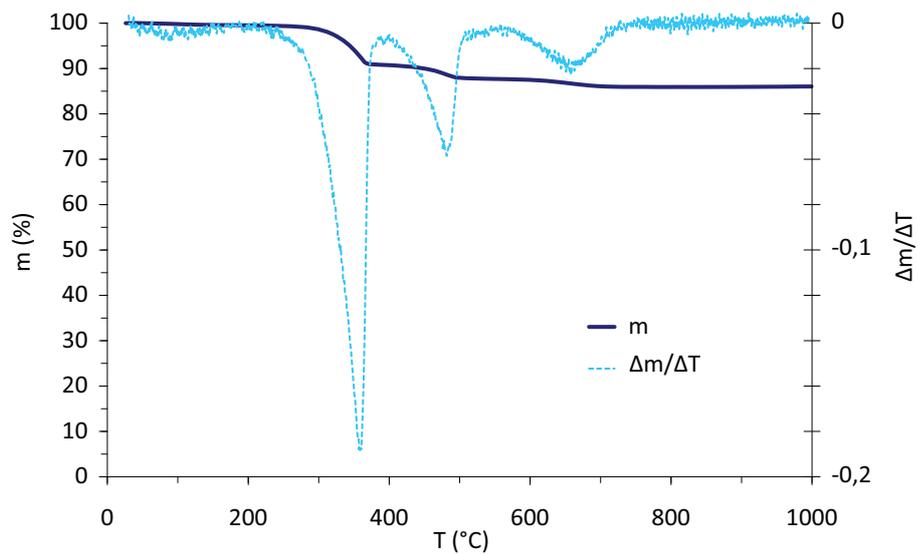
### 5.4.1 Caractérisations des catalyseurs

La bibliographie décrit l'oxyde de lanthane comme étant plus basique que l'oxyde de magnésium. Cependant sa plus faible surface spécifique (toujours inférieure à 25 m<sup>2</sup>/g alors que celle de MgO peut dépasser 100 m<sup>2</sup>/g) devrait conduire à un nombre de sites accessibles plus faible.

En effet, l'oxyde de lanthane est un solide naturellement non poreux. Les exemples présents dans la bibliographie pour la synthèse de ce solide montrent souvent des surfaces spécifiques de quelques m<sup>2</sup>/g (synthèses par décomposition thermique d'oxalate de lanthane : S<sub>BET</sub> = 4 m<sup>2</sup>/g pour Suzuki et al [127], S<sub>BET</sub> = 6 m<sup>2</sup>/g pour Hölderich et al [128]). La méthode des citrates [122, 123] a été utilisée pour la synthèse de carbonate d'oxyde de lanthane poreux (S<sub>BET</sub> ≈ 20 m<sup>2</sup>/g).

L'obtention d'oxyde de lanthane par décarbonatation du carbonate correspondant est décrite comme s'effectuant vers 700 °C préférentiellement en l'absence totale de CO<sub>2</sub> pour déplacer l'équilibre de carbonatation/décarbonatation [129]. L'analyse thermogravimétrique de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> préparé au laboratoire par la méthode des citrates (figure 5.14) montre une perte de masse de 10-15 % entre 650 °C et 750 °C qui correspond bien au départ du dioxyde de carbone (le CO<sub>2</sub> représente 12 % de la masse de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est extrêmement sensible à la ré-hydratation et à la carbonatation. Il doit donc être conservé à l'abri de l'air et de l'humidité. En effet, nous avons constaté que si le solide était laissé à l'air il ne présentait plus la même structure : l'analyse DRX indique alors la présence de La(OH)<sub>3</sub> en plus de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et par ATG, 3 pertes de masse à 300 °C, 550 °C et 650 °C correspondent à l'élimination de H<sub>2</sub>O puis de CO<sub>2</sub> (figure 5.15).

FIGURE 5.14 – ATG de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sous Ar à 5 °C/min.FIGURE 5.15 – ATG de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conservé à l'air, sous Ar à 5 °C/min.

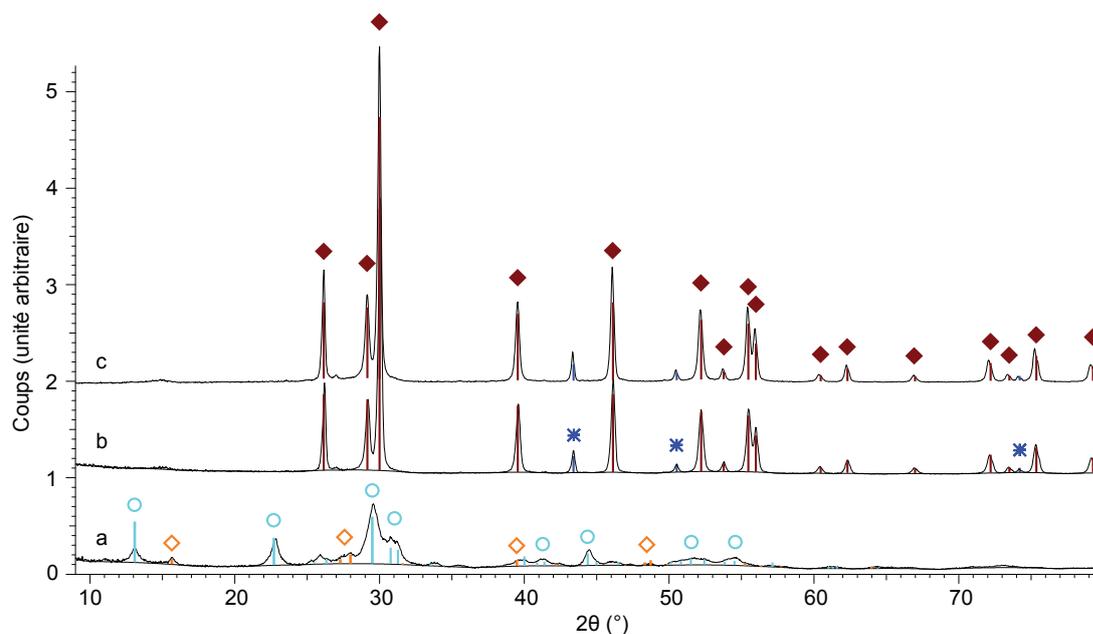


FIGURE 5.16 – DRX en température et sous atmosphère contrôlée de (a) 6,6 % CuO/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cosynth (b) transformé en 7,5 % CuO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cosynth après calcination sous Ar à 700 °C puis (c) en 7,5 % CuO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cosynth après réduction sous H<sub>2</sub> à 300 °C. Fiches cristallographiques : ◯ La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (PDF 00-048-1113) ◊ La(OH)<sub>3</sub> (PDF 00-036-1481) ◆ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 04-005-4229) \* Cu (PDF 04-009-2090)

L'analyse DRX en chambre chauffante sous atmosphère et à température contrôlées a été réalisée à partir de 6,6 % CuO/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cosynth préparé par co-synthèse par la méthode des citrates et calcination sous air à 500 °C et conservation sous air. Le solide initial (figure 5.16, courbe a) montre la présence de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ainsi que La(OH)<sub>3</sub>. Après traitement supplémentaire sous argon à 700 °C, le diffractogramme montre la contribution de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de Cu métallique (courbe b). Ensuite le traitement à 300 °C sous H<sub>2</sub> a une faible influence sur la structure du solide calciné (courbe c). Les raies de Cu semblent légèrement plus intenses, signe d'un grossissement des cristallites. La taille des cristallites est estimée par l'équation de Scherrer à 28–34 nm pour La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (raies à 39,5 ° ; 46 ° ; 60,5 ° ; 62 °) et 30–47 nm pour Cu (raies à 43 ° et 50 °). Le traitement de calcination sous Ar à 700 °C semble être en grande partie responsable de la taille importante des cristallites de Cu.

La surface spécifique des solides synthétisés par les différentes méthodes est proche et relativement faible : 20–25 m<sup>2</sup>/g pour les solides supportés sur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et ≈ 15 m<sup>2</sup>/g pour les solides supportés sur La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'analyse par microscopie électronique en transmission du catalyseur 7,5 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cosynth après réduction est présentée figure 5.17.

L'analyse EDX des images montre 8–15 % de Cu en masse, ce qui est de l'ordre de grandeur de la quantité introduite (7,5 %). Cependant, le manque de contraste ne permet pas de distinguer les particules de Cu du support.

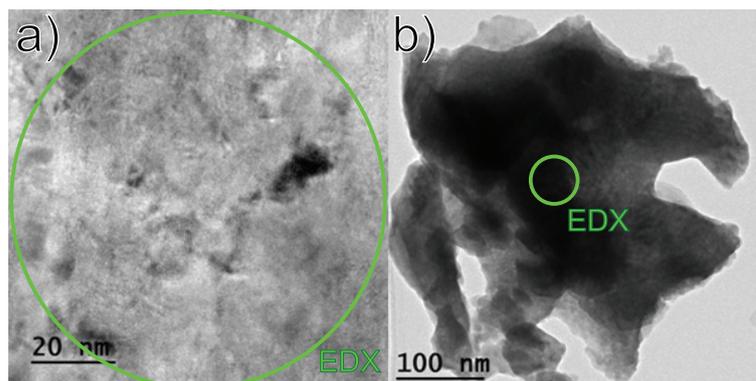


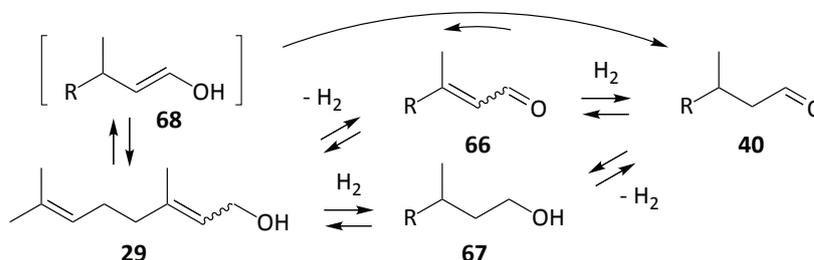
FIGURE 5.17 – Clichés MET du catalyseur 7,5 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> *cosynth*. Les zones incluses dans les cercles ont été analysées en EDX (fractions massiques : a) 8,5 % Cu, 79,0 % La, 12,5 % O ; b) 15,5 % Cu, 70,5 % La, 14,0 % O).

## 5.4.2 Transfert d'hydrogène géraniol/styrène

### 5.4.2.1 Influence de la méthode de préparation

Le tableau 5.6 présente une étude comparative des catalyseurs Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> préparés par les différentes méthodes pour le transfert d'H géraniol/styrène en présence de 1 équivalent de styrène.

TABLEAU 5.6 – Comparaison des catalyseurs Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> pour le transfert d'hydrogène géraniol/styrène.



Entrée	Catalyseur	t(h)	Conv. (%)	Sél. (%)		
				66	67	40
1	6,8 % Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6	10	95	0	5
2	5,8 % Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	14	70	0	25
3		6	52	55	4	30
4	6,6 % Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	35	72	1	18
5	6,6 % Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> <i>cosynth</i>	6	< 1	-	-	-
6	7,5 % Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <i>cosynth</i>	1	18	57	2	38
7		6	69	45	6	45

Conditions : géraniol 0,1 mol/L, styrène 1 éq, catalyseur 0,1 g, mésitylène 25 mL, 150 °C, N<sub>2</sub>.

La synthèse d'un catalyseur par imprégnation de carbonate d'oxyde de lanthane 6,8 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> donne un solide assez peu performant pour la déshydrogénation du géraniol : 10 % de conversion en 6 h (tableau 5.6 entrée 1). La sélectivité est presque totale en

citral. Par contre un catalyseur synthétisé à partir d'oxyde de lanthane (qui devient du carbonate d'oxyde de lanthane au cours de la synthèse par imprégnation avec le sel acétate) est plus performant pour la conversion : 14 % en 1 h et 52 % en 6 h (tableau 5.6 entrées 2 et 3). La sélectivité en citral semble plus faible (70 % à 14 % de conversion, qui diminue à 55 % à 52 % de conversion).

L'étape de calcination sous gaz inerte à 700 °C permettant de décomposer les carbonates générés lors de la synthèse, permet d'obtenir un catalyseur 6,6 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peu performant pour la conversion qui permet tout de même une sélectivité en citral élevée (72 % à 35 % de conversion en 6 h, tableau 5.6 entrée 4). La plus faible performance pour la conversion de ce catalyseur 6,6 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tableau 5.6 entrée 4) par rapport au catalyseur 5,8 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tableau 5.6 entrées 2-3) doit être due à un grossissement des particules de cuivre lors de l'étape de calcination à 700 °C.

Alternativement, la co-synthèse d'un catalyseur 6,6 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cosynth directement par la méthode des citrates donne un solide inactif (tableau 5.6 entrée 5, pas de conversion du géraniol en 6 h). Par contre, le traitement à 700 °C rend ce solide performant pour la transformation du géraniol avec 18 % de conversion en 1 h et 69 % de conversion en 6 h (tableau 5.6 entrées 6-7). La sélectivité en citral de 57 % après 1 h diminue à 45 % après 6 h. Ce dernier solide a été évalué avant réduction (le solide non réduit présente la contribution d'une phase de Cu métallique en DRX). Il n'y a pas de réaction en 6 h, ce qui montre que le solide doit être réduit sous H<sub>2</sub> avant réaction.

Les différences de performances entre les différents catalyseurs ne vient pas de la surface spécifique des solides car elle est proche dans chaque cas : 20-25 m<sup>2</sup>/g pour les solides supportés sur La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et ≈ 15 m<sup>2</sup>/g pour les solides supportés sur La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, quelle que soit la méthode de synthèse. Les différences doivent être liées à l'accessibilité des sites catalytiques. Les catalyseurs les plus performants pour la conversion du géraniol sont Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cosynth. L'influence de la quantité d'accepteur d'hydrogène (styrène) est étudiée en présence de ces catalyseurs.

#### 5.4.2.2 Influence de la quantité d'accepteur d'H

La déshydrogénation du géraniol dans les conditions standard en présence de catalyseur 7,8 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (synthétisé selon la même méthode que le solide 6,6 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> présenté tableau 5.6 entrée 4) est présenté figure 5.18. La présence de styrène a un effet négatif sur la conversion du géraniol, sans doute à cause d'une compétition entre l'adsorption du géraniol et celle du styrène. Par contre la sélectivité en citral (géraniol + néral) augmente avec l'ajout de styrène : 79 % de sélectivité en citral à 24 % de conversion du géraniol (6 h) en présence de 4 éq de styrène contre 27 % de sélectivité en citral à 36 % de conversion (1 h) en absence de styrène, aux dépens de la formation de citronellal. Le bilan matière est cette fois-ci complet et ce dans tous les cas.

Un essai de déshydrogénation du géraniol en présence d'un équivalent d'éthylbenzène a montré que le produit d'hydrogénation du styrène n'avait pas d'effet poison (résultats non représentés,

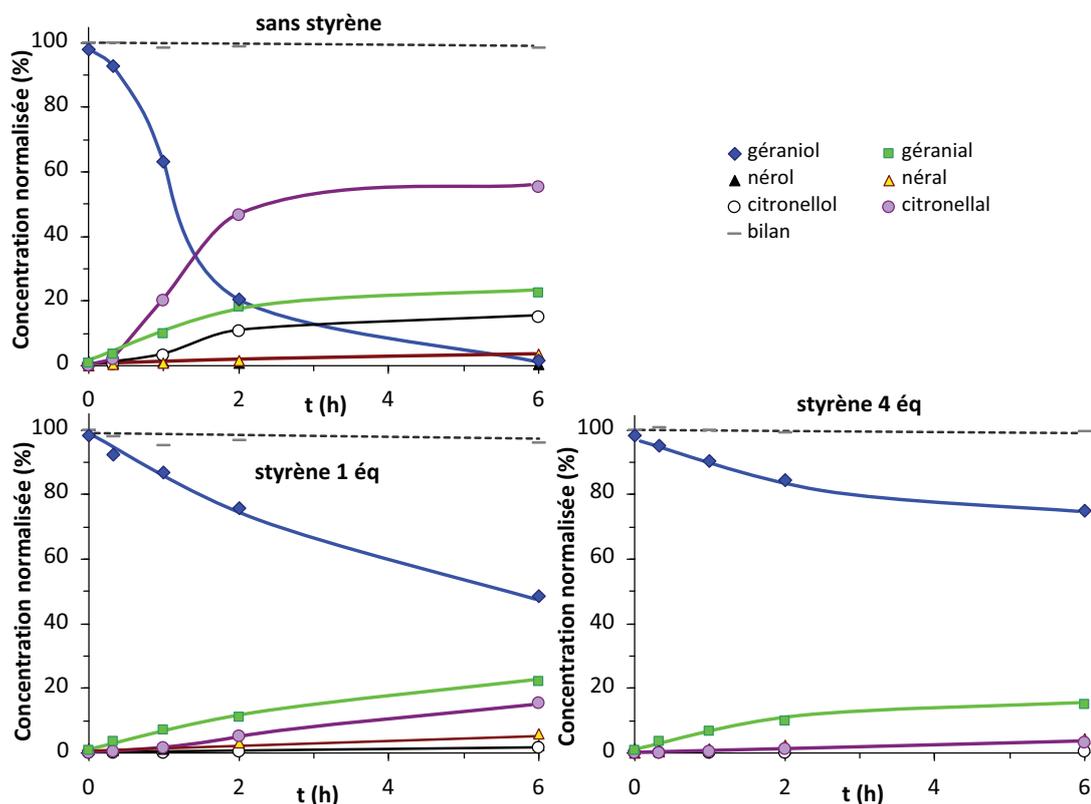


FIGURE 5.18 – Déshydrogénation du géranol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène et 0,1 g de 7,8 %  $\text{Cu/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \text{ imp La}_2\text{O}_3$  ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C,  $\text{N}_2$ .

mais comparables à ceux sans éthylbenzène ni styrène). C'est donc bien le styrène qui exerce un effet poison et non son produit d'hydrogénation.

Le même type d'essais a été réalisé en présence de 7,8 %  $\text{Cu/La}_2\text{O}_3 \text{ cosynth}$  et est présenté figure 5.19. Les mêmes tendances sont observées en présence de ce solide qu'en présence de  $\text{Cu/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \text{ imp La}_2\text{O}_3$  : le bilan est complet pendant toute la réaction, le citronellal est le produit majoritaire en absence de styrène, et le géranial est le produit majoritaire en présence de 4 équivalents de styrène. À 40 % de conversion, la sélectivité en citral qui est de 20 % sans styrène, atteint 40 % en présence de 1 éq de styrène et 50 % en présence de 4 éq de styrène ; la sélectivité en citronellal est de 70 % sans styrène, qui baisse à 45 % en présence de 1 éq de styrène et 35 % en présence de 4 éq de styrène.

Contrairement à  $\text{Cu/La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 \text{ imp La}_2\text{O}_3$ , le solide  $\text{Cu/La}_2\text{O}_3 \text{ cosynth}$  entraîne la formation d'une quantité non négligeable de citronellal, même en présence de 4 équivalents de styrène. Une explication possible est que le citronellal serait formé à partir du géranol par l'intermédiaire du citral. Le géranol serait déshydrogéné en citral, puis celui-ci serait hydrogéné en citronellal. Cette explication est cohérente avec le mécanisme d'isomérisation des alcools allyliques sur Cu en phase gaz proposé par Eadon et Shiekh [72] (voir chapitre n° 1 et annexe C). En suivant cette hypothèse, le citronellal serait un produit secondaire dont la formation n'est effective qu'à partir d'une certaine concentration en citral, donc à partir d'une certaine conversion du géranol (les

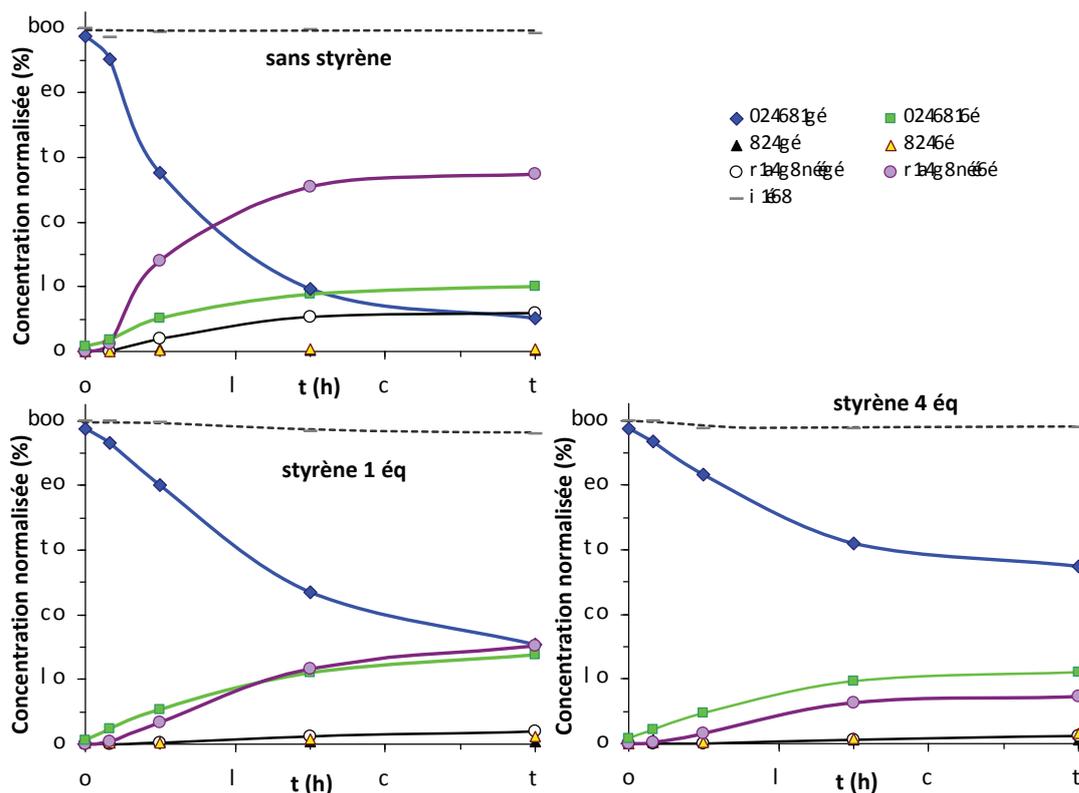


FIGURE 5.19 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène et 0,1 g de 7,5 %  $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$  *cosynth* ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C,  $\text{N}_2$ .

figures montrent que le citronellal n'est pas formé lorsque la concentration en citral est inférieure à 10 %).

De manière intéressante, pour les solides contenant du lanthane, le rapport des sélectivités géraniol/néral est  $\approx 95/5$  alors qu'il était de 65/35 en présence de  $\text{Cu}/\text{MgO}$ .

### 5.4.3 Mécanisme d'isomérisation du géraniol en citronellal

Les essais effectués en présence de catalyseurs  $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$  mettent en évidence l'isomérisation majoritaire du géraniol (alcool allylique) en citronellal (aldéhyde  $\alpha,\beta$ -saturé) en l'absence d'accepteur d'hydrogène, accompagnée de la formation de faibles quantités de géraniol (aldéhyde  $\alpha,\beta$ -insaturé) et de citronellol. Eadon et Shiekh [72] ont proposé un mécanisme d'isomérisation en phase gazeuse sur le cuivre, des alcools allyliques en composés carbonyles  $\alpha,\beta$ -saturés dans lequel le composé carbonyle  $\alpha,\beta$ -insaturé est un intermédiaire (voir annexe C). Dans notre cas, le géraniol serait un intermédiaire de l'isomérisation du géraniol en citronellal  $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$ .

La figure 5.20 montre l'isomérisation du géraniol ou du nérol en présence de catalyseur 7,5 %  $\text{Cu}/\text{La}_2\text{O}_3$  *cosynth* et de 0,2 équivalent de citral (c et d) ou non (a et b). Le citral est un mélange commercial de géraniol et de néral. Le géraniol et le néral ne sont commercialisés que sous forme de ce mélange. En l'absence initiale de citral, le néral n'est pas formé à partir du géraniol (graphe a), et le géraniol n'est presque pas formé à partir du nérol (graphe b).

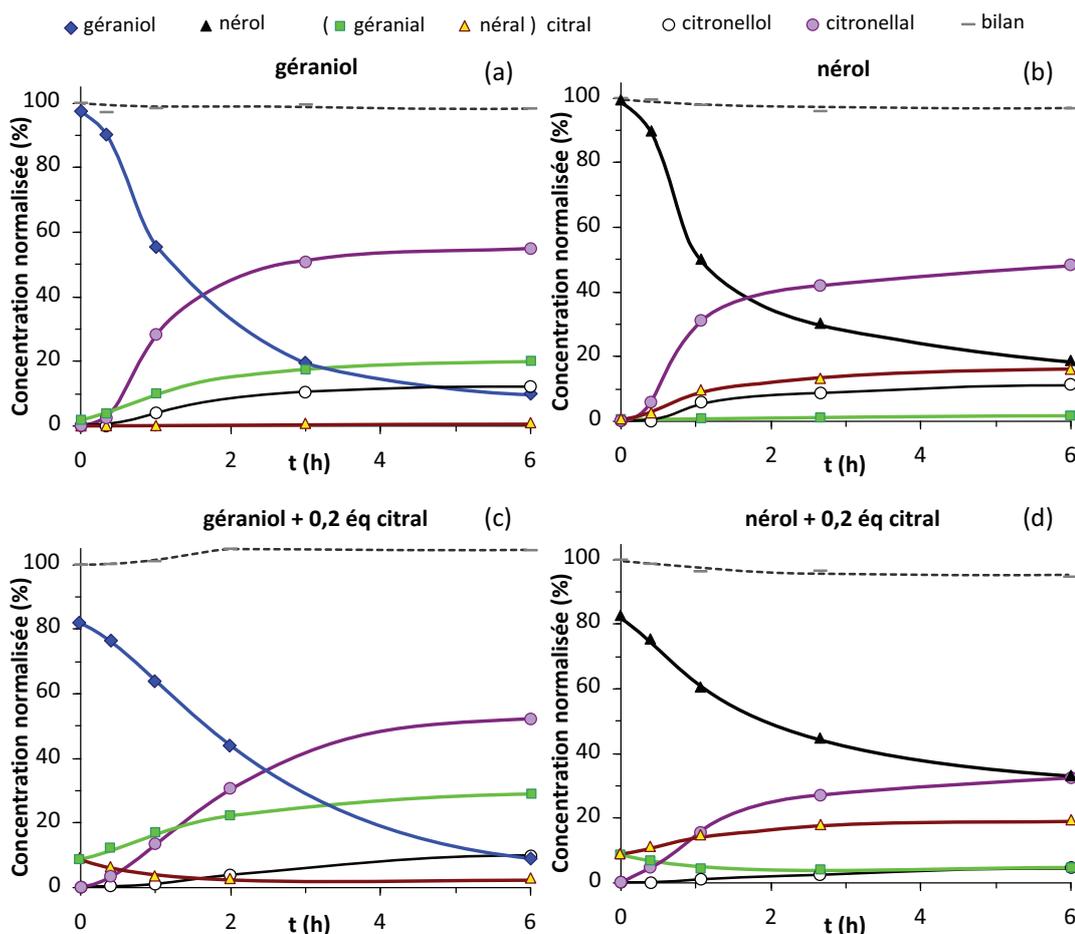


FIGURE 5.20 – Isomérisation du géraniol ou du nérol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence ou non de citral (0,02 mol/L) et de 0,1 g de 7,5 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cosynth ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>.

L'introduction initiale de 0,2 éq de citral (0,1 éq de géraniol + 0,1 éq de néral) au géraniol montre un enrichissement du citral en géraniol par production de géraniol et consommation de néral (la concentration en géraniol passe de 10 % à 30 % et la concentration en néral de 10 % à 3 %, figure 5.20 c). L'essai a été reproduit à partir du nérol, les résultats suivent la même logique avec un enrichissement du citral en néral (figure 5.20 d). L'isomérisation du géraniol en citronellal doit donc passer par le géraniol comme intermédiaire, et l'isomérisation du nérol en citronellal doit passer par le néral (figure 5.21). La déshydrogénation du géraniol en géraniol ou du nérol en néral s'effectue sélectivement en présence de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, puis le citral (géraniol ou néral) est hydrogéné en citronellal. De cette manière, le néral est consommé mais n'est pas formé à partir du géraniol ce qui explique que sa concentration diminue sur le graphe c (idem pour le géraniol qui est consommé mais ne peut être formé à partir du néral, graphe d). Le mécanisme d'isomérisation du géraniol en citronellal sera discuté plus en détail dans la partie 5.7.

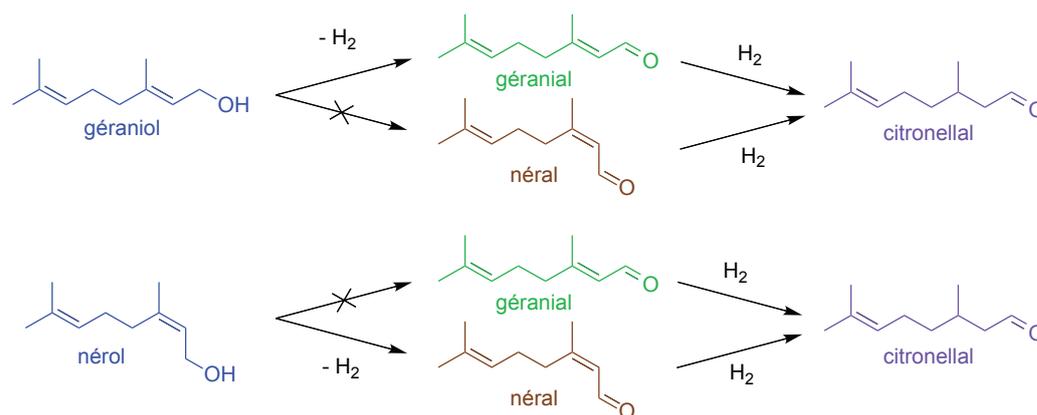


FIGURE 5.21 – Proposition de schéma réactionnel pour l'isomérisation du géraniol ou du nérol en citronellal sur Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les flèches barées représentent des réactions très minoritaires.

#### 5.4.4 Évaluation de différents accepteurs d'H

Le cyclohexène a été évalué à la place du styrène comme accepteur d'H en présence de 7,5 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sub>cosynth</sub> (figure 5.22). Les résultats sont comparés à ceux obtenus en l'absence d'accepteur.

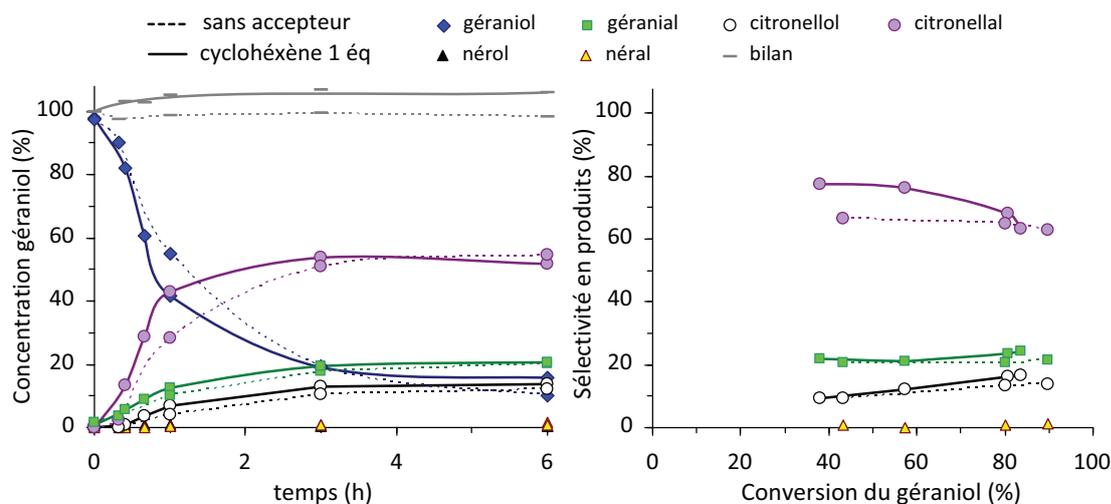


FIGURE 5.22 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ou 1 ou équivalent de cyclohexène et 0,1 g de 7,5 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sub>cosynth</sub> ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>. Traits pleins en présence de 1 éq de cyclohexène, traits pointillés en l'absence d'accepteur d'H.

Le système se comporte en présence de cyclohexène comme en l'absence d'accepteur d'H : 80 % de conversion en 6 h, 60 % de sélectivité en citronellal, 20 % en géraniol et 20 % en citronellol (figure 5.22). Le cyclohexène ne joue donc pas le rôle d'accepteur d'H dans ces conditions.

En présence de 1 équivalent de styrène, 70 % de conversion en 6 h, avec 45 % de sélectivité en citronellal, 40 % en géraniol et 5 % en citronellol avaient été notés.

Pour les catalyseurs au cuivre, le styrène est un meilleur accepteur d'H que le cyclohexène, contrairement aux catalyseurs au Pd où le cyclohexène était un accepteur d'H et le styrène était

un poison.

## 5.5 Cu/hydrotalcites

Les travaux de Dixit et al. [111, 118] publiés en 2013 montrent qu'un catalyseur  $\approx 3\%$  Cu(II)/HT<sub>Mg-Al</sub> (hydrotalcite imprégnée de cuivre, sans calcination ni réduction) permet de réaliser la déshydrogénation d'alcools  $\alpha$ -aromatiques primaires, aliphatiques primaires et secondaires, allyliques à température  $> 170\text{ }^\circ\text{C}$  avec la formation de produits de déshydrogénation, d'hydrogénolyse et d'estérification. Typiquement, la conversion de l'alcool benzylique à  $190\text{ }^\circ\text{C}$  est de  $65\%$  en 4 h avec des sélectivités en benzaldéhyde de  $50\%$ , toluène  $18\%$  et benzoate de benzyle  $32\%$  dans les conditions suivantes : 1,1 g d'alcool benzylique, 0,1 g de catalyseur, sans solvant.

D'après les auteurs, ce solide calciné sous air à  $520\text{ }^\circ\text{C}$  pour donner Cu(II)/AHT<sub>Mg-Al</sub>, un mélange des oxydes, est beaucoup moins performant que Cu(II)/HT<sub>Mg-Al</sub>. Pour l'alcool benzylique, la conversion n'est plus que de  $17\%$  en 15 h contre  $94\%$  ( $180\text{ }^\circ\text{C}$ , 1,1 g d'alcool, 0,1 g de solide, sans solvant). Les auteurs n'ont pas décrit l'utilisation des solides réduits pour la déshydrogénation.

À  $190\text{ }^\circ\text{C}$  en présence de Cu(II)/HT<sub>Mg-Al</sub>, ces auteurs [118] obtiennent une conversion de l'alcool cinnamique de  $17\%$  en 15 h avec  $71\%$  de sélectivité en cinnamaldéhyde (1,1 g d'alcool, 0,1 g de catalyseur, sans solvant).

Nous avons synthétisé les mêmes solides que ces auteurs, que nous avons évalués après réduction ou non pour la déshydrogénation du géraniol dans des conditions standard (0,1 mol/L dans 25 mL de mésitylène, 0,1 g de catalyseur,  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , styrène comme accepteur d'H 0 ; 1 ou 4 éq).

Nous avons également évalué une hydrotalcite de Mg-Al commerciale à titre de comparaison, et synthétisé une hydrotalcite HT<sub>Mg-La</sub> afin de moduler le caractère acido-basique du solide par rapport à HT<sub>Mg-Al</sub> (Al a tendance à générer des sites acides et La contribue à la formation de sites basiques).

### 5.5.1 Caractérisations des catalyseurs

#### 5.5.1.1 Supports

L'hydrotalcite HT<sub>Mg-Al</sub> que nous avons synthétisée possède une surface spécifique de  $90\text{ m}^2/\text{g}$  à comparer à  $74\text{ m}^2/\text{g}$  pour celle préparée par Dixit et al [111, 118] et une structure DRX proche (figure 5.23 courbes b et c). On retrouve les raies bien définies à  $11,7^\circ$  et  $23,2^\circ$  ( $2\theta$ ) attribuées aux plans (003) et (006) de la structure hydrotalcite, et les raies plus dissymétriques entre  $30^\circ$  et  $50^\circ$  [117].

La taille des cristallites de cette hydrotalcite est comprise entre 3 nm et 10 nm (approximation par l'équation de Scherrer). Une hydrotalcite commerciale Sigma-Aldrich a également été analysée (figure 5.23 courbe a) qui possède une surface spécifique plus faible ( $10\text{ m}^2/\text{g}$ ) et une taille de cristallites plus importante (15–50 nm). Il est tout à fait logique d'avoir une surface spécifique plus importante pour un solide possédant des cristallites de petite taille.

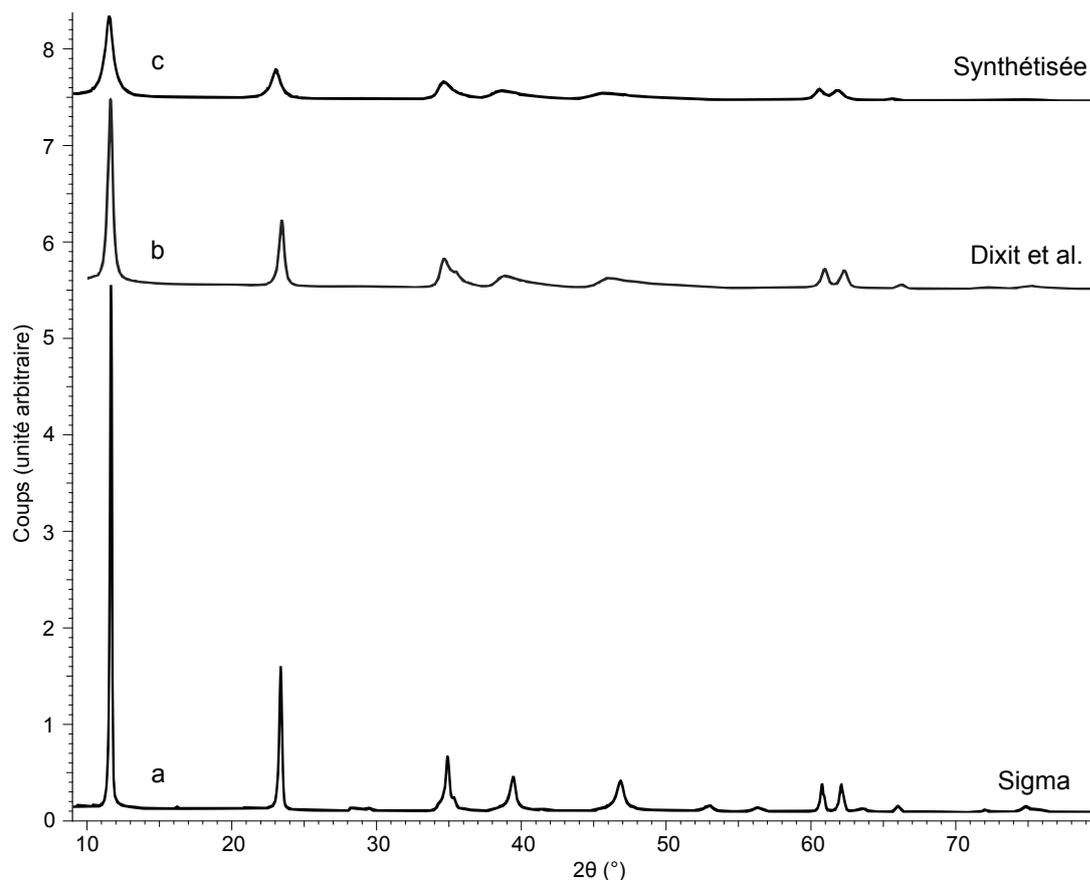


FIGURE 5.23 – Diffractogrammes (DRX) d'une hydrotalcite commerciale (courbe a), de l'hydrotalcite de Dixit et al [111, 118] (courbe b) et d'une hydrotalcite synthétisée  $HT_{Mg-Al}$  (courbe c).

L'hydrotalcite synthétisée  $HT_{Mg-Al}$  a été caractérisée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous argon entre 25–1000 °C (figure 5.24). Les courbes montrent une perte de masse de  $\approx 15\%$  entre 25–220 °C et de  $\approx 30\%$  entre 280–500 °C. La première perte est attribuée à l'élimination de molécules d'eau physisorbées et interlamellaires, la seconde perte est attribuée à la décomposition des ions  $OH^-$  et  $CO_3^{2-}$  sous forme de  $H_2O$  et  $CO_2$ . La perte totale est proche de la valeur théorique (43 %) pour le passage de  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$  à  $6MgO \cdot Al_2O_3$ .

L'hydrotalcite  $HT_{Mg-La}$  synthétisée à base de Mg et La possède une surface spécifique plus faible de 50  $m^2/g$ . Sa structure en DRX n'est pas référencée dans la base de données des diffractogrammes. L'analyse ATG de  $HT_{Mg-La}$  (figure 5.25) montre plusieurs pertes de masse avec une perte totale de  $\approx 20\%$  entre 250–450 °C qui doivent correspondre au départ d' $H_2O$  faiblement liée, fortement liée et à la décomposition des ions  $OH^-$ . Une perte de masse vers 650–750 °C correspond vraisemblablement à la décomposition des ions  $CO_3^{2-}$  sous forme de  $CO_2$ , qui rappelle la décarbonatation de  $La_2O_2CO_3$  en  $La_2O_3$  à la même température.

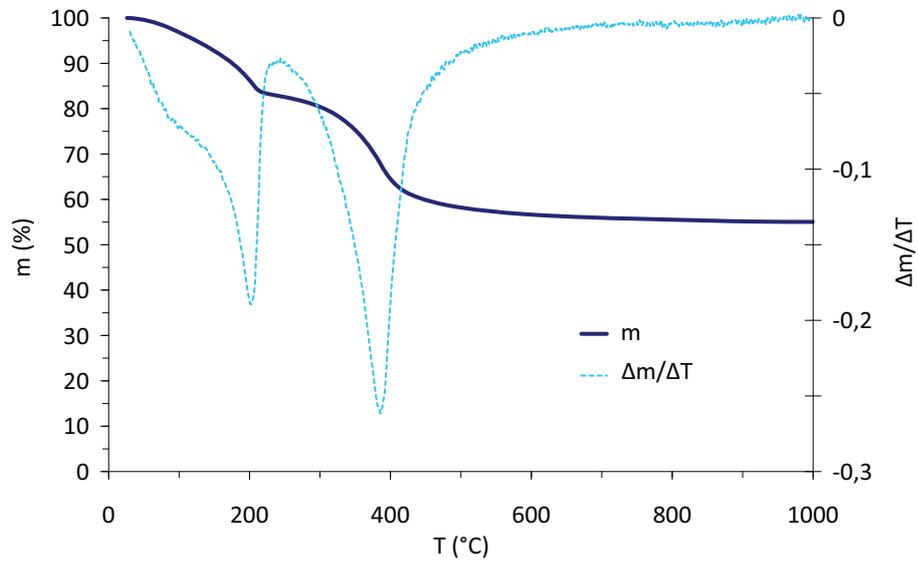


FIGURE 5.24 – ATG d’une hydrotalcite synthétisée  $HT_{Mg-Al}$  ( $Mg/Al = 3$ ) sous Ar à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

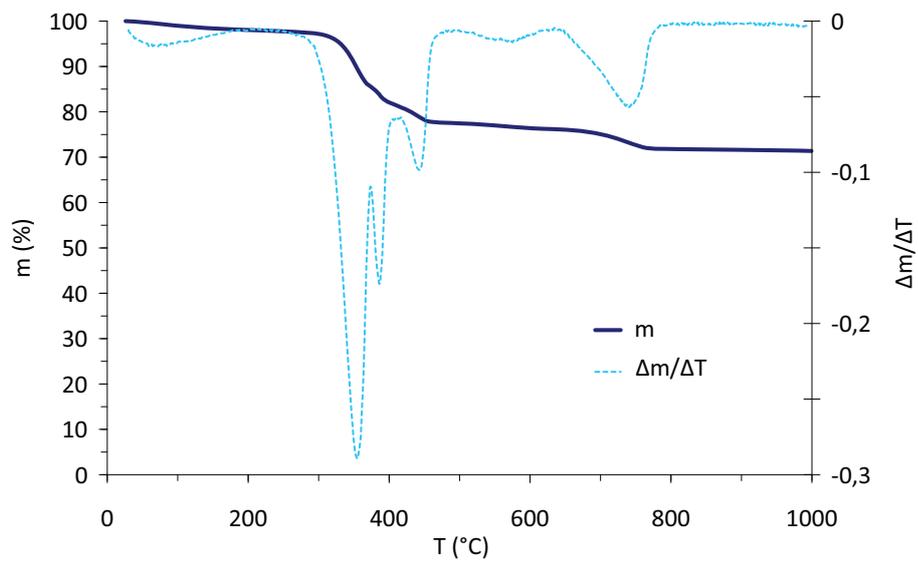


FIGURE 5.25 – ATG d’une hydrotalcite synthétisée  $HT_{Mg-La}$  ( $Mg/La = 3$ ) sous Ar à  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

### 5.5.1.2 Catalyseurs

L'imprégnation d'une hydrotalcite  $\text{HT}_{\text{Mg-Al}}$  à l'aide d'une solution aqueuse d'acétate de cuivre(II) donne lieu à un échange entre les ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution et des ions  $\text{Mg}^{2+}$  du support pour obtenir un solide nommé  $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$ . Cet échange a été confirmé par analyse élémentaire car le rapport molaire Mg/Al mesuré est plus faible après imprégnation (Mg/Al = 2,7) que dans le support initial (Mg/Al = 3). Une réduction sous  $\text{H}_2$  à 180 °C permet d'obtenir  $\text{Cu/HT}_{\text{Mg-Al}}$ .

La calcination sous air à 520 °C de  $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$  détruit le support (perte de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$ ), l'échantillon devient alors un mélange d'oxydes de Cu, Mg et Al nommé  $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-Al}}$ . Ce solide après réduction à 250 °C sous  $\text{H}_2$  donne un catalyseur au cuivre réduit supporté sur  $6\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  nommé  $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-Al}}$ .

Alternativement, l'imprégnation d'une hydrotalcite de magnésium-lanthane  $\text{HT}_{\text{Mg-La}}$  permet d'obtenir  $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-La}}$  qui est réduit sous  $\text{H}_2$  à 180 °C en  $\text{Cu/HT}_{\text{Mg-La}}$  ou calciné à sous air à 520 °C pour donner  $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-La-520}}$ . Ce solide contient des carbonates, éliminés par un traitement à 700 °C sous Ar pour obtenir  $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-La-700}}$  qui est un mélange d'oxydes de Cu, Mg et La. Après réduction à 250 °C sous  $\text{H}_2$ , les catalyseurs  $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-520}}$  et  $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-700}}$  sont obtenus.

Le tableau 5.7 dresse un récapitulatif des solides synthétisés à partir d'hydrotalcites étudiés dans ce chapitre.

TABLEAU 5.7 – Liste des catalyseurs au cuivre synthétisés à partir d'hydrotalcites.

% M	Nom	Remarques
-	$\text{HT}_{\text{Mg-Al}}$	Hydrotalcite synthétisée par précipitation (Mg/Al = 3)
4,8	$\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$	$\text{HT}_{\text{Mg-Al}}$ imprégnée par une solution de $\text{Cu(OAc)}_2$
8,4	$\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-Al}}$	4,8 % $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$ calciné sous air à 520 °C. Perte de masse $\approx 43$ %
4,8	$\text{Cu/HT}_{\text{Mg-Al}}$	4,8 % $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-Al}}$ réduit sous $\text{H}_2$ à 180 °C
8,4	$\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-Al}}$	8,4 % $\text{Cu(II)/AHT}_{\text{Mg-Al}}$ réduit sous $\text{H}_2$ à 250 °C
11-19	$\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-Al}}$	différents lots de catalyseurs utilisés dans le chapitre suivant
-	$\text{HT}_{\text{Sigma}}$	Hydrotalcite commerciale (Mg/Al = 3)
1,4	$\text{Cu/HT}_{\text{Sigma}}$	$\text{HT}_{\text{Sigma}}$ imprégnée par une solution de $\text{Cu(OAc)}_2$ pour donner 1,4 % $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Sigma}}$ qui est réduit sous $\text{H}_2$ à 180 °C
2,5	$\text{Cu/AHT}_{\text{Sigma}}$	1,4 % $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Sigma}}$ calciné sous air à 520 °C puis réduit sous $\text{H}_2$ à 250 °C
-	$\text{HT}_{\text{Mg-La}}$	Hydrotalcite synthétisée par précipitation (Mg/La = 3)
7,0	$\text{Cu/HT}_{\text{Mg-La}}$	$\text{HT}_{\text{Mg-La}}$ imprégnée par une solution de $\text{Cu(OAc)}_2$ pour donner 7,0 % $\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-La}}$ qui est réduit sous $\text{H}_2$ à 180 °C
9,1	$\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-520}}$	$\text{Cu(II)/HT}_{\text{Mg-La}}$ calciné à 520 °C puis réduit. La formule brute du support est $\text{Mg}_6\text{La}_2\text{O}_x(\text{CO}_3)_y$ .
9,7	$\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-700}}$	Précurseur $\text{Cu/AHT}_{\text{Mg-La-520}}$ calciné à 700 °C puis réduit. La formule brute du support est $\text{Mg}_6\text{La}_2\text{O}_9$ .

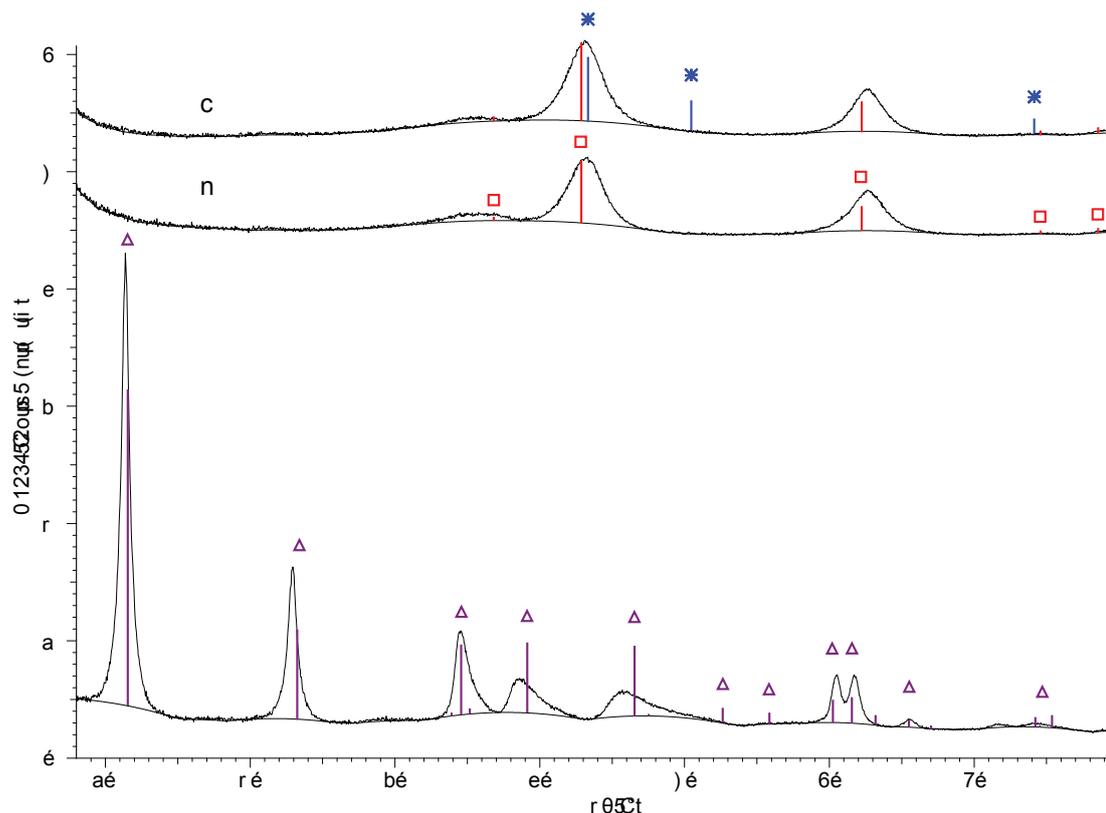


FIGURE 5.26 – DRX en température et sous atmosphère contrôlée de (a) 4,8 % Cu(II)/HT<sub>Mg-Al</sub> transformé en (b) 8,4 % CuO/AHT<sub>Mg-Al</sub> après calcination sous air à 520 °C puis (c) 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> après réduction sous H<sub>2</sub> à 250 °C. Fiches cristallographiques :  $\Delta$  Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>12</sub>·3H<sub>2</sub>O (PDF-04-015-4253)  $\square$  MgO Périclase (PDF 00-045-0946)  $*$  Cu (PDF 04-009-2090)

L'analyse DRX en chambre chauffante et sous atmosphère contrôlée a été réalisée à partir de 4,8 % Cu(II)/HT<sub>Mg-Al</sub> (figure 5.26). Ce solide préparé par imprégnation avec une solution d'acétate de cuivre et séchage montre exactement le même diffractogramme que l'hydrotalcite initiale Mg<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (courbe a). Après traitement sous air à 520 °C, le solide 8,4 % CuO/AHT<sub>Mg-Al</sub> est obtenu dont le diffractogramme montre uniquement la contribution de MgO (courbe b). La structure en feuillets de l'hydrotalcite est perdue pour donner un mélange de nanoparticules d'oxydes. Le traitement à 250 °C sous H<sub>2</sub> n'a pas d'influence sur la structure du solide calciné (courbe c), montrant ainsi qu'après réduction, les cristallites de Cu ont une taille trop faible pour permettre la diffraction des rayons X (< 2 nm). La taille des cristallites de MgO est de 3–4 nm (calcul par la formule de Scherrer sur la raie de MgO vers 63 °).

L'analyse par microscopie électronique en transmission du catalyseur 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (après réduction) est présentée figure 5.27. Les images présentées en haut montrent des particules de Cu relativement bien dispersées. L'analyse EDX sur une partie de l'image (cliché a) montre une fraction massique de Cu de 2,4 %, ce qui est faible par rapport à la valeur mesurée en ICP-OES (8,4 %). La mesure aurait été vraisemblablement plus juste en analysant une zone plus étendue de cette image.

L'analyse EDX centrée sur une particule (clichés c et d) indique la présence de particules de

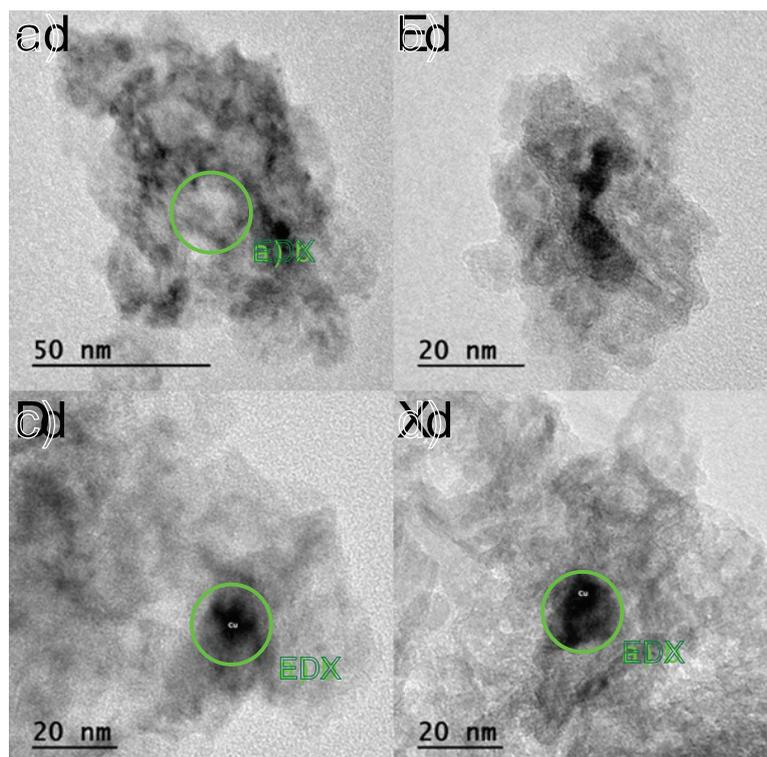


FIGURE 5.27 – Clichés MET du catalyseur 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>. Les zones incluses dans les cercles ont été analysées en EDX (fractions massiques pour l'image a : 2,4 % Cu, 31,4 % Mg, 11,4 % Al, 54,8 % O. Les zones encerclées sur les images c et d contiennent majoritairement du Cu mais le détail des fractions massiques n'est pas disponible).

Cu de diamètre  $\approx$  10 nm.

### 5.5.2 Transfert d'hydrogène géraniol/styrène

Nous avons testé les solides 4,8 % Cu(II)/HT<sub>Mg-Al</sub> et 8,4 % Cu(II)/AHT<sub>Mg-Al</sub> pour le transfert d'H géraniol/styrène dans les conditions expérimentales standard : 0,1 g de catalyseur, 0,1 mol/L de géraniol, 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène dans 25 mL de mésitylène, à 150 °C sous N<sub>2</sub>. Ces solides non réduits ne permettent d'obtenir que quelques pourcents de conversion du géraniol en 6 h. En revanche, après réduction sous H<sub>2</sub> à 180–250 °C, les catalyseurs 4,8 % Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> et 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> permettent de convertir le géraniol (figures 5.28 et 5.29).

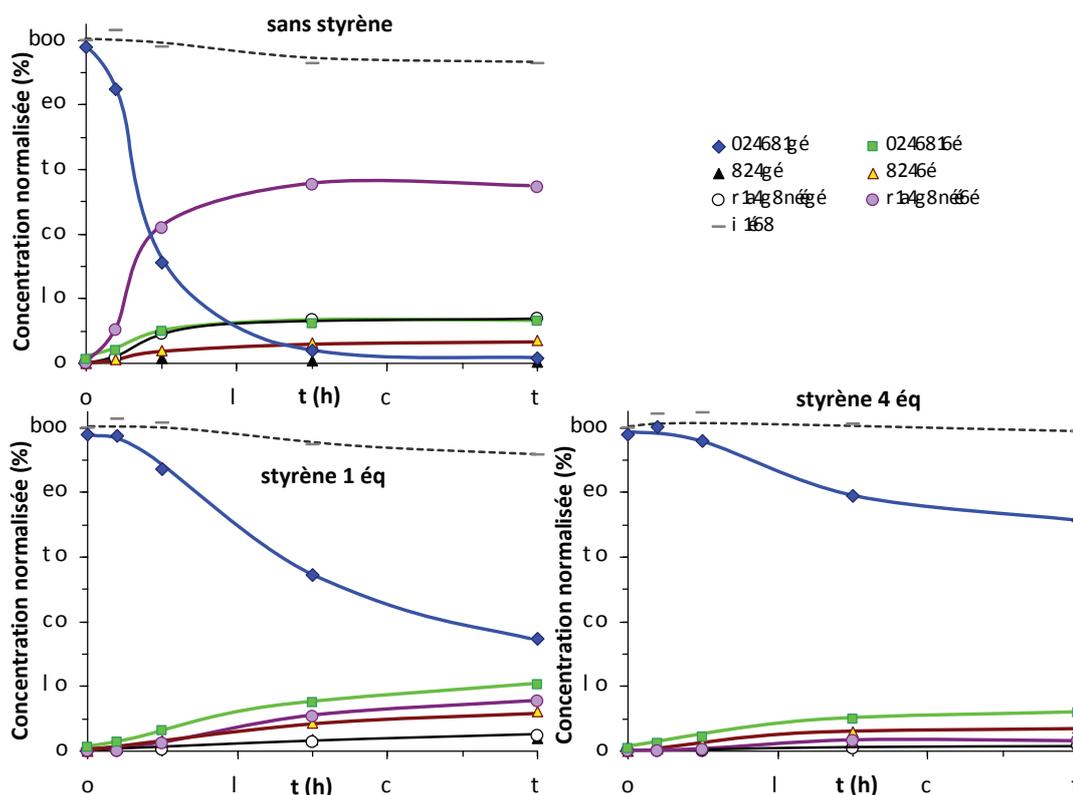


FIGURE 5.28 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène et 0,1 g de 4,8 % Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 35$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>.

Le catalyseur 4,8 % Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> semble nécessiter une période d'activation car on observe une inflexion des courbes en début de réaction (figure 5.28). Le comportement du système suit les mêmes tendances qu'en présence des catalyseurs au cuivre réduit supporté sur support basiques précédemment étudiés (MgO et oxyde de lanthane) : le styrène a un effet poison mais oriente la sélectivité en produits.

En effet, la conversion en 6 h passe de 98 % en l'absence de styrène, à 65 % en présence de 1 équivalent et 27 % en présence de 4 équivalents de styrène. Sans styrène, le géraniol est majoritairement isomérisé en citronellal : 59 % de sélectivité en citronellal et 18 % de sélectivité en citral à 96 % de conversion (3 h), alors qu'en présence de 1 éq de styrène le citral devient le produit prépondérant avec 50 % de sélectivité (24 % de sélectivité en citronellal) à 65 % de conversion (6 h).

Le bilan est correct dans tous les cas ( $< 10\%$  de perte en 6 h).

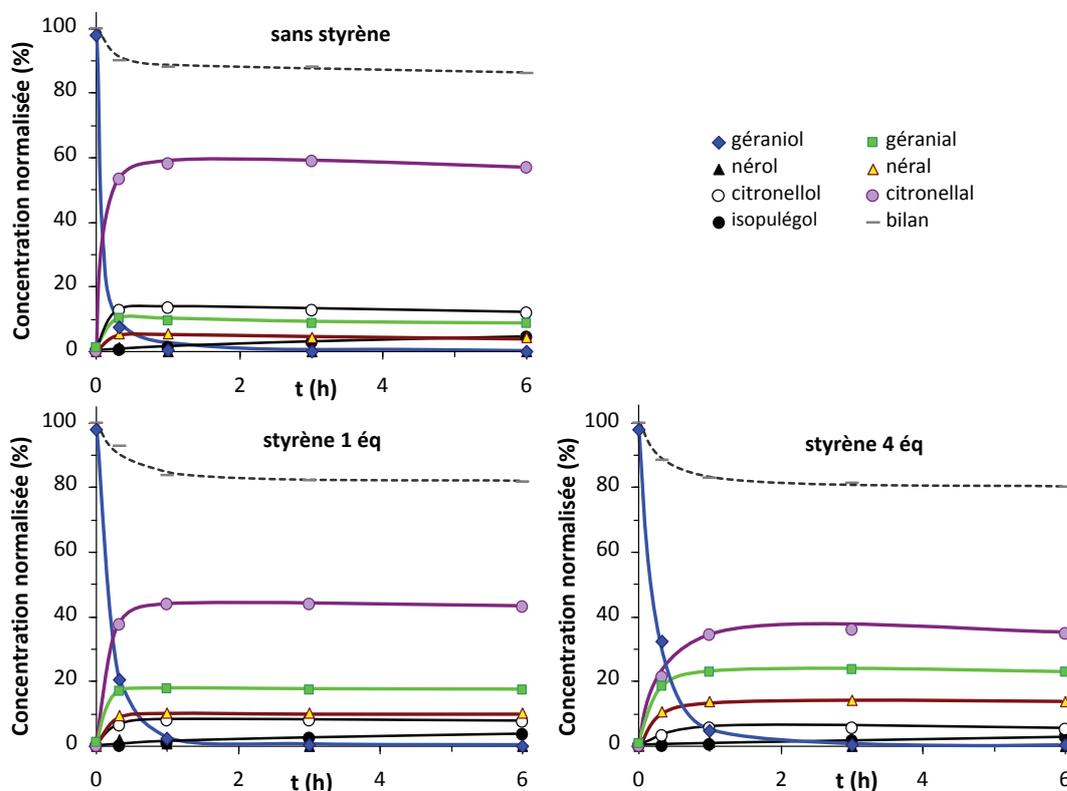


FIGURE 5.29 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) dans le mésitylène (25 mL) en présence de 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène et 0,1 g de 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C, N<sub>2</sub>.

La figure 5.29 montre les résultats concernant la déshydrogénation du géraniol en présence de 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>.

Ce catalyseur est très performant pour la conversion (90 % de conversion du géraniol en 0,3 h en l'absence de styrène) et semble ne subir qu'une faible désactivation par le styrène. En effet, la conversion du géraniol en 0,3 h est 80 % et 70 % en présence de 1 éq et 4 éq de styrène. Sans styrène, le géraniol est majoritairement isomérisé en citronellal (60 % de sélectivité à 100 % de conversion). Par contre, les sélectivités ne sont que faiblement modifiées par l'ajout de styrène : la sélectivité en citronellal reste supérieure ou égale à celle du citral. En présence de 4 équivalents de styrène, 37-38 % de sélectivités en citronellal et citral sont obtenus à 95 % de conversion, et il y a toujours 5-10 % de géraniol hydrogéné en citronellol, montrant que le styrène ne joue que faiblement son rôle d'accepteur d'H. Le manque au bilan est de 10-20 % entre 1 h et 6 h de réaction. Des traces d'isopulégol sont observées, car le support contient probablement une phase proche d'une alumine (dont les sites acides catalysent la cyclisation du citronellal en isopulégol).

En présence de ce catalyseur, il peut être intéressant d'optimiser les conditions en l'absence d'accepteur d'hydrogène pour réaliser l'isomérisation du géraniol en citronellal ou d'autres alcools allyliques en aldéhydes/cétones saturés. En effet, de tous les catalyseurs évalués dans cette étude il offre les meilleurs rendements en citronellal en un temps de réaction court (60 % après 1 h).

Le faible empoisonnement de ce catalyseur par le styrène laisse la possibilité de travailler soit avec une quantité plus importante de styrène, soit en présence d'un autre accepteur d'hydrogène qui a plus d'affinités avec la surface du solide, dans le but de favoriser la déshydrogénation (du géraniol en citral).

### 5.5.2.1 Évaluation de différentes hydrotalcites

Le tableau 5.8 résume l'influence de l'origine de l'hydrotalcite Mg-Al ainsi que les résultats obtenus en substituant Al par La, lors de la déshydrogénation du géraniol en présence de 0 ; 1 ou 4 équivalents de styrène (conditions standard). Les solides initiaux ont tous un rapport molaire Mg/Al ou Mg/La = 3 et la quantité de catalyseur utilisée est la même dans chaque cas (0,1 g).

TABLEAU 5.8 – Transformation du géraniol en présence de styrène (ou non) et de catalyseurs au Cu réduit supporté sur différentes hydrotalcites.

	Catalyseur	$n_{\text{styrène}}$ (éq)	t (h)	Conv. (%)	Sélectivités (%)		
					citronellal	citral	citronellol
1	1,4 % Cu/HT <sub>Sigma</sub>	0-4	6	0	-	-	-
2		0	6	84	28	31	24
3	2,5 % Cu/AHT <sub>Sigma</sub>	1	6	64	15	35	20
4		4	6	66	16	36	17
5		0	3	96	59	18	15
6	4,8 % Cu/HT <sub>Mg-Al</sub>	1	6	65	24	50	7
7		4	6	27	12	67	6
8		0	0,3	93	59	16	14
9	8,4 % Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	1	0,3	79	49	33	8
10		4	0,3	67	32	43	5
11		0	3	99,5	57	27	14
12	7,0 % Cu/HT <sub>Mg-La</sub>	1	6	97	34	52	4
13		4	6	82	29	58	3
14		0	6	93	61	26	17
15	9,1 % Cu/AHT <sub>Mg-La-520</sub>	1	6	79	38	50	4
16		4	6	63	31	61	2
17	9,7 % Cu/AHT <sub>Mg-La-700</sub>	0-4	6	0	-	-	-

Conditions : géraniol (0,1 mol/L), mésitylène (25 mL), styrène (0 ; 1 ou 4 éq), catalyseur (0,1 g), 150°C, N<sub>2</sub>.

Le solide 1,4 % Cu/HT<sub>Sigma</sub> est inactif dans les conditions expérimentales de l'étude (tableau 5.8 entrée 1), probablement à cause de la faible charge métallique (1,4 %) et de la surface spécifique faible (10 m<sup>2</sup>/g). Par contre après calcination à 520 °C puis réduction, ce solide devenu 2,5 % Cu/AHT<sub>Sigma</sub> permet 64–84 % de conversion du géraniol (tableau 5.8 entrées 2-4). L'étape de calcination a dû augmenter le nombre de sites et faciliter leur accessibilité car la surface spécifique passe de 10 m<sup>2</sup>/g à 210 m<sup>2</sup>/g. Ce catalyseur 2,5 % Cu/AHT<sub>Sigma</sub> nécessite cependant une période d'activation (pas de géraniol consommé en 1 h). L'effet du styrène est

faible sur la conversion et il n'a pas d'influence sur la distribution des produits. Le manque au bilan est limité à moins de 20 % en 6 h.

Les résultats en présence de catalyseurs préparés à partir d'une hydrotalcite synthétisée au laboratoire, 4,8 % Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> (figure 5.28) et 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (5.29), sont rappelés tableau 5.8 entrées 5-10.

Une hydrotalcite de Mg et La a été synthétisée d'après le même protocole que l'hydrotalcite de Mg et Al, nommée HT<sub>Mg-La</sub>. Après imprégnation par une solution d'acétate de Cu puis réduction sous H<sub>2</sub> à 180 °C, le solide 7,0 % Cu/HT<sub>Mg-La</sub> est obtenu. La calcination à 520 °C sous air du solide imprégné, suivie d'une réduction sous H<sub>2</sub> à 250 °C permet d'obtenir 9,1 % Cu/AHT<sub>Mg-La-520</sub> (Cu sur oxyde de Mg et La carbonaté).

Les résultats pour les solides 7,0 % Cu/HT<sub>Mg-La</sub> et 9,1 % Cu/AHT<sub>Mg-La-520</sub> (tableau 5.8 entrées 11-16) sont comparés à ceux obtenus en présence de 4,8 % Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> et 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (tableau 5.8 entrées 5-10).

Le catalyseur Cu/HT<sub>Mg-La</sub> est moins empoisonné par le styrène que le catalyseur Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> : conversions du géraniol presque totales en absence de styrène (tableau 5.8 entrées 5 et 11), 97 % de conversion contre 65 % en 6 h en présence de 1 éq de styrène (tableau 5.8 entrées 12 et 6), 82 % de conversion contre 27 % en 6 h en présence de 4 éq de styrène (tableau 5.8 entrées 13 et 7). Les sélectivités en produits sont du même ordre de grandeur en présence de 7,0 % Cu/HT<sub>Mg-La</sub> qu'en présence de 4,8 % Cu/HT<sub>Mg-Al</sub>.

Le catalyseur 9,1 % Cu/AHT<sub>Mg-La-520</sub> est moins performant que 8,4 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> en présence ou non de styrène. Les mêmes conversions sont obtenues en 6 h au lieu de 0,3 h (tableau 5.8 entrées 14-16 par rapport aux entrées 8-10). Il est possible que cette différence d'activité soit due au fait que 9,1 % Cu/AHT<sub>Mg-La-520</sub> contient des carbonates. Il n'y a pas de manque au bilan en présence de Cu/AHT<sub>Mg-La-520</sub> alors qu'un manque au bilan d'environ 15-20 % est observé en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>, et la sélectivité en citral est plus importante en présence de styrène (1 ou 4 éq).

Le rapport géranial/néral est plus important en présence de Cu/HT<sub>Mg-La</sub> et Cu/AHT<sub>Mg-La-520</sub> qu'en présence de Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> et Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> : il est de  $\approx 85/15$  contre  $65/35$ . Rappelons qu'en présence de Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le rapport géranial/néral était  $\approx 95/5$ . Il semble y avoir un lien entre la nature des éléments présents dans le support (notamment aluminium ou lanthane), et le fait que la formation de néral à partir du géranol est faible.

Une calcination sous Ar à 700 °C (suivie d'une réduction sous H<sub>2</sub> à 300 °C) donne un catalyseur 9,7 % Cu/AHT<sub>Mg-La-700</sub> (solide non carbonaté), qui est totalement inactif pour la déshydrogénation du géranol (tableau 5.8 entrée 17). Pour rappel, les performances des catalyseurs Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dont une étape de la synthèse comprenait un traitement à 700 °C dépendaient de la méthode de préparation.

Le catalyseur le plus intéressant du point de vue de la conversion, de la sélectivité en géranial et de l'empoisonnement par l'accepteur d'H est donc Cu/HT<sub>Mg-La</sub>.

## 5.6 Étude de la lixiviation du cuivre

La concentration en Cu dans le milieu réactionnel final a été mesurée ponctuellement afin d'estimer la lixiviation du métal supporté (tableau 5.9).

TABLEAU 5.9 – Mesures de la lixiviation de catalyseurs au Cu supporté lors du transfert d'H géraniol/styrène.

%métal	Catalyseur	$n_{\text{géraniol}}/$ $n_{\text{Cu}}$	$n_{\text{styrène}}/$ $n_{\text{géraniol}}$	$C_{\text{Cu}}$ (mg/L)	%Cu lixivié
8,0	Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1	< 1	< 0,3
8,4	Cu/MgO	21	1	< 1	< 0,3
7,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	0	< 1	< 0,3
7,8	Cu/La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> imp La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	1	< 1	< 0,3
2,5	Cu/AHT <sub>Sigma</sub>	113	1	< 1	< 1,7

Conditions des essais catalytiques : géraniol 0,1 mol/L, styrène 0 ; 1 ou 4 éq, 0,1 g de catalyseur, mésitylène 25 mL, 150 °C, N<sub>2</sub>.

Aucun de ces catalyseurs ne présente de lixiviation (les concentrations sont inférieures à la limite de détection de l'appareil), ce qui montre la bonne tenue de la phase métallique supportée dans les conditions réactionnelles. La période d'induction en début de réaction en présence des catalyseurs 7,8 % Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> imp La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou 2,5 % Cu/AHT<sub>Sigma</sub> n'est donc pas due à un passage progressif du cuivre en phase liquide qui conduirait à une catalyse homogène.

## 5.7 Discussion

En phase liquide à 150 °C, la déshydrogénation du géraniol nécessite la présence de Cu préalablement réduit. En effet, la présence seule des supports étudiés ne permet aucune conversion du géraniol 6 h, de même que la présence des solides imprégnés et/ou calcinés mais non réduits.

Eadon et Shiekh ont étudié l'isomérisation d'alcools allyliques sur le cuivre en phase gaz et ont introduit l'idée que le composé carbonyle  $\alpha,\beta$ -insaturé était un intermédiaire. L'isomérisation des alcools allyliques passe en fait par des réactions de transfert d'hydrogène (voir annexe C).

Nous nous sommes inspiré de cette idée pour proposer un schéma réactionnel concernant l'isomérisation du géraniol en citronellal, impliquant la formation de faibles quantités de citral et de citronellol que nous avons régulièrement observée même en l'absence d'accepteur d'H (figure 5.30). Ceci permet notamment d'expliquer la période d'induction en début de réaction en présence de certains solides : les différents Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/HT, ainsi que le catalyseur Cu/AHT<sub>Sigma</sub>. En début de réaction, de faibles quantités de citral sont générées par la dismutation, lente, du géraniol en citral et citronellol (figure 5.30 réaction 1). Puis la formation de citronellal a lieu par une réaction de transfert d'hydrogène au cours de laquelle le géraniol est déshydrogéné pendant que le citral est hydrogéné (figure 5.30 réaction 2).

En présence de styrène comme accepteur d'hydrogène, les réactions décrites figure 5.30 sont plus ou moins limitées en fonction du catalyseur employé, et la réaction majoritaire est le transfert

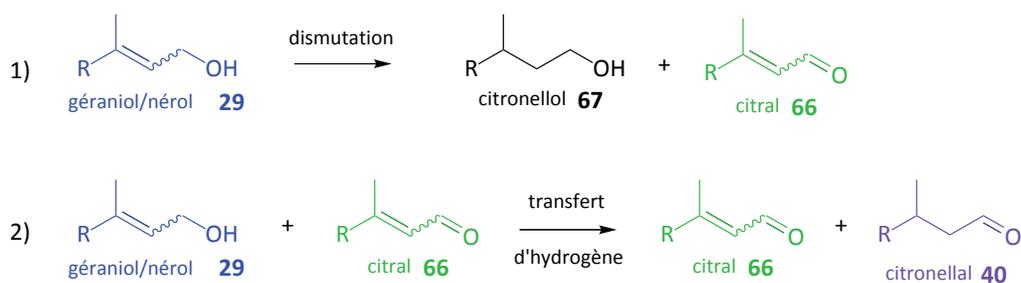


FIGURE 5.30 – Schéma proposé pour l'isomérisation du géraniol en citronellal en présence de Cu/support basique.

d'hydrogène géraniol/styrène (figure 5.31).

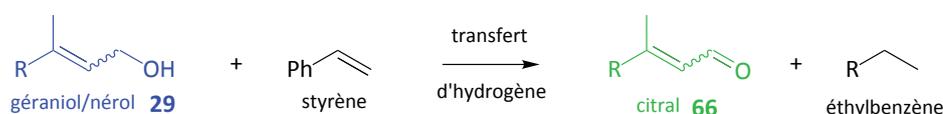


FIGURE 5.31 – Transfert d'hydrogène géraniol/styrène ou nérol/styrène.

Du point de vue du mécanisme, l'adsorption du géraniol doit se faire par la fonction alcool, soit sur un site basique du support [86], soit sur une particule de Cu [130]. Nous considérons que l'adsorption s'effectue préférentiellement sur les sites basiques lorsque le support en possède (figure 5.32 étape 1). Ensuite, la déshydrogénation du géraniol a lieu sur le support par dissociation en un alcoolate et un atome d'hydrogène adsorbés, puis l'alcoolate est transféré sur une particule de Cu où a lieu l'extraction de l'atome d'hydrogène en  $\alpha$  (figure 5.32 étape 2). Le géraniol formé désorbe ensuite de la surface du catalyseur. Enfin, les atomes d'H adsorbés sur le support diffusent jusqu'à une particule de Cu pour réaliser une étape d'hydrogénation ultérieure (figure 5.32 étape 3).

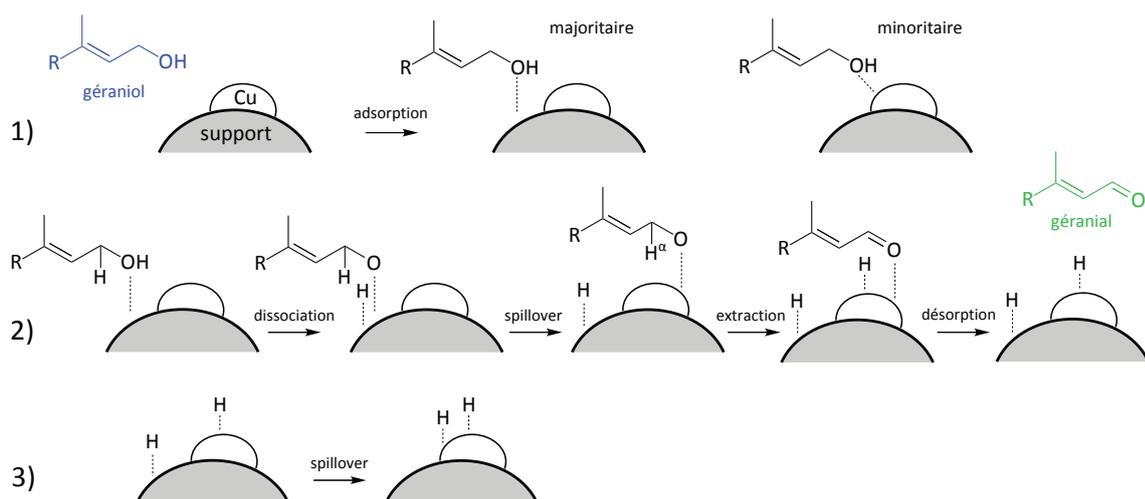


FIGURE 5.32 – Mécanisme proposé pour la déshydrogénation du géraniol en géraniol sur les catalyseurs Cu/supports basiques.

L'hydrogénation du styrène s'effectue à la surface du Cu par les atomes d'hydrogène issus de la déshydrogénation du géraniol (figure 5.33). Nous supposons que le géraniol est hydrogéné en

citronellol selon le même mécanisme (le géraniol s'adsorbe alors sur le Cu par sa double liaison C=C).

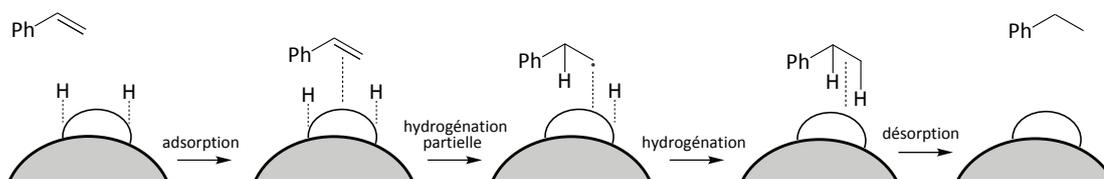


FIGURE 5.33 – Mécanisme proposé pour l'hydrogénation du styrène sur Cu.

Nous supposons que l'isomérisation cis/trans géraniol/néral a lieu sur les particules métalliques par hydrogénation partielle de la double liaison C=C (figure 5.34 étape 4). Cette étape est réversible et explique également la formation de géraniol à partir de néral. La formation du citronellal provient de l'hydrogénation complète de la double liaison C=C du citral (figure 5.34 étape 5).

Tous les solides Cu/supports basiques étudiés permettent la formation de citronellal en l'absence d'accepteur d'H (styrène). Par contre le rapport géraniol/néral formés dépend de la nature des solides. Les catalyseurs Cu/MgO, Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> et Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> permettent d'obtenir un rapport géraniol/néral  $\approx 2/1$  alors que les solides Cu/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Cu/HT<sub>Mg-La</sub> permettent d'obtenir un rapport géraniol/néral proche de 9/1. Pour ces derniers, on peut considérer que l'étape 4 (figure 5.34) est très lente devant l'étape 5, c'est à dire que le géraniol qui s'adsorbe par sa double liaison C=C est préférentiellement hydrogéné, alors que pour les autres solides l'étape 4 est rapide devant l'étape 5, permettant au géraniol de s'isomériser en néral avant d'être hydrogéné en citronellal.

On note que le nérol n'a toujours été que très peu formé à partir du géraniol. Ceci montre que lorsque géraniol s'adsorbe par sa double liaison C=C, il est totalement hydrogéné en citronellol plutôt qu'isomérisé en nérol.

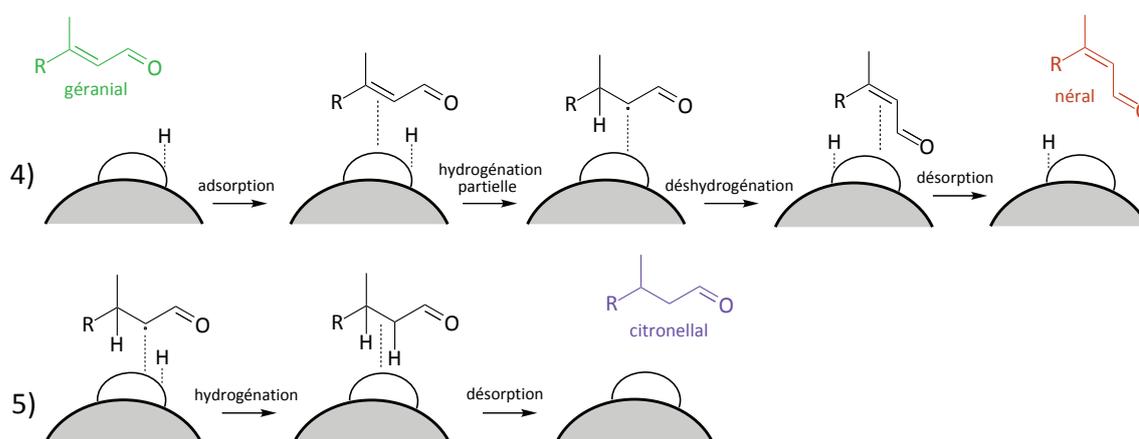


FIGURE 5.34 – Mécanisme proposé pour l'isomérisation du géraniol en citral ou hydrogénation en citronellal sur Cu.

Les différences de performances pour la conversion entre les différents catalyseurs supportés sont attribuées à la surface spécifique des solides et au nombre de sites basiques de surface (voir

annexe E). Les différences de sélectivités entre produit de déshydrogénation (citréal) et produit d'isomérisation (citronellal) concernant les catalyseurs Cu/support basique en présence de styrène pourraient être liées à la compétition d'adsorption entre le substrat et l'accepteur d'H qui doit dépendre de la nature du support.

## 5.8 Conclusion

Le tableau 5.10 résume les différents effets observés en fonction de différents supports évalués pour la déshydrogénation du géraniol en présence de styrène comme accepteur d'H.

TABLEAU 5.10 – Comparaison des catalyseurs au Cu sur différents supports lors du transfert d'H géraniol/styrène.

Catalyseur	Composition du support	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Résultats pour la déshydrogénation du géraniol
Cu/MgO	MgO	$\approx 140$	Performant pour la conversion, Manque au bilan 25 %
Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\approx 250$	Performant pour la conversion, cyclisation des produits (aldéhydes terpéniques)
Cu/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\approx 20$	Réactions lentes mais sélectives en géraniol
Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	6MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\approx 220$	Très performant pour la conversion, sélectivité pour l'isomérisation en citronellal
Cu/AHT <sub>Mg-La-700</sub>	6MgO.La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30–50 <sup>a</sup>	Inactif
Cu/HT	Hydrotalcite	$\approx 90$	Moyennement performants pour la conversion, sélectivité en produit de déshydrogénation (citréal)

Conditions des essais catalytiques : géraniol 0,1 mol/L, styrène 0; 1 ou 4 éq, 0,1 g de catalyseur, mésitylène 25 mL, 150 °C, N<sub>2</sub>.

<sup>a</sup> Non mesuré. Valeur décrite dans la bibliographie pour un solide préparé de façon similaire [131].

Malgré ses bonnes performances pour la conversion, le catalyseur 8,0 % Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est à écarter à cause des sites acides fort du support qui catalysent des réactions de cyclisation. Les autres solides étudiés ne contiennent pas de sites acides forts et ne catalysent donc pas ces réactions de cyclisation (voir mesure des sites acides par TPD-NH<sub>3</sub> en annexe E).

Concernant les catalyseurs au cuivre réduit supporté sur des solides basiques, plusieurs tendances se dégagent. Pour les catalyseurs très performants du point de vue conversion comme Cu/MgO ou Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>, l'empoisonnement par le styrène est faible. Dans le cas du MgO, la présence de styrène oriente la sélectivité soit vers le produit de déshydrogénation (citréal), soit vers le produit d'isomérisation (citronellal), mais il n'a pas été obtenu de sélectivité totale en l'un ou l'autre des produits. En présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>, l'isomérisation du géraniol en citronellal est très rapide et prépondérante et l'effet du styrène sur les sélectivités est faible. Les bilans matière sont par contre incomplets en présence de Cu/MgO ou Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>. En présence des catalyseurs moins performants du point de vue conversion, c'est à dire le cuivre supporté sur oxyde de lanthane (carbonaté ou non) ou sur hydrotalcite en absence de styrène, l'isomérisation



peuvent subir des réactions de cyclisation (par exemple en isopulégol). Dans le cas particulier du catalyseur Cu/C, la désoxygénation du géraniol conduit à la formation d'hydrocarbures.

Les catalyseurs doivent posséder une grande surface spécifique pour obtenir des conversions élevées en un temps raisonnable. Nous pensons que ceci est lié notamment au nombre de sites basiques accessibles aux réactifs.

Une mesure plus précise de la quantité et de la force des sites basiques, ainsi qu'une mesure de la dispersion de la phase métallique auraient permis de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu. Des essais de mesure de la dispersion du Cu par chimisorption de  $N_2O$  ont été réalisés mais sans succès (appareillage trop peu sensible).

## Chapitre 6

# Transformations de différents alcools en présence de catalyseurs au cuivre supporté

### 6.1 Introduction

La transformation d'alcools en conditions anaérobies a été approfondie en présence de catalyseurs au cuivre supporté qui s'étaient montrés performants pour la transformation du géraniol.

L'association de Cu/MgO et de styrène comme accepteur d'hydrogène, initialement développée par Shi et al [91] pour la déshydrogénation du 1-octanol, a été appliquée à la déshydrogénation de différents alcools aliphatiques bi-fonctionnels pour évaluer la compatibilité d'une autre fonction présente au sein de la molécule avec ce système de déshydrogénation anaérobie.

Les catalyseurs du type Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> qui se sont montrés très performants pour l'isomérisation du géraniol en citronellal, ont été testés pour l'isomérisation d'autres alcools allyliques en aldéhydes/cétones saturés pour évaluer la généralité de ce système. Enfin, la déshydrogénation d'alcools allyliques cibles pour *Activation* a été réalisée, en particulier en présence d'un accepteur d'hydrogène dont la structure ne peut pas être dévoilée.

### 6.2 Déshydrogénation d'alcools bi-fonctionnels par transfert d'H en présence de Cu/MgO

Un criblage du transfert d'H alcools aliphatiques/alcène en présence de 8,4 % Cu/MgO a été mené dans différents réacteurs (autoclaves de 15 ou 25 mL, ballons de 50 mL), à partir d'alcools aliphatiques substitués ou non, en présence de styrène ou de décène comme accepteur d'H.

Le transfert d'H 1-octanol/styrène a été réalisé dans les mêmes conditions que Shi et al : 2 mmol d'1-octanol (0,25 mol/L), 8 mmol de styrène (1 mol/L) dans 8 mL de mésitylène en présence de 200 mg de catalyseur 8,4 % Cu/MgO ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} = 7$ ) sous argon dans un autoclave de 25 mL [91]. La conversion en 3 h est inférieure à celle décrite par les auteurs (18 % contre 58 %).

Une différence de dispersion du Cu des catalyseurs pourrait être la cause de la faible performance observée. En ballons, la conversion atteint 35 % en 24 h ce qui est mieux qu'en autoclave de 25 mL mais reste inférieur aux données de la bibliographie [91], et le rendement en aldéhyde est de 28 % en 24 h.

La déshydrogénation d'alcools aliphatiques fonctionnalisés ou non avec un groupement Cl ou une amine a été évaluée en présence de différents accepteurs d'hydrogène et du même catalyseur 8,4 % Cu/MgO, dans des réacteurs de 15 mL (SPR16), sous gaz inerte à 150 °C (tableau 6.1).

TABLEAU 6.1 – Transfert d'H alcools aliphatiques fonctionnalisés/alcène en présence de 8,4 % Cu/MgO.

Alcool	accepteur d'H	solvant	Conv (%)	Rdt aldéhyde (%)
	styrène		19-22	13-15
1-octanol	1-décène	mésitylène	2-4	2-3
	5-décène		5-6	3-3
5-chloro-1-pentanol			30	1
8-chloro-1-octanol	styrène	mésitylène	4	1
2-diméthylaminoéthanol	styrène	cyclohexane	43-48	-

Conditions : alcool et accepteur d'H 0,1 mol/L, 8,4 % Cu/MgO ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{Cu}} \approx 20$ ), 150 °C,  $t = 24$  h, 10 bar d'He,  $\approx 6$  mL de solvant (réacteurs SPR16). Le rendement en aldéhyde est calculé en prenant un coefficient de réponse de l'aldéhyde en CPG égal au coefficient de réponse de l'alcool. Les essais ont été doublés (deux valeurs données pour la conversion et le rendement, sauf lorsqu'un réacteur a été arrêté par l'ordinateur de contrôle à cause d'un problème d'étanchéité).

Le transfert d'H 1-octanol/styrène donne des résultats inférieurs à ceux observés en ballon ( $\approx 20$  % de conversion contre 35 % en 24 h), mais du même ordre de grandeur qu'en réacteur de 25 mL. Ceci peut être dû à une agitation moins efficace ou à un effet d'échelle (faibles quantités introduites). Le décène dont la double liaison C=C est terminale (1-décène) ou au sein de la chaîne carbonée (5-décène) joue moins le rôle accepteur d'H que le styrène dans ces conditions (2-6 % contre  $\approx 20$  % de conversion de l'alcool en 24 h). A partir de 1-décène, des traces de décane sont formées, et une isomérisation en 2-décène se produit ( $\approx 20$  % en 24 h).

Lors de la déshydrogénation du 5-chloro-1-pentanol en présence de styrène, la conversion est de 30 % en 24 h mais la sélectivité en aldéhyde chloré est très faible, et un produit inconnu est majoritairement formé, qui n'avait pas été obtenu en conditions aérobies. On n'observe pas de produits de cyclisation. Le 8-chloro-1-octanol présente une réactivité plus faible (4 % de conversion en 24 h). Il est possible que le catalyseur soit empoisonné par certains composés (substrat ou produits formés), comme c'est le cas du platine en oxydation aérobie car la conversion du 1-octanol atteint 20 % en 24 h contre 4 % de conversion du 8-chloro-1-octanol.

Concernant le transfert d'H entre 2-diméthylaminoéthanol et styrène, une conversion du substrat de  $\approx 45$  % est observée en 24 h ainsi que la formation d'éthylbenzène (il y a donc eu transfert d'H), mais pas d'autre produit. Il y a vraisemblablement un problème analytique pour mesurer les produits formés à partir de ce substrat.

La déshydrogénation d'alcools aliphatiques simples ou portant une autre fonction donne de meilleurs résultats lors de l'oxydation aérobie en présence de Pt qu'en présence de Cu en déshy-

drogénation anaérobie : pour le 1-octanol, 80 % de conversion à 90 °C sous 10 bar d'air en présence de 2,5 % Pt/C ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 100$ ) contre 20 % de conversion à 150 °C sous He en présence d'un équivalent de styrène et de 8,4 % Cu/MgO ( $n_{\text{substrat}}/n_{\text{métal}} = 20$ ).

### 6.3 Isomérisation d'alcools allyliques sur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>

L'isomérisation d'alcools allyliques primaires ou secondaires **30** en aldéhyde/cétone **32** est étudiée en présence de catalyseurs Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (figure 6.1, voie A).

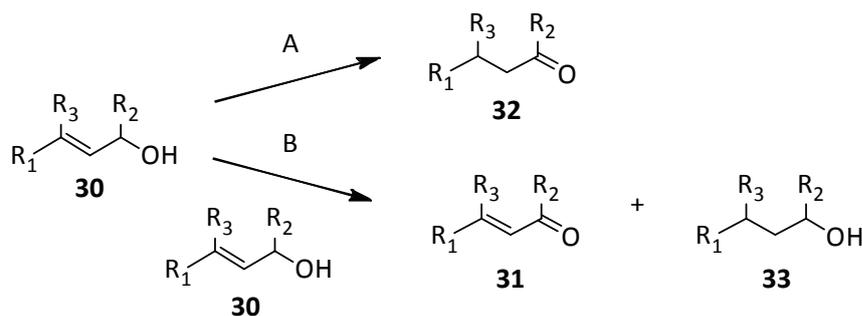


FIGURE 6.1 – Isomérisation d'alcool allylique **30** en aldéhyde/cétone saturé **32** (voie A), ou dismutation par déshydrogénation en aldéhyde/cétone α,β-insaturé **31** et hydrogénation en alcool saturé **33** (voie B, transfert d'H entre deux molécules d'alcool allylique **30**).

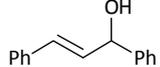
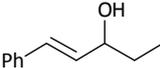
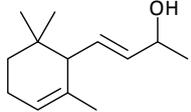
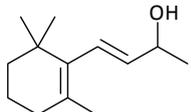
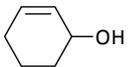
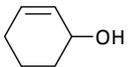
La réaction non désirée généralement observée est le transfert d'H entre deux molécules d'alcool allylique **30** (dismutation, figure 6.1, voie B) qui forme les composés **31** par déshydrogénation et **33** par hydrogénation. La quantité de **31** formé est souvent légèrement supérieure à la quantité de **33**, c'est à dire que le système génère plus d'hydrogène qu'il n'en consomme. Ceci peut être expliqué par une quantité d'hydrogène qui reste adsorbée à la surface du catalyseur, ou par le dégagement d'hydrogène gazeux. Le composé **31** est considéré comme un intermédiaire de l'isomérisation (voir chapitre n° 5). Il est donc nécessairement formé, ce qui empêche d'avoir un rendement total en **32**.

#### 6.3.1 Alcools allyliques secondaires

L'isomérisation de différents alcools allyliques secondaires a été réalisée à 110 °C en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> dans le toluène, ce système catalytique étant le plus performant pour l'isomérisation du géranol en citronellal (tableau 6.2). Certains résultats de la bibliographie sont également présentés pour comparaison. Il s'agit d'un système à base de perruthénate de tétrapropylammonium développé par Markó et al. [64], et d'un catalyseur Pd/C utilisé en combinaison avec la triéthylamine par Coquerel et al. [101].

La conversion est totale en 0,3-1 h et la sélectivité en composé carbonylé saturé **32** est ≈ 90 % à partir de trans-1,3-diphényl-2-propèn-1-ol (entrée 1), d'alcool α-vinylbenzylique (entrée 2), de α-ionol (entrée 3) ou de β-ionol (entrée 4). La formation de **31** est ≈ 1-5 %. La formation de **33** n'a pas pu être quantifiée pour certains essais mais elle doit être du même ordre de grandeur que la quantité de **31**.

TABLEAU 6.2 – Conversions de différents alcools allyliques secondaires et sélectivités en produits principaux.

Entrée	Substrat	t (h)	Conv. (%)	Sélectivités (%)		
				<b>32</b>	<b>31</b>	<b>33</b>
1		0,33	99	88	1	-
1a		-	100	71	-	-
2		0,33	100	90	1	-
2a		-	100	90	-	-
2b		3	97	91	1	5
3		1	99	92	6	n. d.
4		1	99	88	4	n. d.
5		6	99	58	12	9
5a		-	100	89	-	-

Conditions :

alcool 2,5 mmol (0,1 mol/L), Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (0,1 g, 5 mol.% Cu), toluène 25 mL, 110 °C, N<sub>2</sub>.

**a** alcool 1,6 mmol, catalyseur TPAP (0,096 mmol, 6 mol.% Ru), 2-undécanol 1,6 mmol, fluorobenzène 20 mL (reflux = 85 °C), Ar, Ref [64].

**b** alcool 1,2 mmol, 10 % Pd/C (64 mg, 5 mol.% Pd), NEt<sub>3</sub> 0,12 mmol, toluène 1,5 mL, 150 °C, Ar, Ref [101].

Le 2-cyclohexèn-1-ol (entrée 5) est totalement converti en 6 h et la sélectivité en **32** est plus faible que pour les autres alcools ( $\approx 60\%$ ) à cause du transfert d'hydrogène important entre deux molécules de réactif qui entraîne la formation de **31** et de **33** (Sélectivité **31**+**33**  $\approx 20\%$ ).

Markó et al. [64] utilisent le TPAP (perruthénate de tétrapropylamonium) pour l'isomérisation d'alcools allyliques à 85 °C dans le fluorobenzène en présence de 2-undécanol comme additif. Les auteurs ne précisent pas les temps de réaction mais calculent la sélectivité par isolation du produit à conversion totale. Les trois exemples présentés dans le tableau montrent qu'en fonction du substrat leur système est légèrement moins sélectif que le nôtre (entrée 1a par rapport à l'entrée 1), équivalent (entrée 2a par rapport à l'entrée 2), ou meilleur (entrée 5a par rapport à l'entrée 5).

Coquerel et al. [101] utilisent un catalyseur 10 % Pd/C en présence de triéthylamine pour l'isomérisation d'alcools allyliques dans le toluène à 150 °C. Ce système est équivalent au système Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> du point de vue de la sélectivité ( $\approx 90\%$  à conversion totale, entrée 2b par rapport à l'entrée 2) mais est plus lent (3 h au lieu de 20 min).

Pour l'isomérisation d'alcools secondaires, il semble plus intéressant d'utiliser un catalyseur solide Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> qu'un système à base de métaux nobles (TPAP, Pd/C) plus coûteux et

nécessitant l'ajout d'additifs (2-undécanol, triéthylamine).

### 6.3.2 Alcools allyliques primaires

L'isomérisation de différents alcools allyliques et homoallyliques primaires a été réalisée dans les mêmes conditions à 110 °C en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> dans le toluène (tableau 6.3). Certains résultats de la bibliographie [64, 101] sont également présentés pour comparaison.

TABLEAU 6.3 – Conversions de différents alcools allyliques et homoallyliques primaires et sélectivités en produits principaux.

Entrée	Substrat	t (h)	Conv. (%)	Sélectivités (%)		
				<b>32</b>	<b>31</b>	<b>33</b>
1		6	99	69	19	17
1a		-	100	52	-	-
1b		72	0	-	-	-
2		2,5	98	48	25	13
2a		-	100	48	-	-
3		6	99	13	45	39
4		6	99	73	9	8
5		6	99	66	10	8
5a		-	100	41	-	-
6		6(24)	26(41)	58 (61)	14 (23)	13 (13)

Conditions :

alcool 2,5 mmol (0,1 mol/L), Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (0,1 g, 5 mol.% Cu), toluène 25 mL, 110 °C, N<sub>2</sub>.

**a** alcool 1,6 mmol, catalyseur TPAP (0,096 mmol, 6 mol.% Ru), 2-undécanol 1,6 mmol, fluorobenzène 20 mL (reflux = 85 °C), Ar, Ref [64].

**b** alcool 1,2 mmol, 10 % Pd/C (64 mg, 5 mol.% Pd), NEt<sub>3</sub> 1,2 mmol, toluène 1,5 mL, 160 °C, Ar, Ref [101].

L'isomérisation du géraniol en citronellal (**32**) est présentée entrée 1 : la conversion est presque totale en 6 h et la sélectivité en **32** est  $\approx 70$  %. La sélectivité en citral (**31**) et citronellol (**33**) formés par transfert d'H entre 2 molécules de géraniol est de 17-19 %. La réaction est plus rapide à partir d'alcool cinnamique (entrée 2) avec une conversion quasi-totale en 2,5 h, mais la sélectivité en **32** est plus faible ( $\approx 50$  %). La dismutation de l'alcool cinnamique par transfert d'hydrogène forme le cinnamaldéhyde (**31**) avec 25 % de sélectivité le 3-phényl-1-propanol (**33**) avec 13 % de sélectivité. Un autre composé est formé en faible quantité, qui doit être un hydrocarbure formé par hydrogénolyse du substrat.

La conversion de l'alcool périllique (entrée 3) est presque totale en 6 h mais la formation du produit **32** est de seulement 13 %. Les deux produits principaux sont les produits de déshydrogénation (**31**) (45 % de sélectivité) et d'hydrogénation (**33**) (39 % de sélectivité), issus du transfert d'H entre deux molécules d'alcool périllique.

L'isomérisation des alcools linéaires allyliques (trans-2-octèn-1-ol entrée 4 et trans-2-heptèn-1-ol entrée 5) permet d'obtenir une conversion totale en 6 h avec une sélectivité en produit d'isomérisation (**32**) de  $\approx 70$  %. Le transfert d'H intermoléculaire donne un total de  $\approx 20$  % de produits d'hydrogénation (**31**) et de déshydrogénation (**33**).

La réaction à partir du cis-3-octèn-1-ol (alcool homoallylique, entrée 6) est plus lente : 26 % de conversion en 6 h (41 % en 24 h) avec une sélectivité constante en octanal (**32**) d'environ 60 %. Les deux autres produits détectés sont le trans-2-octénal (**31**) (produit de déshydrogénation dont la double liaison C=C a été déplacée, 14 % de sélectivité) et le 1-octanol (**33**) (produit d'hydrogénation, 13 % de sélectivité).

Les sélectivités rapportées par Markó et al. [64] en présence de complexe de Ru sont soit équivalentes (entrée 2a par rapport à l'entrée 2), soit inférieures (1a par rapport à l'entrée 1 et entrée 5a par rapport aux entrées 4-5) à celles obtenues en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> pour l'isomérisation d'alcools allyliques primaires.

Le système de Coquerel et al. [101] est inactif pour l'alcool allylique primaire évalué (entrée 1b par rapport à l'entrée 1).

### 6.3.3 Conclusions

L'isomérisation d'alcools allyliques primaires et secondaires a été menée en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> qui est un système catalytique compétitif avec ceux décrits dans la bibliographie.

Cette approche est un succès pour les alcools allyliques secondaires qui sont totalement convertis avec des sélectivités/rendements en cétones saturées d'environ 90 %. Par contre à partir des alcools allyliques primaires les performances sont dépendantes de la structure du substrat : par exemple le géraniol ou le 2-octèn-1-ol sont isomérisés avec des sélectivités de 70 % alors que l'alcool périllique ne permet d'obtenir que moins de 15 % de sélectivité en aldéhyde saturé.

## 6.4 Transfert d'hydrogène alcools/accepteur-X

En présence de Cu supporté, le styrène est un accepteur d'hydrogène qui permet d'orienter la sélectivité vers le produit de déshydrogénation du géraniol (citral) mais l'isomérisation du géraniol en citronellal est toujours observée. Le styrène a également tendance à ralentir la réaction (vraisemblablement par compétition d'adsorption entre styrène et géraniol). Un autre accepteur d'H que nous appellerons accepteur-X pour des raisons de confidentialité a été évalué et a donné des résultats intéressants du point de vue de la sélectivité en produit de déshydrogénation et du faible empoisonnement des catalyseurs.

### 6.4.1 Optimisation des conditions pour la déshydrogénation du géraniol

La stabilité de l'accepteur-X a d'abord été vérifiée dans les conditions réactionnelles : il n'est pas transformé lorsqu'il est placé en présence de catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> pendant 6 h à 110 °C sous N<sub>2</sub> dans le toluène. Lors des essais de transfert d'H géraniol/accepteur-X, on observe que sa conversion au cours du temps correspond à celle du géraniol, démontrant qu'il agit bien en tant

qu'accepteur d'H lors de la déshydrogénation de l'alcool. Contrairement à ce qui était observé en présence de styrène, c'est le catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> qui donne les meilleurs résultats pour la transformation du géraniol en citral, les autres catalyseurs étudiés ne permettant que de très faibles conversions.

TABLEAU 6.4 – Transfert d'H géraniol/accepteur-X en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>

Entrée	Catalyseur	C <sub>géraniol</sub> (mol/L)	m <sub>cata.</sub> (g)	Conv. (%)	Sélectivités (%)		
					citral	citronellal	citronellol
1		0,1	0,1	92	97	3	0
2	19 % Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	0,5	0,1	12	99	1	0
3		0,5	0,5	70	99	1	0
4	11 % Cu/AHT <sub>Mg-Al</sub>	0,5	0,5	63	100	0	0
5	*	0,5	0,5	71	99	1	0
6	**	0,5	0,5	73	99	1	0
7	12,2 % Cu/AHT <sub>Clariant 1</sub>	0,1	0,1	0	-	-	-
8	10,4 % Cu/AHT <sub>Clariant 2</sub>	0,1	0,1	13	97	3	0

Conditions : accepteur-X 1 éq, catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>, toluène 25 mL, 110 °C, N<sub>2</sub>, 6 h.  
Recyclage du catalyseur : \* test n°2, \*\* test n°3.

Le tableau 6.4 montre les essais catalytiques réalisés pour le transfert d'H géraniol/accepteur-X en présence de différents lots de catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> à 110 °C pendant 6 h en utilisant 1 équivalent d'accepteur-X. Nous avons fait varier la concentration en géraniol et la masse de catalyseur, puis nous avons évalué le recyclage du catalyseur.

Le transfert d'H géraniol/accepteur-X (0,1 mol/L) en présence de 0,1 g catalyseur 19 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> est présenté entrée 1. La conversion du géraniol est 92 % en 6 h avec formation quasi-exclusive de citral (97 % de sélectivité). C'est un résultat très intéressant qui montre qu'en présence de l'accepteur d'hydrogène adéquat la déshydrogénation d'alcools allyliques peut être très sélective avec une absence d'isomérisation (ici, géraniol en citronellal).

Les essais jusqu'à présent ont été effectués à une concentration de 0,1 mol/L de réactif. Des essais à plus forte concentration (0,5 mol/L) ont été évalués en utilisant deux lots de catalyseur (contenant 19 % ou 11 % de Cu).

À quantité de catalyseur 19 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> inchangée (0,1 g, entrée 2), comme attendu la conversion est plus faible : seulement 12 % en 6 h. À rapport réactif/catalyseur inchangé par rapport à l'entrée 1 (0,5 g de catalyseur, entrée 3), la conversion est 70 % en 6 h, ce qui est légèrement inférieur à ce qui était observé en milieu plus dilué (92 %, entrée 1). De manière intéressante, la sélectivité en citral est élevée (99 %) ce qui signifie qu'un milieu plus concentré ne favorise pas l'isomérisation en citronellal.

Le catalyseur 11 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> a été évalué pour le transfert d'hydrogène géraniol/accepteur-X (0,5 mol/L, 0,5 g de catalyseur). La conversion est légèrement inférieure par rapport à l'essai en présence de catalyseur 19 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (entrée 4 par rapport à entrée 3 : 63 % de conversion en 6 h contre 70 %), ce qui est expliqué par une charge de Cu plus faible. La sélectivité en citral reste très élevée.

Après réaction, le catalyseur récupéré<sup>1</sup> a été lavé avec du toluène, séché puis calciné sous air à 520 °C et réduit sous H<sub>2</sub> à 250 °C (mêmes traitements thermiques que lors de la synthèse du catalyseur frais). Ce solide a été évalué pour une nouvelle réaction de transfert d'H géraniol accepteur-X (entrée 5) : la conversion est légèrement supérieure en présence de ce catalyseur usé par rapport à l'essai en présence du catalyseur frais (71 % de conversion en 6 h au lieu de 63 %).

La conversion du géraniol en 6 h reste identique après un deuxième recyclage (73 % de conversion en 6 h, entrée 6). La sélectivité en citral reste totale au cours des recyclages.

Le catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> peut être recyclé et réutilisé sur 3 essais consécutifs sans perte de performances, ce qui est encourageant pour une éventuelle transposition en réacteur continu.

La perspective de travailler en réacteur continu implique l'utilisation de catalyseurs solides dont la taille des grains est de l'ordre du millimètre, afin d'éviter les problèmes de perte de charge qui se posent avec une poudre plus fine. Une hydrotalcite commerciale (Clariant) sous forme d'extrudés de 0,5 mm de section et 5 mm de longueur moyenne a été évaluée comme support pour la synthèse de catalyseurs Cu/AHT. Le support est broyé avant usage pour évaluer ses performances dans nos conditions (réacteurs discontinus).

Le catalyseur Cu/AHT<sub>Clariant 1</sub> synthétisé à partir de l'hydrotalcite commerciale Clariant est inactif pour le transfert d'H géraniol/accepteur-X (entrée 7). Par contre, le catalyseur synthétisé à partir de l'hydrotalcite commerciale Clariant pré-calcinée avant imprégnation Cu/AHT<sub>Clariant 2</sub> permet d'obtenir 13 % de conversion en 6 h (entrée 8). Ces mauvais résultats doivent être dus à une mauvaise dispersion de la phase métallique puisque ces solides ont une surface spécifique qui ne dépasse pas 10 m<sup>2</sup>/g, même après traitements thermiques. De plus, la structure du support initial déterminée par DRX n'est pas celle d'une hydrotalcite pure, mais est un mélange de Mg<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>12</sub>CO<sub>3</sub>.xH<sub>2</sub>O (hydrotalcite) et de K<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O. La présence de potassium dans ce solide doit être due à la méthode de préparation du solide par le fabricant, mais nous n'avons pas plus d'informations à ce sujet. Ce solide n'est en fait pas vraiment une hydrotalcite ce qui explique la différence de performances avec les supports que nous avons synthétisés.

Les résultats très encourageants pour la déshydrogénation du géraniol en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> nous a permis d'envisager la déshydrogénation d'autres alcools allyliques.

#### 6.4.2 Déshydrogénation d'alcools d'intérêt : alcool-A et alcool-B

Deux alcools allyliques dont la structure ne peut être dévoilée et que nous nommeront alcool-A (alcool primaire) et alcool-B (alcool secondaire) ont été évalués pour la réaction de déshydrogénation en présence de l'accepteur-X et de catalyseur 11 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>. Il s'agit d'alcools polyfonctionnels sensibles.

Le catalyseur 11 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> a été appliqué à la déshydrogénation de l'Alcool-A (tableau 6.5, entrées 1-2) et de l'alcool-B (entrée 3).

La déshydrogénation de l'alcool-A en **31** effectuée en milieu dilué (tableau 6.5, entrée 1) ou plus concentré (tableau 6.5, entrée 2) permet d'obtenir 80-90 % de conversion en 6 h avec des

---

1. Trois essais identiques ont été réalisés en parallèle (entrée 4) pour compenser les pertes de solide, pour pouvoir lancer deux essais en présence de catalyseur recyclé. Après ces 2 essais (entrée 5), le catalyseur récupéré est recyclé de nouveau et permet de lancer un nouvel essai (entrée 6).

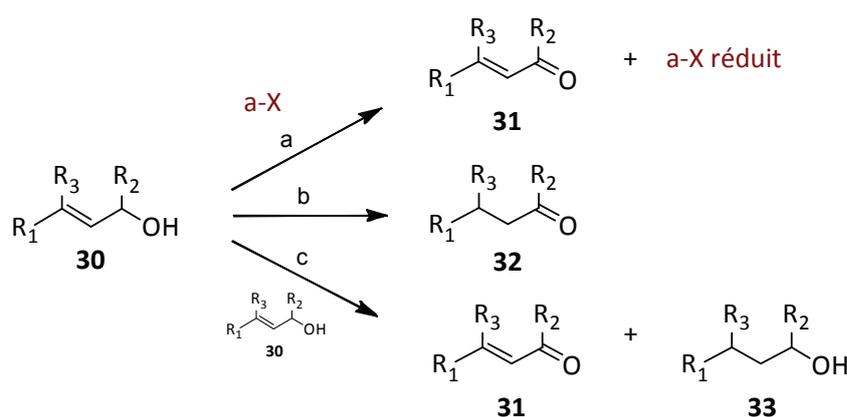


FIGURE 6.2 – Déshydrogénation de l'alcool-A ou de l'alcool-B (**30**) en **31** en présence d'accepteur d'hydrogène a-X (voie a). Les réactions non désirées sont l'isomérisation en **32** (voie b), ou l'hydrogénation en **33** (voie c, transfert d'H entre deux molécules **30**).

sélectivités en **31** de 68-83 %. Les meilleurs résultats sont obtenus en milieu plus concentré. Par contre la conversion de l'accepteur-X n'est que de 25-45 % (le produit formé est bien l'a-X réduit), signifiant qu'une partie de l'alcool-A a été déshydrogénée par transfert d'hydrogène, et qu'une autre partie a pu être déshydrogénée par exemple avec libération d'H<sub>2</sub> (la structure de l'alcool-A laisse penser que sa déshydrogénation est un processus favorisé).

TABLEAU 6.5 – Transfert d'H alcools/accepteur-X en présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>

	Substrat	C <sub>alcool</sub> (mol/L)	m <sub>cata.</sub> (g)	Conv. (%)	Sélectivités (%)		
					31	32	33
1	Alcool-A	0,1	0,1	80	68	-	-
2		0,5	0,5	90	83	-	-
3	Alcool-B	0,1	0,1	60	33	66	0

Conditions : accepteur-X 1 éq, catalyseur 11 % Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub>, toluène 25 mL, 110 °C, N<sub>2</sub>, 6 h.

Concernant l'alcool-B, sa déshydrogénation a été évaluée en milieu dilué car la quantité de substrat était insuffisante pour réaliser un essai en milieu concentré (entrée 3). La conversion de l'alcool-B est de 60 % en 6 h mais l'accepteur-X n'est pas consommé. La sélectivité en **31** est de seulement 33 %, et le produit majoritaire est le produit d'isomérisation **32**.

La combinaison Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> – accepteur-X (1 éq) se montre efficace pour la déshydrogénation de l'alcool-A mais atteint ses limites pour alcool secondaire comme l'alcool-B.

## 6.5 Conclusions

La déshydrogénation d'alcools fonctionnalisés en présence de Cu/MgO et de styrène comme accepteur d'hydrogène ne donne pas de résultats satisfaisants : il est possible que le catalyseur

soit empoisonné par les réactifs ou les produits.

Le catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> est compétitif par rapport aux résultats décrits dans la bibliographie, pour l'isomérisation d'alcools allyliques secondaires et primaires. Cependant pour ces derniers, la sélectivité en aldéhyde saturé est dépendante de la structure du substrat.

La combinaison catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> – accepteur-X s'est montrée très sélective pour la déshydrogénation d'alcools allyliques primaires (géraniol, alcool-A) dans le toluène à température modérée (110 °C). Le catalyseur peut être recyclé sans perte de performances, mais ce système ne semble pas adapté à certains alcools allyliques secondaires (alcool-B).

L'accepteur-X montre une capacité remarquable à accepter les atomes d'hydrogène issus de la déshydrogénation de l'alcool, sans avoir besoin de l'utiliser en excès, puisque les fonctions réductibles du substrat ne sont pas touchées (à partir du géraniol, pas d'isomérisation en citronellal ou d'hydrogénation en citronellol). L'utilisation de ce composé comme accepteur d'hydrogène lors de la déshydrogénation sélective d'alcools comportant des fonctions réductibles est à notre connaissance une approche nouvelle. Cette méthodologie est peu coûteuse, ne nécessite pas d'additif (acide ou base), et l'isolation du produit s'effectue sans difficulté. De plus, la forme réduite de l'accepteur-X ou de ses dérivés est valorisable.

# Conclusion générale et perspectives

Le but de cette thèse était d'étudier les potentialités de catalyseurs métalliques supportés pour effectuer des réactions de déshydrogénation aérobie ou anaérobie d'alcools en composés carbonyles correspondants, qui soient propres, efficaces, faciles à mettre en oeuvre.

Les travaux peuvent être divisés en deux axes de recherches :

- l'oxydation aérobie d'alcools portant une autre fonction sur des catalyseurs à base de platine, pour évaluer la compatibilité chimique dans des conditions réactionnelles prédéfinies, et l'oxydation aérobie en conditions douces de molécules modèles.

- le transfert d'hydrogène entre un alcool et une molécule insaturée utilisée comme accepteur d'hydrogène à la place de l'oxygène, permettant de s'affranchir de l'utilisation d'un oxydant, l'idéal étant de pouvoir valoriser l'accepteur réduit.

En ce qui concerne l'oxydation aérobie d'alcools fonctionnalisés en présence de Pt/C, la présence de groupes amine ou chloré a été examinée. Concernant les alcools aminés, le manque de moyens analytiques adaptés à l'analyse des produits nous a encouragé à étudier d'autres substrats. L'oxydation aérobie en phase liquide à  $T < 100$  °C, d'alcools aliphatiques chlorés en aldéhydes ou acides carboxyliques chlorés en présence de catalyseurs Pt/C a été étudiée sur deux substrats : le 5-chloro-1-pentanol et le 8-chloro-1-octanol. Ces deux molécules semblent désactiver le catalyseur par rapport aux substrats non chlorés correspondants. L'oxydation du 5-chloro-1-pentanol est non sélective quelles que soient les conditions, car les réactions parallèles de cyclisation sont favorisées pour ce substrat. L'oxydation du 8-chloro-1-octanol permet d'obtenir sélectivement l'acide correspondant. L'oxydation en conditions douces de molécules modèles a concerné l'oxydation aérobie du géraniol en géraniol. Les conditions les plus douces sont 40 °C sous 10 bar d'air dans un solvant non toxique (t-BuOH en mélange avec 50 % d'eau) en présence de catalyseur Pt/C. Les perspectives dans le domaine de l'oxydation aérobie sont de poursuivre les études évaluant la compatibilité d'autres fonctions avec les systèmes existants, par exemple les groupements thioéther, tosyloxy et nitro.

Pour la deuxième voie en conditions anaérobies, le transfert d'hydrogène alcool/accepteur a été évalué en présence de différents métaux nobles, alcools, et oléfines accepteurs d'hydrogène. Des résultats intéressants ont été obtenus lors de la déshydrogénation du 1-phényléthanol en acétophénone en présence de 1-alcène et de catalyseurs à base de Pd. L'alcène peut alors être hydrogéné en alcane sur un catalyseur Pd/C, ou simplement être isomérisé en 2-alcène en présence de Pd-Bi/C. Par contre, la réactivité des alcools primaires (allylique ou benzylique) en conditions de transfert d'H sur les métaux nobles est faible.

La déshydrogénation d'alcools allyliques en l'absence d'accepteur (formation d' $H_2$ ) a été étudiée en présence de catalyseurs Ag/hydrotalcite sur la base de travaux décrits par ailleurs : déshydrogénation de l'alcool cinnamique en cinnamaldéhyde en l'absence d'accepteur d'H [82]. Les essais réalisés ne permettent pas de reproduire les résultats de la bibliographie concernant l'alcool cinnamique. L'application au géraniol n'a pas permis d'obtenir des rendements en citral supérieurs à 15 % quels que soient les paramètres expérimentaux (T, concentration, rapport réactif/catalyseur). Cette approche n'a donc pas été poursuivie.

Des catalyseurs au cuivre supporté sur des oxydes basiques ont donné des résultats plus encourageants pour le transfert d'hydrogène entre le géraniol et le styrène. Un catalyseur Cu/MgO permet d'obtenir, à partir du géraniol, soit le produit de déshydrogénation de la fonction alcool (citral), soit le produit d'isomérisation de la fonction alcool allylique en aldéhyde  $\alpha,\beta$ -saturé (citronellal), en fonction de la quantité de styrène introduite, mais les sélectivités ne dépassent pas 50 % notamment à cause d'un manque au bilan (env. 20 %) et de la formation du produit d'hydrogénation de la C=C allylique (citronellol). Bien que les performances de ces catalyseurs pour la conversion soient plus faibles que celles de Cu/MgO, les utilisations de Cu/oxyde de lanthane et Cu/hydrotalcite permettent d'avoir des bilans molaires corrects et une sélectivité en citral > 50 % en présence de styrène (4 éq par rapport au géraniol). Les catalyseurs Cu supportés sur charbon et alumine permettent d'obtenir rapidement une conversion totale mais pas de sélectivité en produits d'intérêt.

En présence de Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> (hydrotalcite modifiée) et en l'absence d'accepteur, le géraniol est sélectivement isomérisé en citronellal (60 % à conversion totale à 150 °C). Ce résultat très intéressant nous a poussé à étudier l'isomérisation de différents alcools allyliques primaires et secondaires en présence de ce catalyseur. Les alcools allyliques secondaires sont isomérisés en cétones  $\alpha,\beta$ -saturées avec des rendements de l'ordre de 90 % à 110 °C. Par contre à partir des alcools allyliques primaires la sélectivité en produit d'isomérisation dépend de la nature du substrat.

Le catalyseur Cu/AHT<sub>Mg-Al</sub> s'est montré très efficace pour la déshydrogénation du géraniol en géraniol à 110 °C en présence d'un accepteur d'hydrogène confidentiel. La combinaison de ce catalyseur avec cet accepteur d'H permet d'obtenir des sélectivités presque totales en produit de déshydrogénation sans former le produit d'isomérisation de la fonction alcool allylique (citronellal). Le catalyseur peut être recyclé, ce qui est un aspect encourageant en cas de l'éventuel développement d'un procédé en continu. Dans ce cas la préparation du catalyseur devra être adaptée au procédé : utilisation d'un support avec une taille de grains de l'ordre du millimètre. La synthèse du catalyseur pourrait également être simplifiée, par exemple en synthétisant la phase active en même temps que la synthèse du support au lieu de synthétiser le support dans un premier temps puis de réaliser un échange cationique (imprégnation). La proportion des différents métaux dans le solide (variation des rapports Mg/Al et Cu/Mg) qui doit influencer les propriétés du solide (surface spécifique, propriétés basiques, taille des particules de Cu) est également une étude qui mérite d'être menée.

L'application de ce dernier système à des alcools allyliques d'intérêt (également confidentiels) a permis d'obtenir de bons résultats (alcool-A), montrant toutefois une sensibilité du système

vis-à-vis de la structure du réactif (alcool-B). L'accepteur d'hydrogène est quant à lui valorisable après son hydrogénation. La méthode développée dans ce projet pourrait servir à réduire ce type de molécules en présence d'un alcool sacrificiel.

Les futures études devraient se focaliser sur l'utilisation de catalyseurs de forte surface spécifique à base de cuivre réduit supporté sur des oxydes basiques. La méthode des hydrotalcites est particulièrement adaptée pour synthétiser des catalyseurs performants, qu'il conviendrait de caractériser précisément : taille de particules de Cu (chimisorption de  $N_2O$ , TEM), nombre et force de sites acides et basiques (analyses approfondies par TPD de  $CO_2$  et  $NH_3$ ), voire degré d'oxydation des éléments actifs (par analyse XPS, spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X).



# Annexes

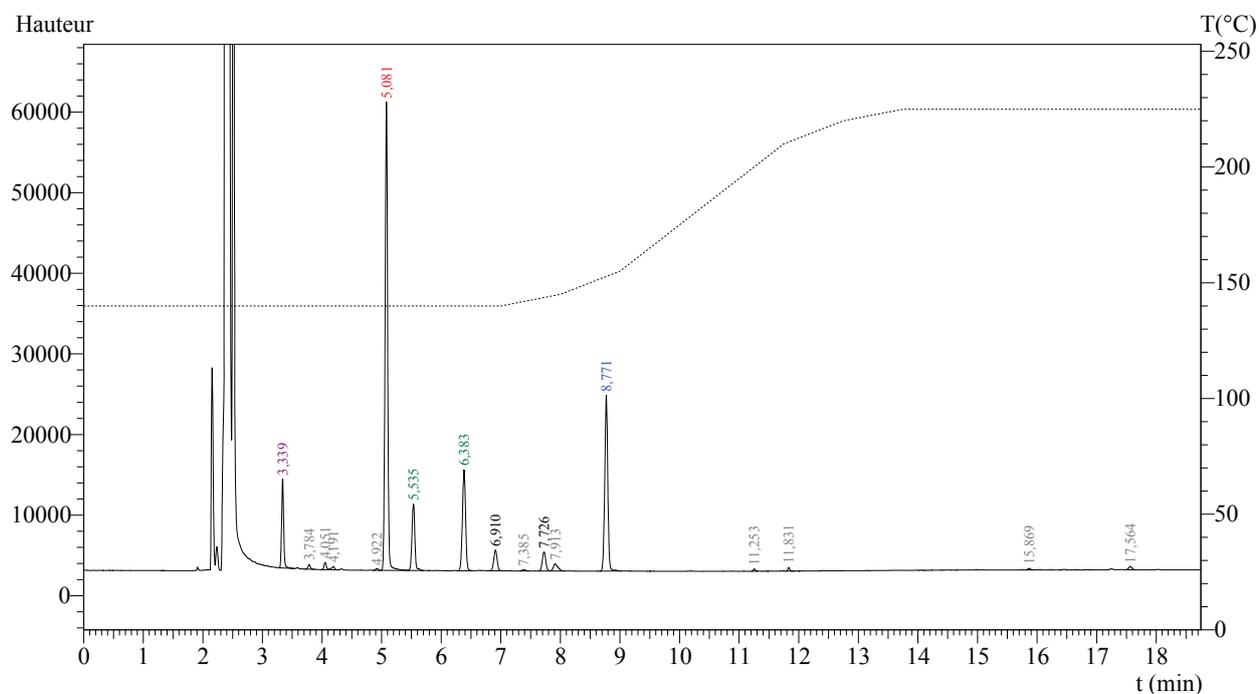


## Annexe A

# Suivi réactionnel en CPG-FID

La figure A.1 présente un chromatogramme typique de l'analyse par CPG du milieu réactionnel lors d'une réaction de déshydrogénation du géraniol. Le programme de montée en température est optimisé pour la séparation rapide (durée du programme  $< 20$  min) des composés de la famille du géraniol. Celui-ci débute par un palier à  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 8 min, puis une montée en température à  $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est réalisée pendant 4,5 min, et enfin un palier de température est effectué pendant 6 min.

Un programme de montée en température plus long (50 min) permet de réaliser le suivi réactionnel des composés accepteur d'H (styrène, ...) et à partir d'autres substrats : le programme débute par un palier à  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  de 5 min, puis une montée en température de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  est réalisée pendant 40 min, et enfin le programme se termine par un palier de température de 5 min.



Pic#	Temps Ret.	Aire	Hauteur	Aire/Hauteur	%Aire	
1	3,339	25951	10980	2,363	6,7259	citronellal
2	3,784	1599	593	2,694	0,4143	
3	4,051	2462	893	2,758	0,6381	
4	4,191	1454	418	3,479	0,3768	
5	4,922	675	228	2,967	0,1750	
6	5,081	173974	57680	3,016	45,0896	acétophénone (étalon)
7	5,535	27996	8181	3,422	7,2558	néral
8	6,383	46420	12523	3,707	12,0308	géraniol
9	6,910	10119	2582	3,919	2,6226	citronellol
10	7,385	582	150	3,885	0,1507	
11	7,726	9503	2345	4,053	2,4630	nérol
12	7,913	4695	877	5,352	1,2168	
13	8,771	76502	21629	3,537	19,8274	géraniol
14	11,253	737	280	2,628	0,1910	
15	11,831	989	454	2,177	0,2564	
16	15,869	577	189	3,047	0,1495	
17	17,564	1607	412	3,899	0,4164	
<b>Total</b>		<b>385842</b>	<b>120414</b>		<b>100,0000</b>	

FIGURE A.1 – Déshydrogénation du géraniol (0,1 mol/L) en présence de 1 éq. de styrène et 0,1 g de catalyseur Cu/HT<sub>Mg-Al</sub> à 150 °C dans 25 mL de mésitylène après 6 h de réaction. 500  $\mu$ L de milieu réactionnel filtré ont été dilués avec 500  $\mu$ L d'une solution d'acétophénone (0,1 mol/L) dans le mésitylène.

## Annexe B

# Réactions d'oxydation aérobie

La figure B.1 présente l'évolution typique des concentrations en géraniol et en géranial en fonction du temps lors de l'oxydation catalytique aérobie du géraniol. Le point 1 représente la solution initiale. Le point 2 correspond à l'état du système après ajout du catalyseur métal/C et purge de la phase gazeuse du réacteur avec de l'argon, sous agitation. Une baisse de la concentration en géraniol est généralement observée entre les points 1 et 2, attribuée à l'adsorption du substrat sur le catalyseur (la concentration en géraniol au point 2 vaut 90-95 % de la concentration initiale). Le milieu est ensuite agité et chauffé sous gaz inerte jusqu'au point 3 (temps de chauffe 1–15 h). La concentration reste constante entre les points 2 et 3, montrant la stabilité du géraniol sous atmosphère inerte, en présence du catalyseur et à la température de la réaction. La réaction débute effectivement au moment de l'introduction de l'air (point 3).

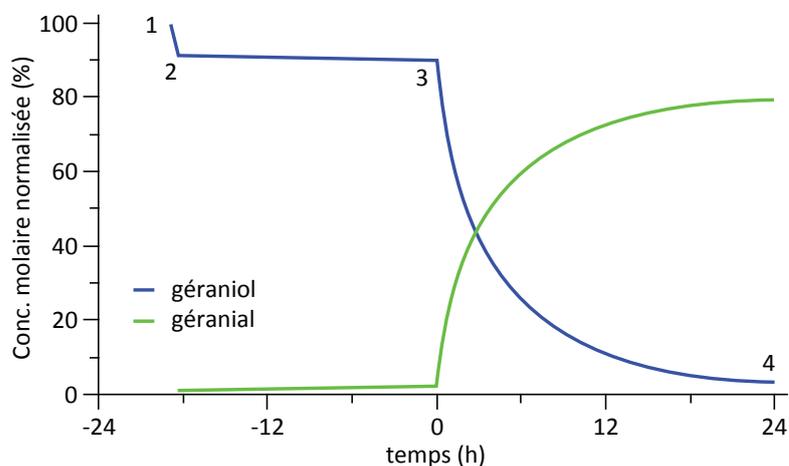


FIGURE B.1 – Évolution typique des concentration en géraniol et en géranial en fonction du temps lors d'expériences d'oxydation aérobie.

De manière générale, les graphes présentés dans ce manuscrit représentent la concentration molaire normalisée du géraniol en fonction du temps de réaction (qui correspond à la portion de courbe entre les points 3 et 4 sur la figure B.1), et la sélectivité des produits en fonction de la conversion du réactif.



## Annexe C

# Mécanisme d'isomérisation d'alcools allyliques en phase gazeuse sur Cu

La présente annexe consiste en la traduction d'une partie de l'article d'Eadon et Shiekh [72] qui est une étude du mécanisme de l'isomérisation d'alcools allyliques sur Cu en phase gazeuse.

Les expériences sont menées comme suit : 20  $\mu\text{L}$  d'alcool sont injectés dans une colonne de 7 m en téflon qui contient le catalyseur, traversée par un flux d'He (15 mL/min), à 150-220 °C. Le temps de séjour est d'environ 60 s, puis les produits sont récupérés par condensation et analysés par CPG.

Les 1-alcèn-3-ols de moins de 11 carbones donnent 75-95 % de rendement en composés carbonylés saturés (isomérisation), 5-25 % de rendement en composés carbonylés  $\alpha,\beta$ -insaturés (déshydrogénation) et des traces de produits de déshydratation. Les produits de déshydrogénation sont favorisés par la température, part une faible concentration et part la substitution de la double liaison (avec des groupements alkyls).

### La réaction est intermoléculaire

La co-injection de 1-butèn-3-ol-3-d (I, figure 21) et 1-penten-3-ol (II, figure 21) produit de grandes quantités de 3-pentanone marquée isotopiquement et de 2-butanone non marquée (molécules encadrées figure C.1).

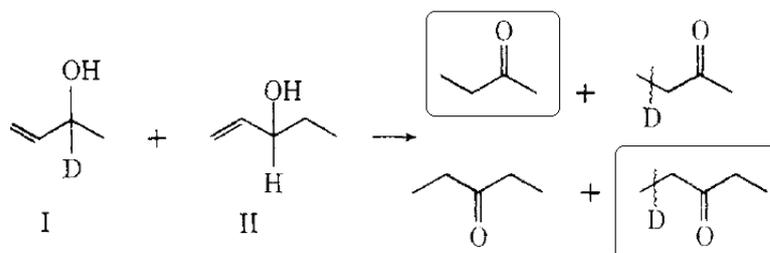


FIGURE C.1 – Echange isotopique lors de l'isomérisation du 1-butèn-3-ol-3-d (I) et du 1-penten-3-ol (II). Source : ref [72]

Des essais complémentaires ont montré que les molécules d'alcool allylique qui n'ont pas réagit

n'ont pas subi d'échange isotopique. Aussi, la 2-butanone-4-d ou la 2-butanone-1,1,1,3,3-d<sub>5</sub> n'ont pas échangé leurs atomes de deutérium avec les atomes d'hydrogène de la 3-pentanone dans les mêmes conditions. Ceci montre que l'échange isotopique observé sur la figure 21 est intrinsèque à la réaction et on peut exclure un mécanisme intramoléculaire.

### Les atomes d'hydrogène de la fonction alcool et en C-3 ne sont pas équivalents pendant le réarrangement

La réaction du 1-butèn-3-ol-3-d (I) produit de la 2-butanone-4-d (III) avec une pureté isotopique de plus de 80 % (figure 22). Pour éviter d'attribuer cette sélectivité à un effet isotopique, la réaction du 1-butèn-3-ol-O-d (IV) a été étudiée (figure C.2) ; le produit isolé est la 2-butanone-3-d (V) avec une pureté isotopique d'environ 80 %.

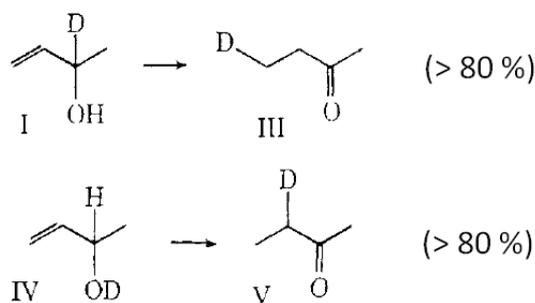


FIGURE C.2 – isomérisation du 1-butèn-3-ol marqué isotopiquement. Les valeurs entre parenthèses montrent la pureté isotopique du produit. Source : ref [72].

Ces observations permettent d'affirmer que l'hydrogène moléculaire (adsorbé ou non) n'est pas un intermédiaire lors de l'isomérisation d'alcools allyliques en composés carbonylés saturés sur le Cu.

### L'étape limitante est la rupture de la liaison C-3 — H

Eadon et Shiekh ont remarqué que le 1-butèn-3-ol-3-d était moins réactif que le 1-butèn-3-ol. Pour quantifier cet effet isotopique, les auteurs ont préparé du 1-propèn-3-ol-3-d (VI, figure C.3) pour étudier son isomérisation en propanal-1-d par déplacement de l'atome d'hydrogène (VII, figure C.3) ou en propanal-3-d par déplacement du deutérium (VIII, figure C.3). Les mesures par RMN montrent que la migration de l'hydrogène prédomine par rapport à celle du deutérium (rapport VII/VIII  $\approx$  4).

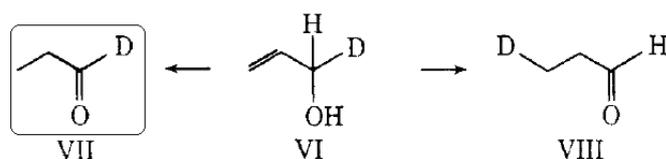


FIGURE C.3 – Effet isotopique sur l'isomérisation du 1-propèn-3-ol-3-d à 180 °C. Source : ref [72].

La présence d'un atome de deutérium sur le carbone C-3 a une influence d'un point de vue cinétique, alors que la deutération de la fonction alcool n'a pas d'effet (la réactivité du 1-butène-3-ol-O-d est la même que celle du 1-butène-3-ol). Les auteurs en concluent que le transfert des atomes d'hydrogène de la fonction hydroxy et du carbone C-3 s'effectue en deux étapes distinctes, et que la rupture de la liaison C-3 — H est l'étape limitante.

### Le composé carbonylé insaturé peut être un intermédiaire

La co-réaction de 1-butène-3-ol et 1-pentène-3-one (molécule IX) produit de la 3-pentanone, de la 2-butanone et de grandes quantités de 1-butène-3-one (figure C.4).

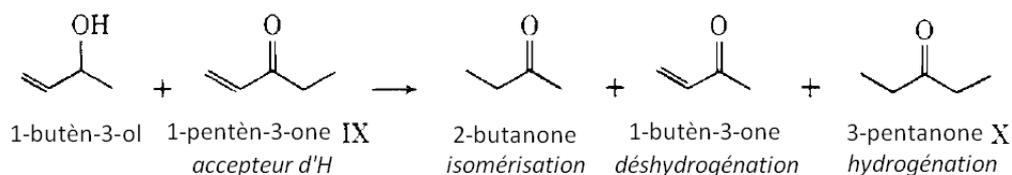


FIGURE C.4 – Isomérisation et déshydrogénation du 1-butène-3-ol en présence de 1-pentène-3-one. Source : ref [72].

Aussi, la réaction du 1-butène-3-ol-3-d (I) en présence de 1-pentène-3-one (IX) produit de la 3-pentanone-1-d (XI) avec une haute pureté isotopique (figure C.5).

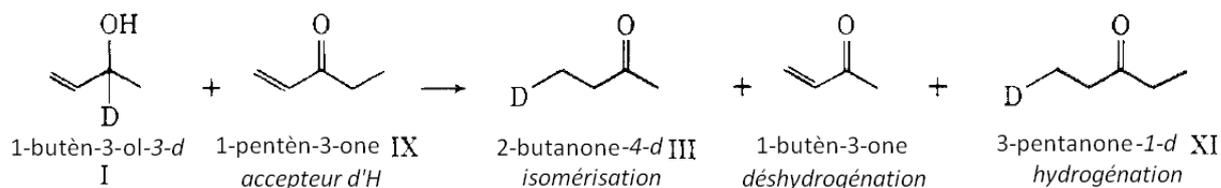


FIGURE C.5 – Isomérisation et déshydrogénation du 1-butène-3-ol-3-d en présence de 1-pentène-3-one. Source : ref [72].

La réaction du 1-butène-3-ol, 1-butène-3-ol-3-d (I) et 1-pentène-3-one (IX) produit de la 2-butanone et de la 3-pentanone avec une pureté isotopique égale (figure C.6).

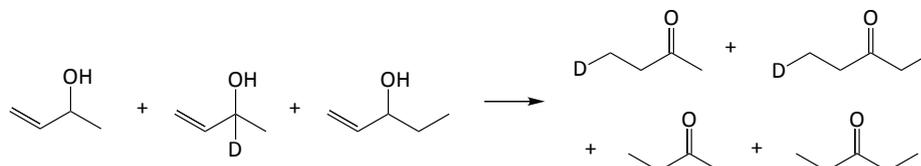


FIGURE C.6 – Réaction du 1-butène-3-ol, 1-butène-3-ol-3-d et 1-pentène-3-one. Source : ref [72].

Puisque Eadon et Shiekh ont démontré que les alcools allyliques qui n'ont pas réagi n'ont pas subi d'échange isotopique, la formation de 3-pentanone et 2-butanone (deutérees ou non) doit être réalisée via un mécanisme avec la même étape limitante, c'est-à-dire qui fait intervenir le composé carbonylé insaturé comme intermédiaire.

La figure C.7 résume le mécanisme proposé par les auteurs. Initialement, la déshydrogénation de l'alcool allylique **45** forme de faibles quantités de composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** (étape

A). Ensuite, l'hydrogène geminal à la fonction alcool du composé **45** est transféré en position terminale de la double liaison C=C d'une molécule de composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** (étape B). Une rapide abstraction de l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle génère une nouvelle molécule de composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** et une molécule de composé carbonylé saturé **47** (produit attendu, étape C). Les étapes B et C sont répétées jusqu'à épuisement de l'alcool allylique **45**. Le composé carbonylé  $\alpha,\beta$ -insaturé **46** est consommé puis régénéré : il joue le rôle de co-catalyseur.

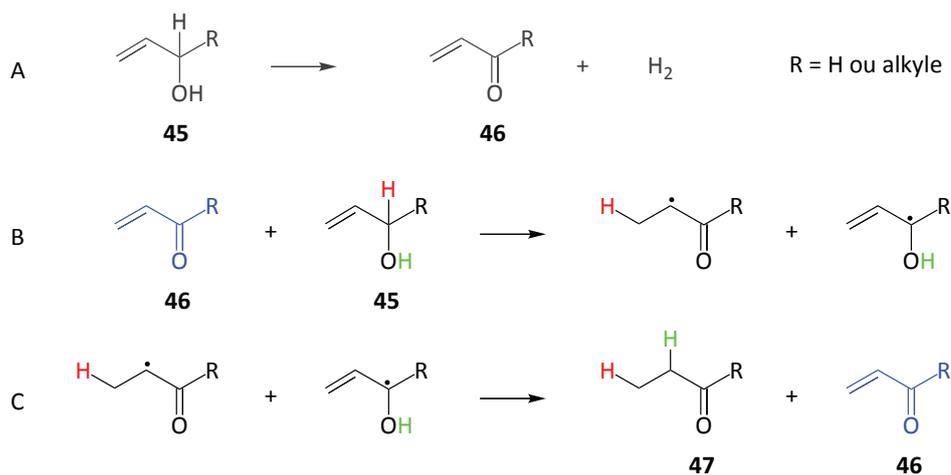


FIGURE C.7 – Mécanisme proposé par Eadon et Shiekh [72] pour l'isomérisation d'un alcool allylique **45** en composé carbonylé saturé **47** sur Cu en phase gazeuse.

## Annexe D

# Synthèses d'authentiques et identifications des produits

### Synthèses d'aldéhydes à l'aide du réactif de Dess-Martin

La figure D.1 montre la synthèse du 5-chloropentanal et du 8-chlorooctanal par oxydation des alcools correspondants à l'aide du réactif de Dess-Martin. Les rendements sont de 55-60 %.

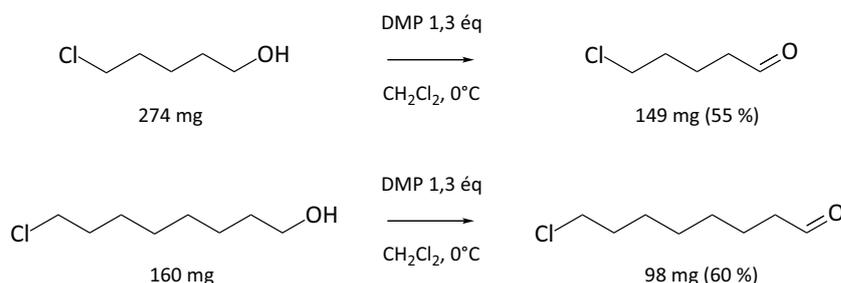


FIGURE D.1 – Oxydation du 5-chloropentanol et du 8-chloro-1-octanol à l'aide du réactif de Dess-Martin.

### Caractérisation des produits par RMN du <sup>1</sup>H

Les aldéhydes synthétisés ont été correctement identifiés en RMN du <sup>1</sup>H après purification sur colonne chromatographique (phase stationnaire : silice ; éluant : cyclohexane/acétate d'éthyle 70/30) puis évaporation du solvant à 40 °C sous pression réduite.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du 5-chloropentanal dans le CDCl<sub>3</sub> est présenté figure D.2. La présence du proton caractéristique de la fonction aldéhyde est bien visible vers 9,8 ppm (proton e). Les protons du groupe CH<sub>2</sub> en α de l'atome de chlore sont fortement déblindés avec un déplacement chimique de 3,5-3,6 ppm (protons a). Les protons du groupe CH<sub>2</sub> en α du groupe carbonyle sont également déblindés avec un déplacement chimique de 2,5 ppm (protons d). Les protons des CH<sub>2</sub> au sein de la chaîne carbonée ont un déplacement chimique de 1,8 ppm (protons b et c). Le spectre montre également la présence de cyclohexane et de traces d'acétate d'éthyle (solvants

utilisés lors de la purification).

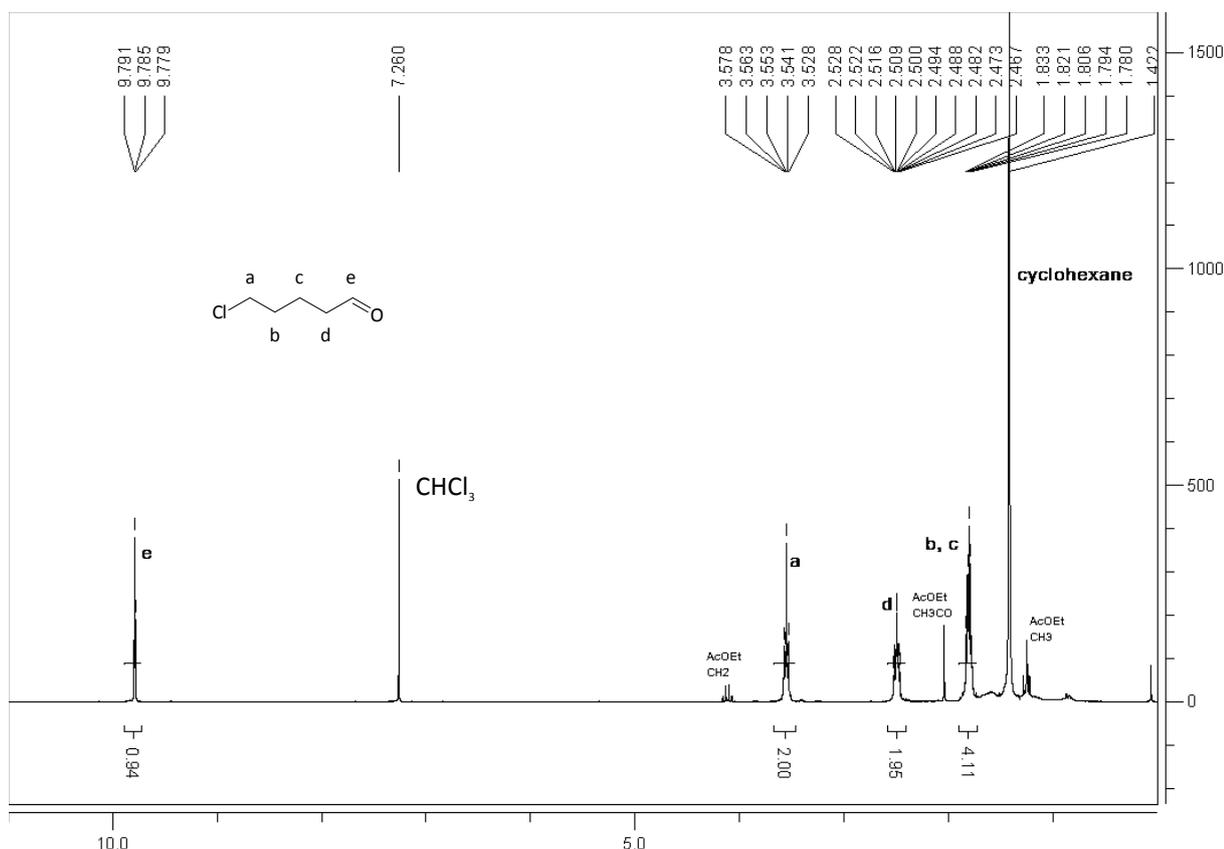


FIGURE D.2 – Analyse RMN du  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  du 5-chloropentanal synthétisé à l'aide du réactif de Dess-Martin.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du 8-chlorooctanal dans le  $\text{CDCl}_3$  est présenté figure D.3. Comme pour le 5-chloropentanal, le proton de l'aldéhyde est visible vers 9,8 ppm (proton h), les protons du groupe  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'atome de chlore sont visibles vers 3,5 ppm (protons a) et les protons du  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  du groupe carbonyle ont un déplacement chimique de 2,4 ppm (protons g). Les protons des  $\text{CH}_2$  au sein de la chaîne carbonée sont faiblement déblindés avec un déplacement chimique compris entre de 1,3 et 1,8 ppm (protons b, c, d, e et f).

L'acide 8-chlorooctanoïque formé lors de l'oxydation catalytique aérobie du 8-chloro-1-octanol a été analysé en RMN du  $^1\text{H}$  dans le  $\text{DMSO-d}_6$  (figure D.4). Le proton acide est visible vers 12 ppm (proton h), les protons du groupe  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de l'atome de chlore ont un même déplacement chimique de 3,5 ppm (protons a), les protons du groupe  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  de la fonction acide sont déblindés et ont un déplacement chimique vers 2,2 ppm, les autres protons des groupes  $\text{CH}_2$  au sein de la chaîne carbonée sont visibles entre 1,2 et 1,8 ppm.

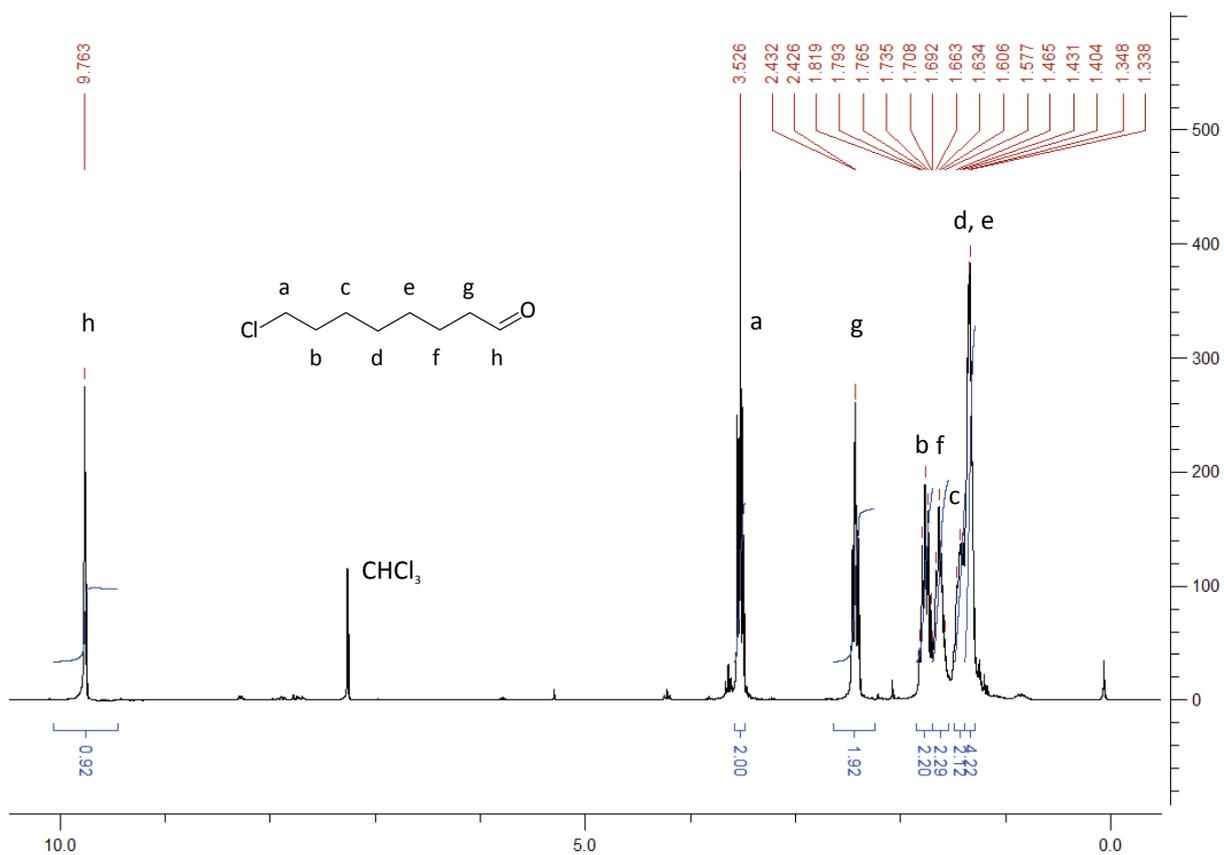


FIGURE D.3 – Analyse RMN du  $^1\text{H}$  dans le  $\text{CDCl}_3$  du 8-chlorooctanal synthétisé à l'aide du réactif de Dess-Martin.

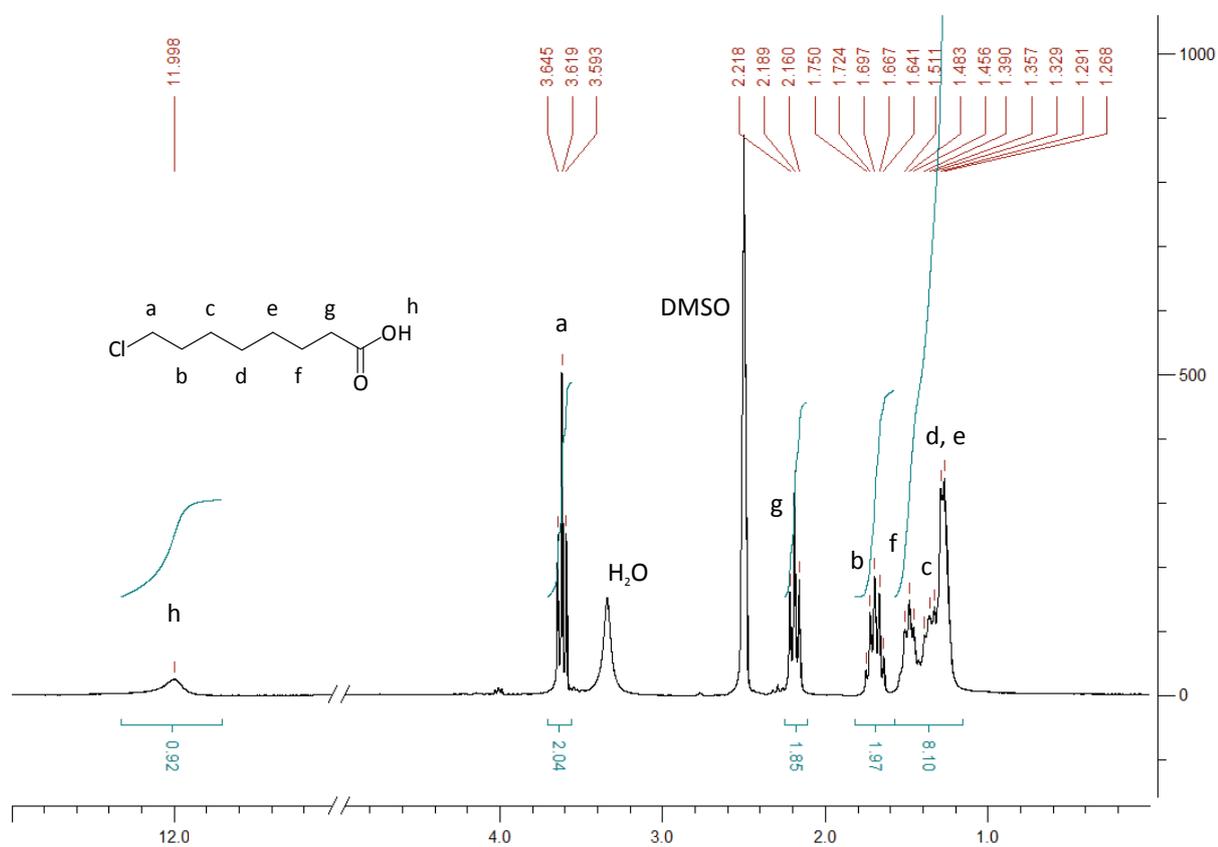


FIGURE D.4 – Analyse RMN du  $^1\text{H}$  dans le DMSO- $d_6$  de l'acide 8-chlorooctanoïque synthétisé par oxydation aérobie.

---

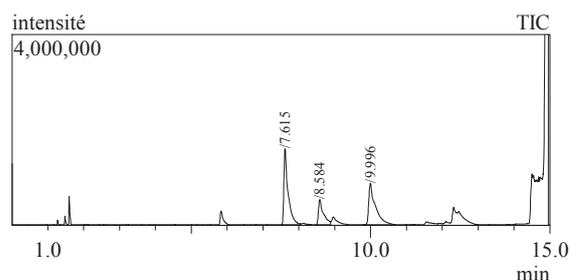
## Caractérisation des produits par CPG-SM

Les pages suivantes donnent les rapports d'analyse CPG-SM du milieu réactionnel final d'une expérience évaluant la réactivité du géraniol à 150 °C pendant 6 h au contact d'un catalyseur Pd/C dans le mésitylène (figure 4.6 à gauche). L'échantillon dont le nom technique est TGE-C-294 a été analysé 2 fois : pour des temps de rétention compris entre 0 min et 15 min, et pour des temps de rétention compris entre 18 min et 58 min, afin de ne pas endommager le détecteur par un excès de solvant (mésitylène) dont le temps de rétention est compris entre 15 min et 18 min.

Les analyses montrent bien la formation des produits attendus (citral, citronellal, citronellol) et la présence résiduelle de géraniol, ainsi que la formation de composés non désirés : hydrocarbures formés par perte de l'atome d'oxygène (vraisemblablement hydrogénolyse du géraniol), un produit de réarrangement du géraniol (lavandulol) et un produit de cyclisation (pipéritol).

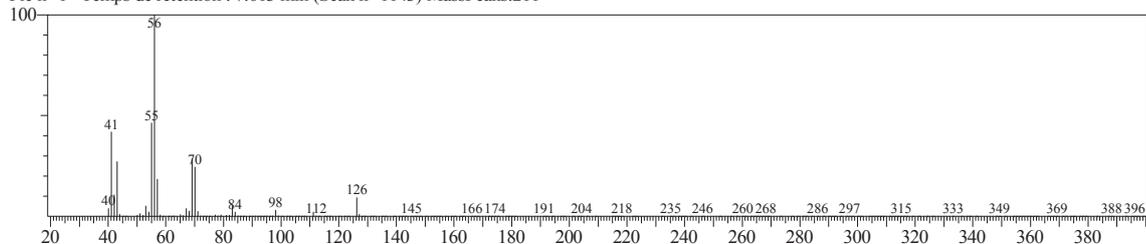
# Chromatographie en Phase gazeuse - détection par spectrométrie de masse (p1412)

Date et heure d'analyse : 28/05/2013 17:46:09  
 Nom de l'échantillon : TGE-C-294\_avant\_15min  
 Vial # : 57  
 Volume injecté : 1 µL

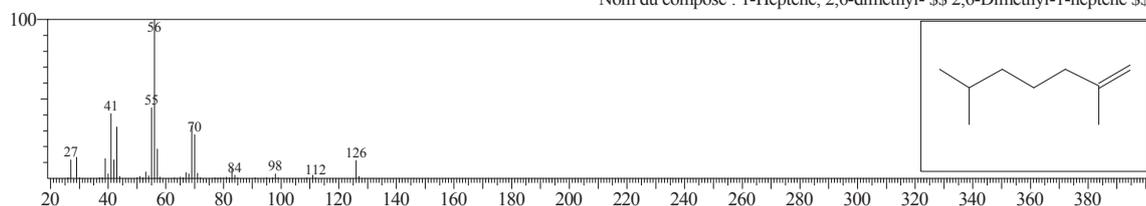


Pic n°	Tps ret.	Aire	% d'aire	Hauteur	A/H
1	7.615	12687881	44.09	1591615	7.97
2	8.584	5020872	17.45	526994	9.53
3	9.996	11069270	38.46	870054	12.72
		28778023	100.00	2988663	

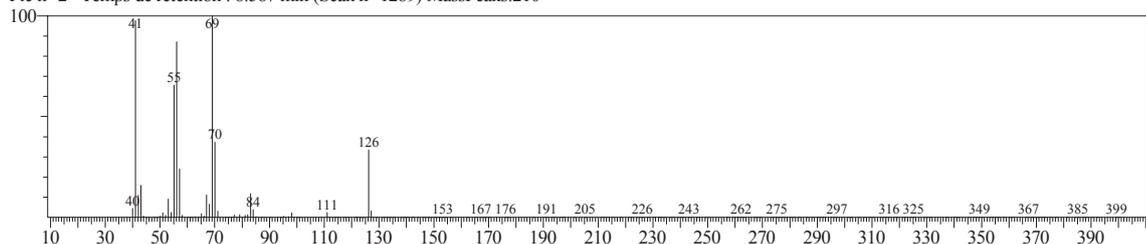
Pic n° 1 Temps de rétention : 7.613 min (Scan n° 1143) MassPeaks:211



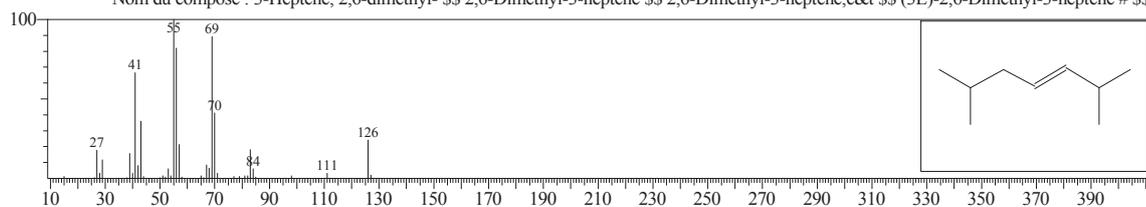
Composé n° 4661 de la librairie NIST05s.LIB  
 Similarité : 98 % Formule:C9H18 CAS: 3074-78-0 Masse molaire : 126  
 Nom du composé : 1-Heptene, 2,6-dimethyl- §§ 2,6-Dimethyl-1-heptene §§



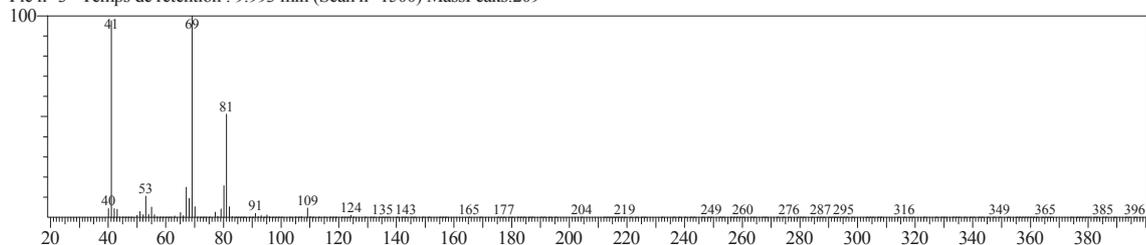
Pic n° 2 Temps de rétention : 8.587 min (Scan n° 1289) MassPeaks:210



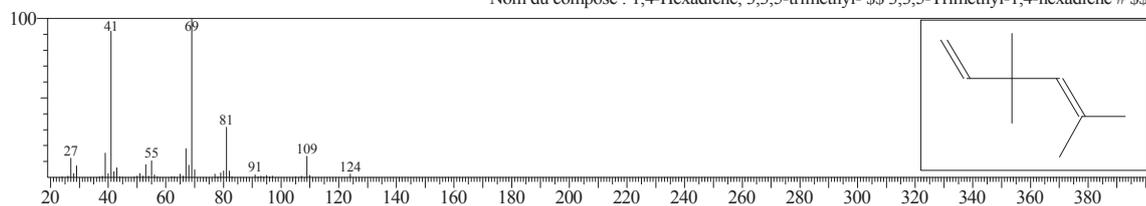
Composé n° 4650 de la librairie NIST05s.LIB  
 Similarité : 93 % Formule:C9H18 CAS: 2738-18-3 Masse molaire : 126  
 Nom du composé : 3-Heptene, 2,6-dimethyl- §§ 2,6-Dimethyl-3-heptene §§ 2,6-Dimethyl-3-heptene,c&t §§ (3E)-2,6-Dimethyl-3-heptene # §§



Pic n° 3 Temps de rétention : 9.993 min (Scan n° 1500) MassPeaks:209

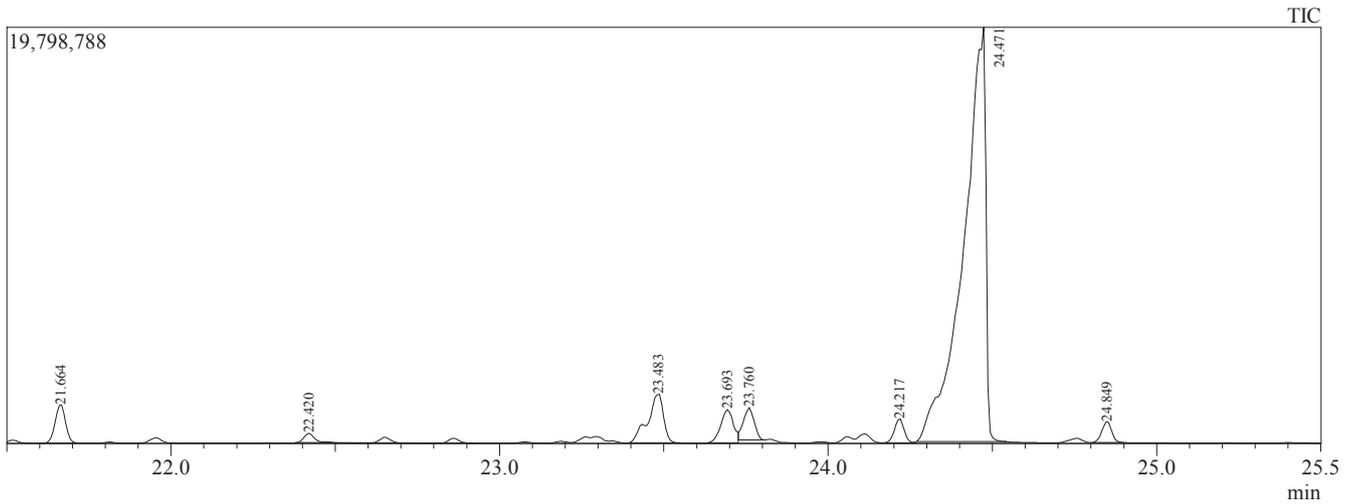


Composé n° 5961 de la librairie NIST05s.LIB  
 Similarité : 95 % Formule:C9H16 CAS: 74753-00-7 Masse molaire : 124  
 Nom du composé : 1,4-Hexadiene, 3,3,5-trimethyl- §§ 3,3,5-Trimethyl-1,4-hexadiene # §§

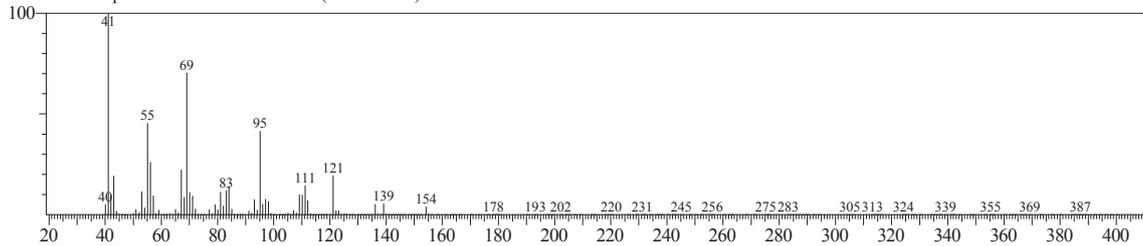


# Chromatographie en Phase gazeuse - détection par spectrométrie de masse (p1412)

Date, heure d'analyse	Pic n°	Tps ret.	Aire	% d'aire	Hauteur	A/H
28/05/2013 18:55:29	1	21.664	3988966	3.40	1814333	2.20
Nom de l'échantillon : TGE-C-294_apres_18min	2	22.420	1827723	1.56	441369	4.14
Vial # : 57	3	23.483	7696018	6.55	2307282	3.34
Volume injecté : 1 µL	4	23.693	4291164	3.65	1577492	2.72
	5	23.760	3407115	2.90	1549697	2.20
	6	24.217	2301149	1.96	1130432	2.04
	7	24.471	91960770	78.27	19705830	4.67
	8	24.849	2012839	1.71	990621	2.03
			117485744	100.00	29517056	

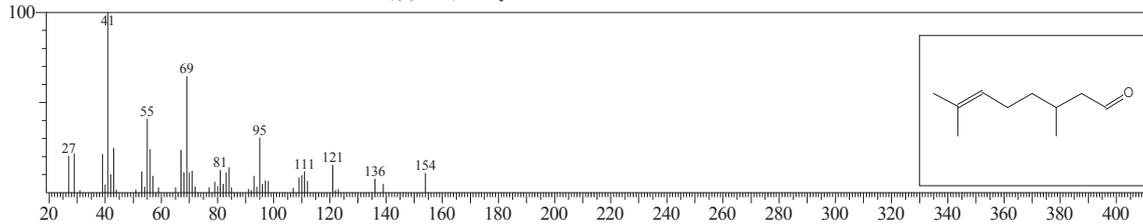


Pic n° 1 Temps de rétention : 21.667 min (Scan n° 551) MassPeaks:215

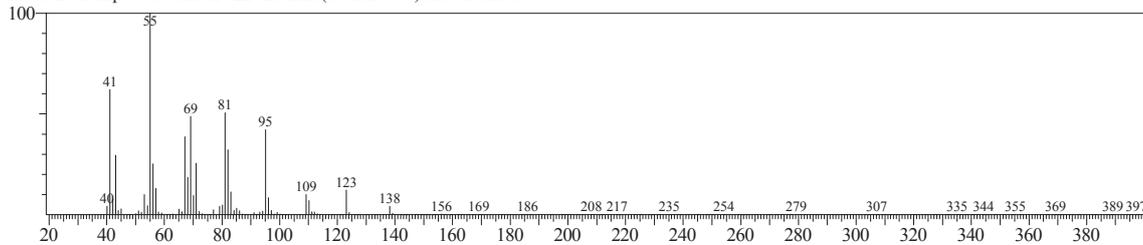


Composé n° 16855 de la librairie NIST05.LIB

anal \$\$ Levo-citronellal \$\$ Citronellal \$\$ Citronello(d) \$\$ 2,3-Dihydrocitral \$\$ Similarité : 97 % Formule: C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O CAS: 106-23-0 Masse molaire : 154

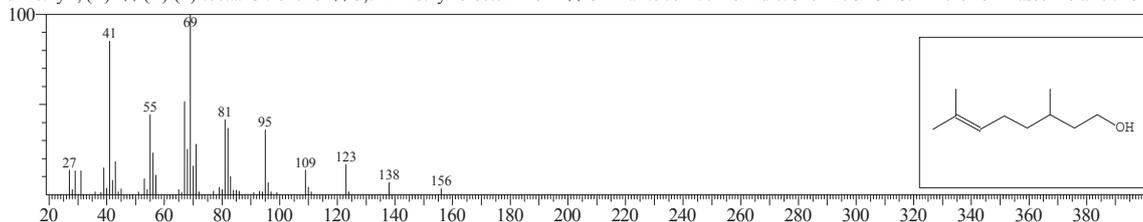


Pic n° 2 Temps de rétention : 22.420 min (Scan n° 664) MassPeaks:190

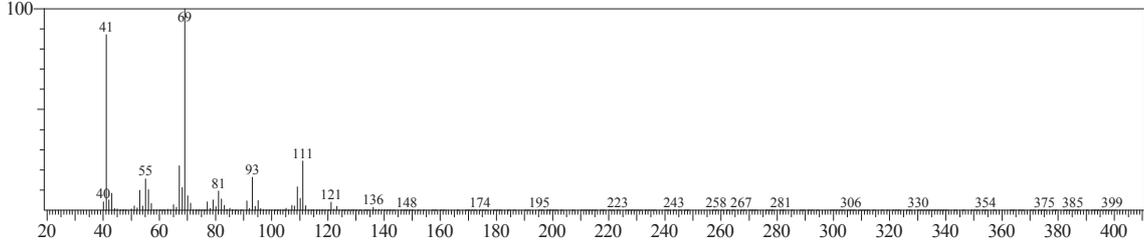


Composé n° 18020 de la librairie NIST05.LIB

dimethyl-, (R)- \$\$ (R)-(+)-.beta.-Citronellol \$\$ 3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol \$\$ Similarité : 91 % Formule: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O CAS: 1117-61-9 Masse molaire : 156

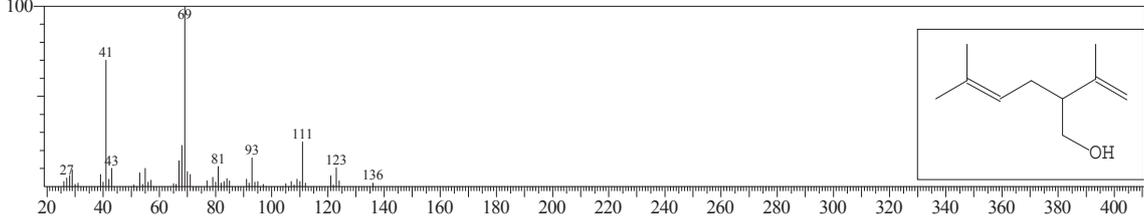


Pic n° 3 Temps de rétention : 23.480 min (Scan n° 823) MassPeaks:247

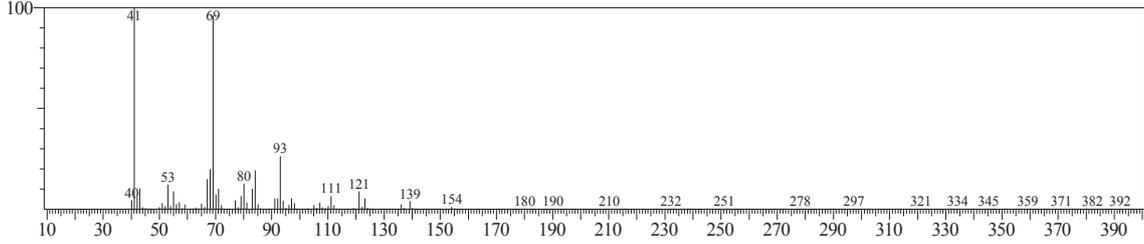


Composé n° 9392 de la librairie NIST05.LIB

1-Isopropenyl-5-methyl-4-hexen-1-ol (R)-Lavandulol Similarité : 92 % Formule: C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O CAS: 498-16-8 Masse molaire : 154

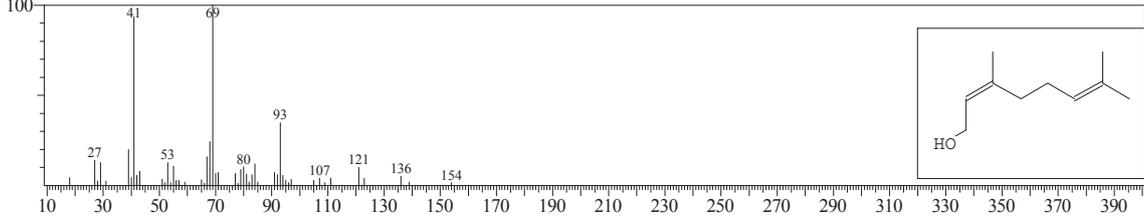


Pic n° 4 Temps de rétention : 23.693 min (Scan n° 855) MassPeaks:236

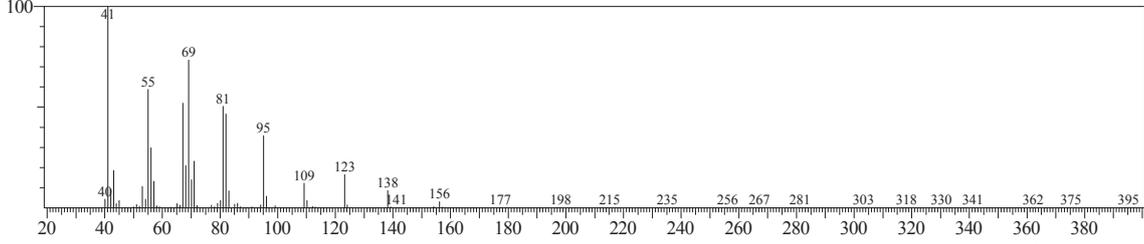


Composé n° 16956 de la librairie NIST05.LIB

2,6-octadien-1-ol (Z)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol (Z)-Vernol Similarité : 94 % Formule: C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O CAS: 106-25-2 Masse molaire : 154

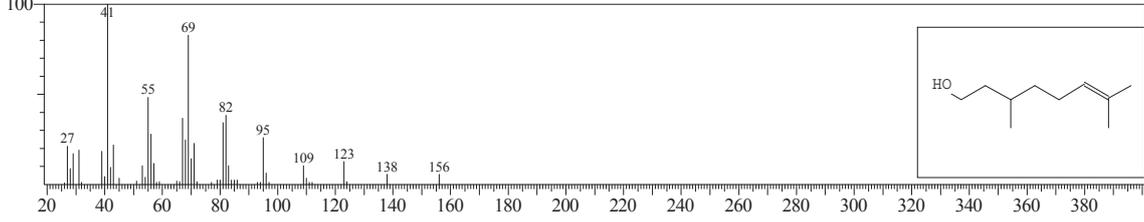


Pic n° 5 Temps de rétention : 23.760 min (Scan n° 865) MassPeaks:206

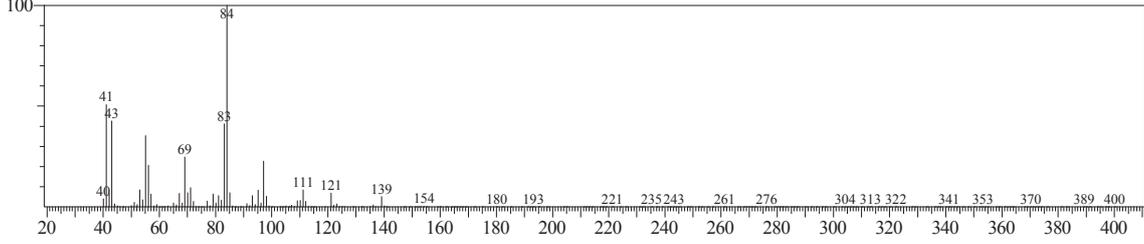


Composé n° 17945 de la librairie NIST05.LIB

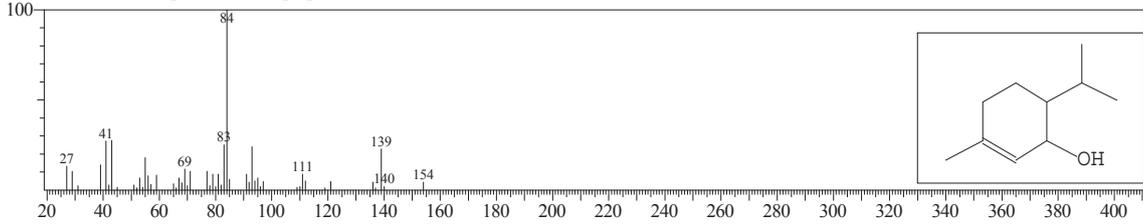
hydrogeraniol (R)-beta-Citronellol (R)-3,7-Dimethyl-6-octen-1-ol Similarité : 95 % Formule: C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O CAS: 106-22-9 Masse molaire : 156



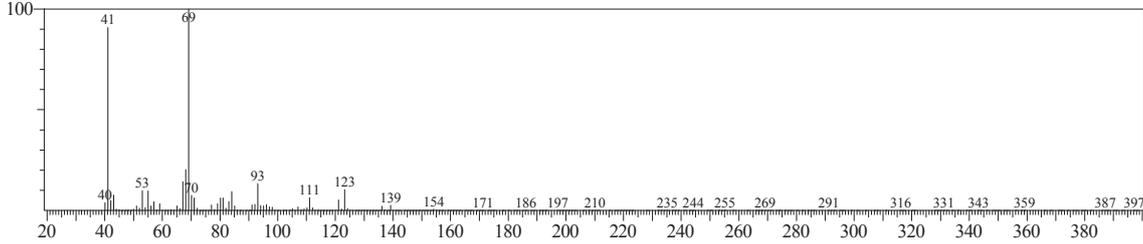
Pic n° 6 Temps de rétention : 24.220 min (Scan n° 934) MassPeaks:216



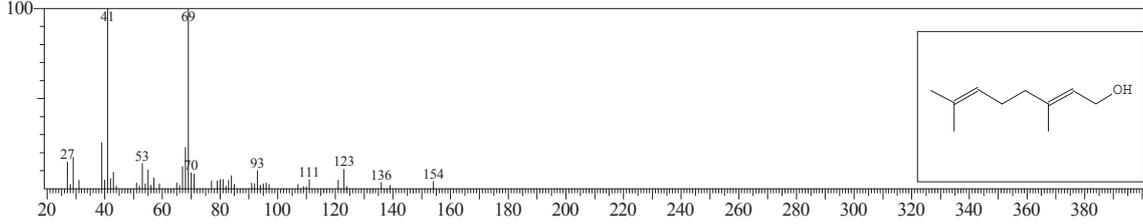
nth-1-en-3-ol \$\$ cis-Piperitol \$\$ 6-Isopropyl-3-methyl-2-cyclohexen-1-ol # \$\$ Similarité : 85 % Formule:C10H18O CAS: 16721-38-3 Masse molaire : 154



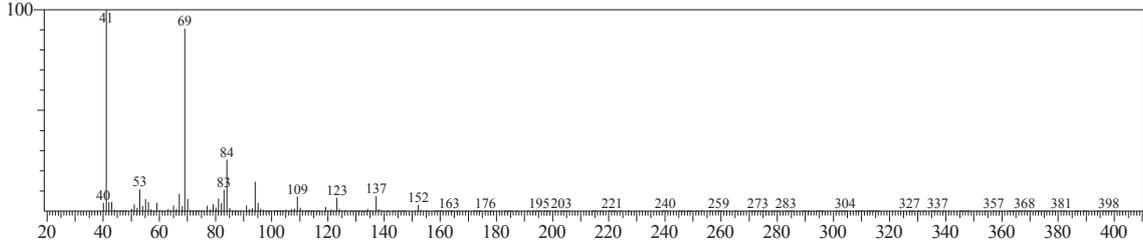
Pic n° 7 Temps de rétention : 24.473 min (Scan n° 972) MassPeaks:247



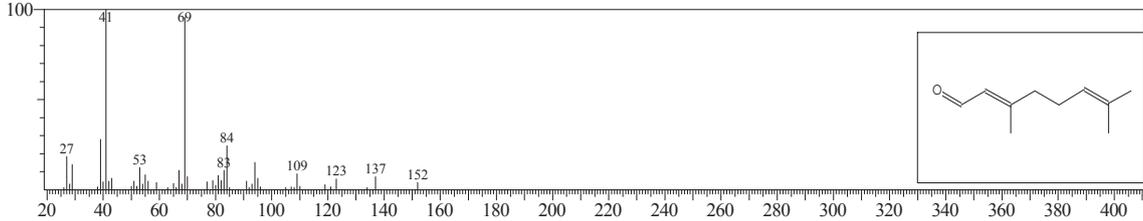
ns-3,7-Dimethyl octa-2,6-dien-1-ol \$\$ (2E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadien-1-ol # \$\$ Similarité : 96 % Formule:C10H18O CAS: 106-24-1 Masse molaire : 154



Pic n° 8 Temps de rétention : 24.847 min (Scan n° 1028) MassPeaks:222



ia. \$\$ (E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienal \$\$ (2E)-3,7-Dimethyl-2,6-octadienal # \$\$ Similarité : 97 % Formule:C10H16O CAS: 141-27-5 Masse molaire : 152





## Annexe E

# Désorption en température programmée de CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub>

Les analyses de désorption en température programmée (TPD) de CO<sub>2</sub> et NH<sub>3</sub> permettent de mesurer les nombres de sites acides et basiques de surface. Les tableaux E.1 et E.2 rassemblent les données et les figures E.1 à E.9 montrent les profils de désorption en fonction de la température.

Les solides sont préalablement traités à 600 °C pendant 1 h, sauf pour les hydrotalcites HT<sub>Mg-Al</sub> et HT<sub>Mg-La</sub> dont la température de traitement est fixée à 180 °C afin de préserver leur structure. Après adsorption de CO<sub>2</sub> ou NH<sub>3</sub> (5% dans He) pendant 30 min à 100 °C, la température est progressivement augmentée (5 °C/min) jusqu'à la même température que celle utilisée lors du pré-traitement (plateau de 2 h à cette température).

L'analyse est quantitative : les densités de sites par unité de surface sont calculées en unité arbitraire (u. a./m<sup>2</sup>) et peuvent être comparées entre les différents solides. L'étalonnage de l'appareil n'a pas été réalisé (analyse d'un solide standard possédant un nombre connu de sites acides et basiques) ce qui aurait permis de convertir la densité de sites en mol/m<sup>2</sup>.

TABLEAU E.1 – Mesure de sites basiques par TPD-CO<sub>2</sub> de quelques supports utilisés lors de la présente étude.

	Solide	masse (g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>désorp.</sub> (°C)	Aire (u.a.)	Densité sites basiques (u.a./m <sup>2</sup> )	Type de sites
1	MgO	0,0511	140	600	2 012	281	maj. faibles et moyens
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0526	265	600	4 489	322	faibles et forts
3	AHT <sub>Mg-Al</sub>	0,0518	220	600	2 683	235	majoritairement faibles
4	HT <sub>Mg-Al</sub>	0,0567	100	180	673	119	-
5	HT <sub>Mg-La</sub>	0,063	55	180	286	82	-

MgO est un solide basique de référence. Le profil de TPD-CO<sub>2</sub> de ce solide montre la présence de sites basiques faibles (pic centré sur 150 °C, figure E.1) et moyennement forts (pic centré sur 250 °C), ainsi que quelques sites basiques forts (épaulement vers 600 °C). Le nombre de sites basiques de l'échantillon analysé est 2012 u.a. ce qui correspond à une densité de sites basiques

en surface de 281 u.a./m<sup>2</sup> (tableau E.1 entrée 1).

Le profil de TPD-CO<sub>2</sub> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre la présence de sites basiques faibles et forts (maximums d'intensité à 150 °C et 600 °C, figure E.2). Il semble que la désorption est incomplète, c'est à dire que la désorption aurait du être réalisée jusqu'à une température supérieure à 600 °C. Le nombre de sites basiques est important, 4489 u.a., ce qui correspond à une densité de sites basiques de 322 u.a./m<sup>2</sup> plus importante que celle mesurée pour MgO (tableau E.1 entrée 2).

AHT<sub>Mg-Al</sub> est un solide de formule 3MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. On s'attend donc à mesurer des propriétés proches de MgO et/ou Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le profil de TPD-CO<sub>2</sub> de ce solide montre uniquement la contribution de sites basiques faibles avec un maximum d'intensité vers 200 °C (figure E.4). Le nombre et la densité des sites basiques est du même ordre de grandeur que MgO : 2683 u.a. soit 235 u.a./m<sup>2</sup> (tableau E.1 entrée 3).

Les hydrotalcites HT<sub>Mg-Al</sub> et HT<sub>Mg-La</sub> n'ont pas été exposées à des températures supérieures à 180 °C pour préserver leur structure. Cependant la mesure ne prend en compte que les sites d'adsorption les plus faibles et les données mesurées pour ces solides ne peuvent pas être comparées aux autres solides, mais il est possible de comparer les hydrotalcites entre elles.

Les TPD-CO<sub>2</sub> de HT<sub>Mg-Al</sub> et HT<sub>Mg-La</sub> suivent le même profil (figures E.6 et E.8). Le nombre de sites basiques est plus important pour HT<sub>Mg-Al</sub>, 673 u.a. contre 286 u.a., mais ceci est uniquement dû à la différence de surface spécifique car la densité de sites basiques est du même ordre de grandeur pour les deux hydrotalcites : 119 u.a./m<sup>2</sup> et 82 u.a./m<sup>2</sup> (tableau E.1 entrées 4 et 5).

TABLEAU E.2 – Mesure de sites acides par TPD-NH<sub>3</sub> de quelques supports utilisés lors de la présente étude.

	Solide	masse (g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	T <sub>désorp.</sub> (°C)	Aire (u.a.)	Densité sites acides (u.a./m <sup>2</sup> )	Type de sites
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0492	265	600	4 760	365	faibles et forts
2	AHT <sub>Mg-Al</sub>	0,052	220	600	1 662	145	faibles
3	HT <sub>Mg-Al</sub>	0,0542	100	180	618	114	-
4	HT <sub>Mg-La</sub>	0,0524	55	180	78	27	-

Les mesures par TPD-NH<sub>3</sub> sont rapportées dans le tableau E.2. Le nombre de sites acides de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est trois fois plus important que celui de AHT<sub>Mg-Al</sub>, 4760 u.a. contre 1662 u.a., et la densité de sites deux fois plus importante : 365 u.a./m<sup>2</sup> contre 145 u.a./m<sup>2</sup> (tableau E.2 entrées 1 et 2). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possède des sites acides faibles et forts (figure E.3) et AHT<sub>Mg-Al</sub> uniquement des sites acides faibles (figure E.5). La densité de sites acides de HT<sub>Mg-Al</sub> est du même ordre de grandeur que AHT<sub>Mg-Al</sub>, 114 u.a./m<sup>2</sup> (tableau E.2 entrée 3 et figure E.7). Par contre l'hydrotalcite HT<sub>Mg-La</sub> possède une acidité négligeable avec une densité de 27 u.a./m<sup>2</sup> (tableau E.2 entrée 4 et figure E.9).

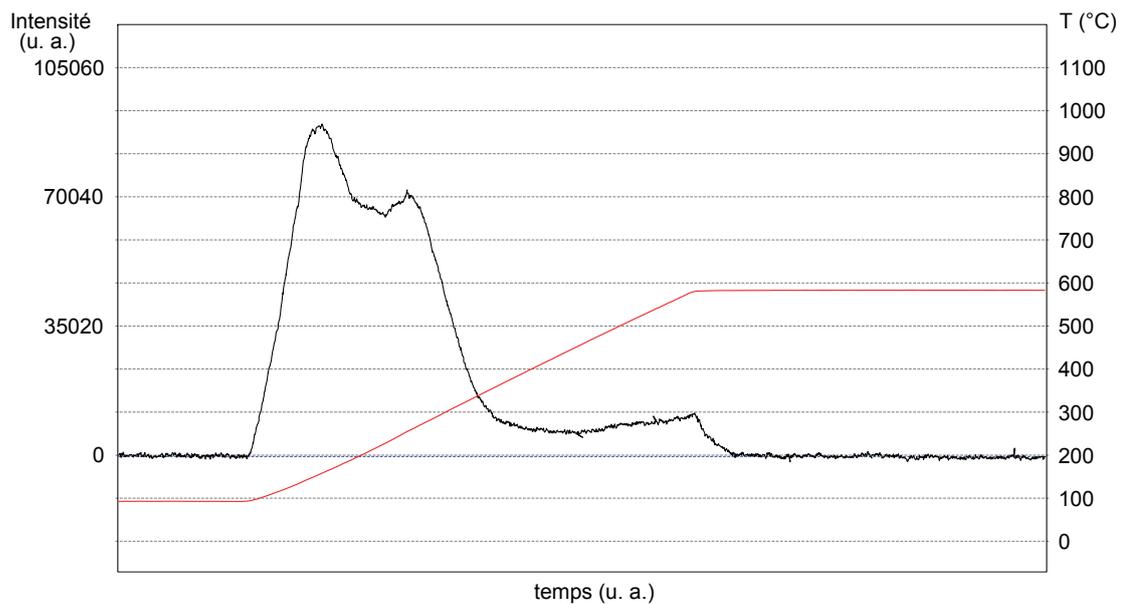


FIGURE E.1 – **TPD-CO<sub>2</sub>** de **MgO**. Conditions : 51,1 mg de MgO, désorption de 100 °C à 600 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

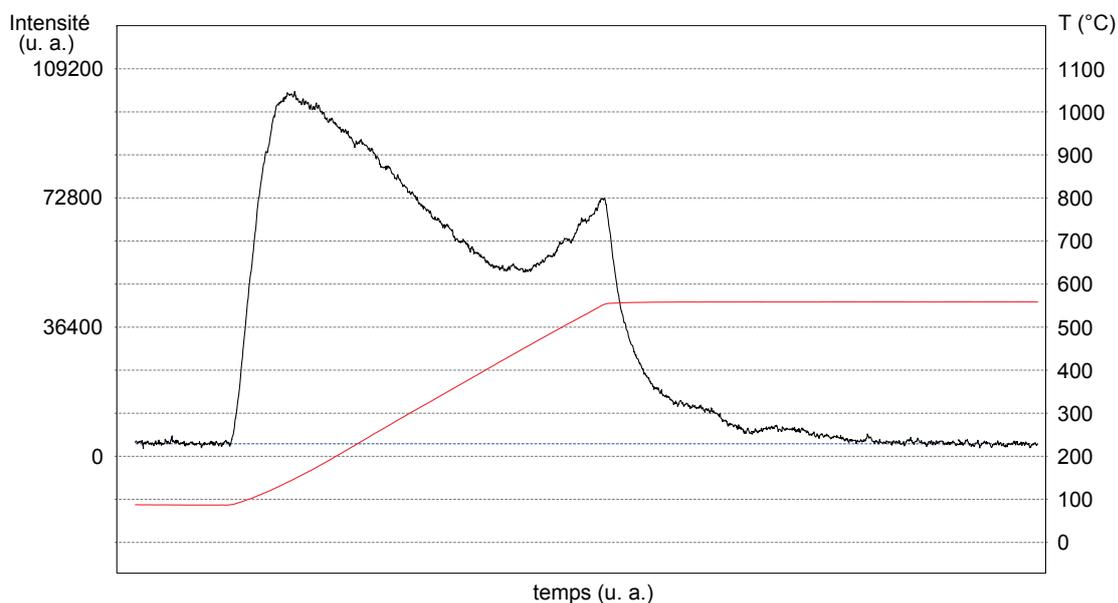


FIGURE E.2 – TPD-CO<sub>2</sub> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conditions : 52,6 mg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, désorption entre 100 °C et 600 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

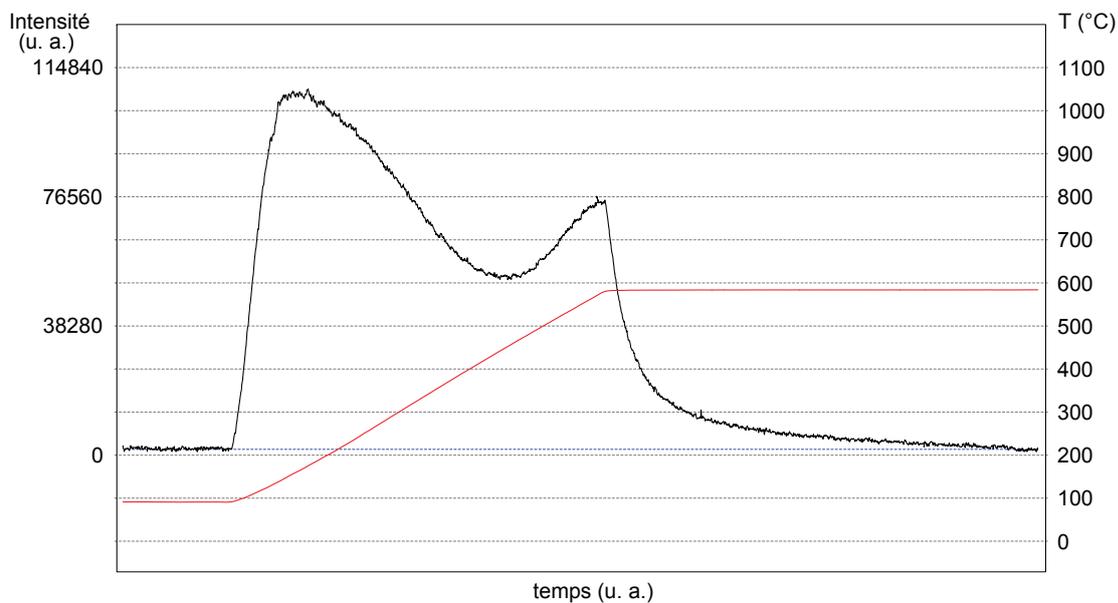


FIGURE E.3 – TPD-NH<sub>3</sub> de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Conditions : 49,2 mg de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, désorption entre 100 °C et 600 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

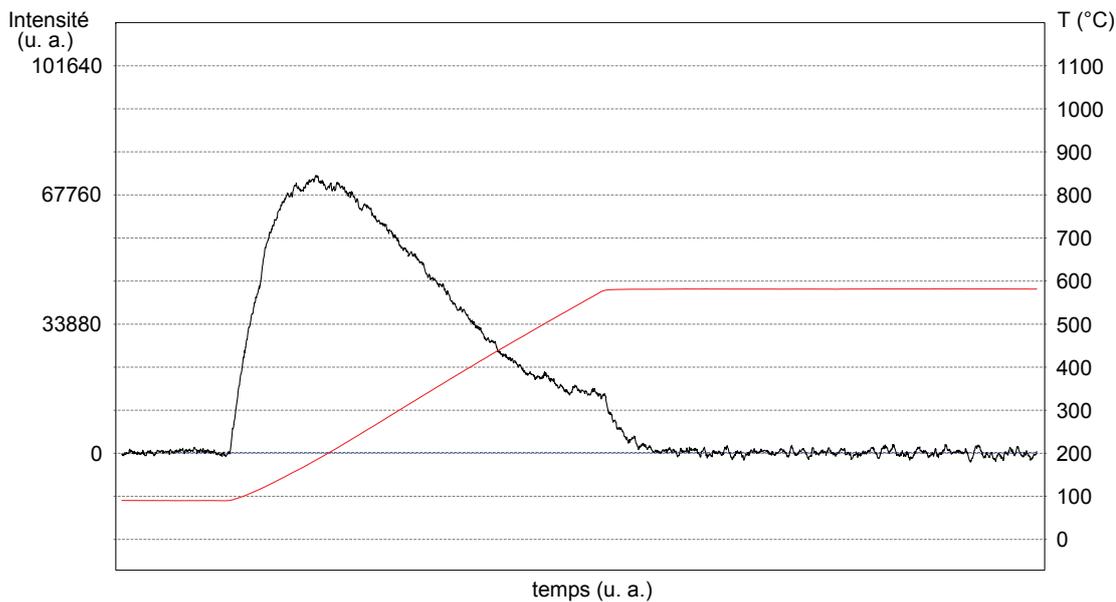


FIGURE E.4 – **TPD-CO<sub>2</sub>** de **AHT<sub>Mg-Al</sub>**. Conditions : 51,8 mg de AHT<sub>Mg-Al</sub>, désorption entre 100 °C et 600 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

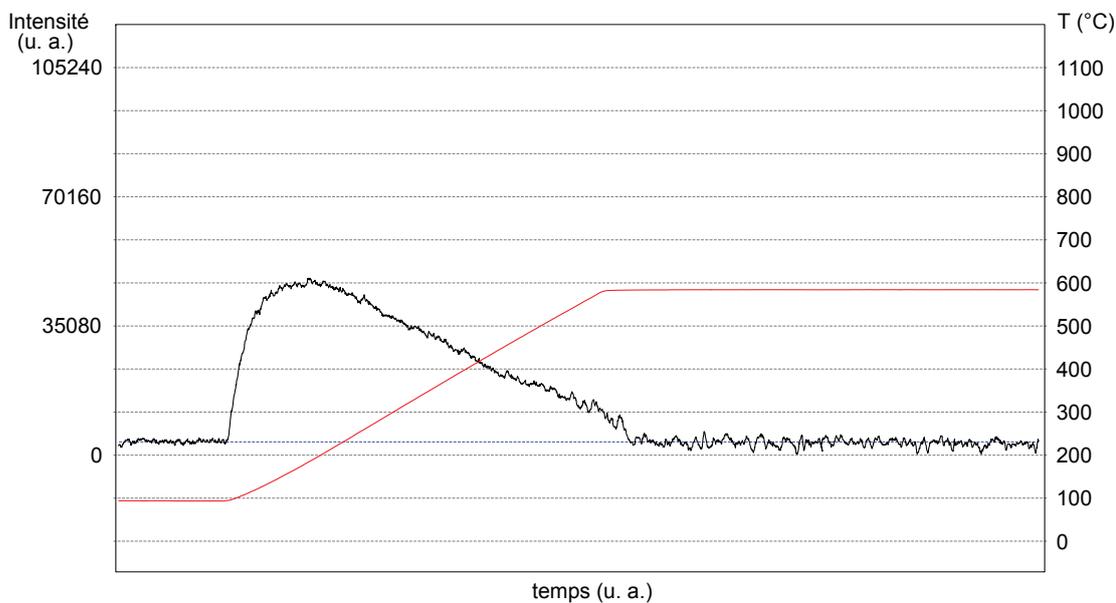


FIGURE E.5 – **TPD-NH<sub>3</sub>** de **AHT<sub>Mg-Al</sub>**. Conditions : 52,0 mg de AHT<sub>Mg-Al</sub>, désorption entre 100 °C et 600 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

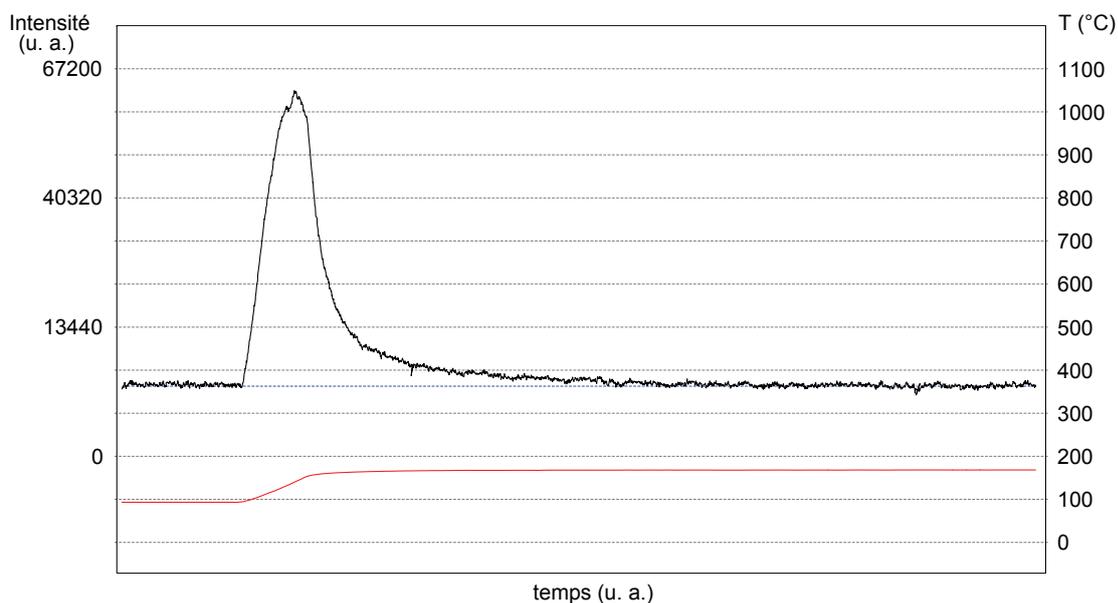


FIGURE E.6 – **TPD-CO<sub>2</sub>** de **HT<sub>Mg-Al</sub>**. Conditions : 56,7 mg de HT<sub>Mg-Al</sub>, désorption entre 100 °C et 180 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

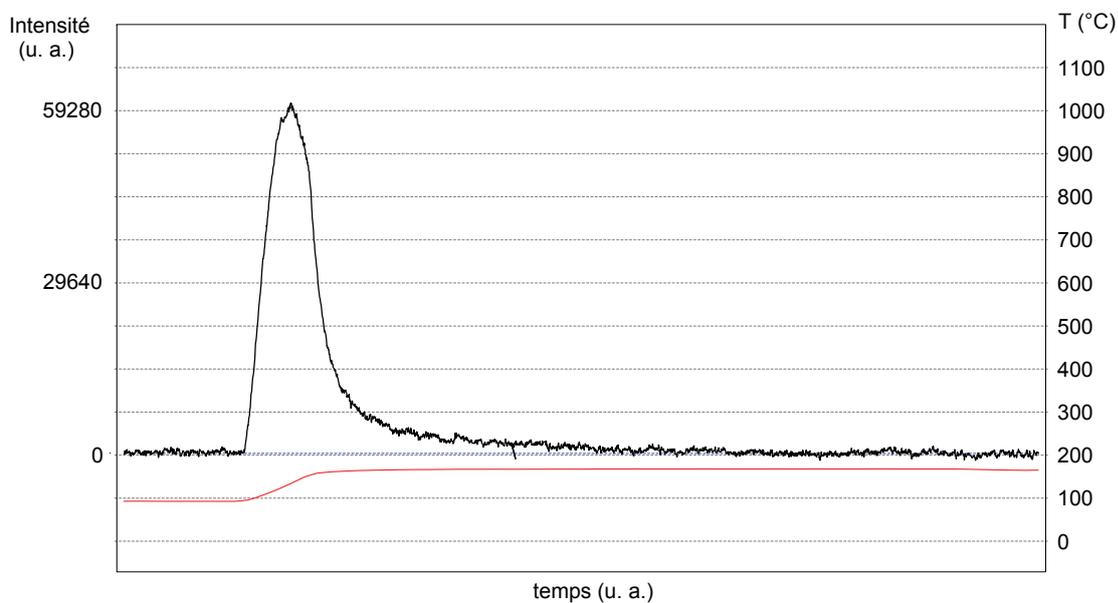


FIGURE E.7 – **TPD-NH<sub>3</sub>** de **HT<sub>Mg-Al</sub>**. Conditions : 54,2 mg de HT<sub>Mg-Al</sub>, désorption entre 100 °C et 180 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

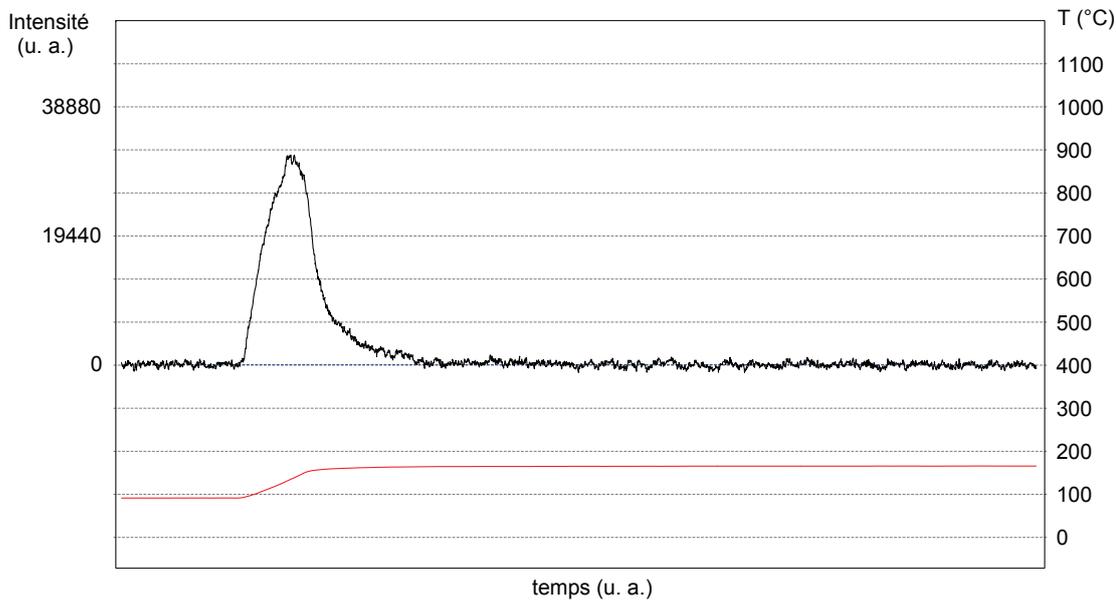


FIGURE E.8 – **TPD- $\text{CO}_2$**  de  $\text{HT}_{\text{Mg-La}}$ . Conditions : 63,0 mg de  $\text{HT}_{\text{Mg-La}}$ , désorption entre 100 °C et 180 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).

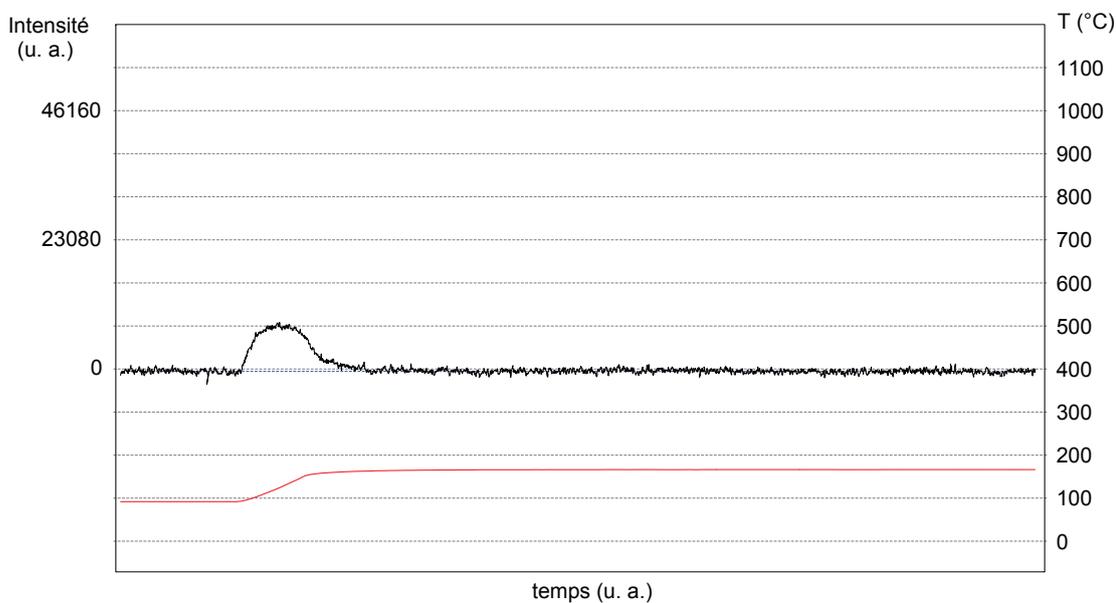


FIGURE E.9 – **TPD- $\text{NH}_3$**  de  $\text{HT}_{\text{Mg-La}}$ . Conditions : 52,4 mg de  $\text{HT}_{\text{Mg-La}}$ , désorption entre 100 °C et 180 °C (montée à 5 °C/min puis plateau de 2 h).



# Bibliographie

- [1] K. ALFONSI, J. COLBERG, P. J. DUNN, T. FEVIG, S. JENNINGS, T. A. JOHNSON, H. P. KLEINE, C. KNIGHT, M. A. NAGY, D. A. PERRY et M. STEFANIAK, *Green Chem.* 10 **2008** p. 31–36.
- [2] R. A. SHELDON, I. W. C. E. ARENDS, G.-J. ten BRINK et A. DIJKSMAN, *Acc. Chem. Res.* 35 **2002** p. 774–781.
- [3] I. W. C. E. ARENDS et R. A. SHELDON, “Modern Oxidation of Alcohols Using Environmentally Benign Oxidants” in : *Modern oxidation methods* Weinheim ; [Great Britain] : Wiley-VCH, 2004.
- [4] C. PARMEGGIANI et F. CARDONA, *Green Chem.* 14 **2012** p. 547–564.
- [5] T. MATSUMOTO, M. UENO, N. WANG et S. KOBAYASHI, *Chem. Asian J.* 3 **2008** p. 196–214.
- [6] J. W. DÖBEREINER, *J. Chem. (Schweigger)* 33 **1821** p. 414.
- [7] T. MALLAT et A. BAIKER, *Catal. Today* 19 **1994** p. 213–214.
- [8] T. MALLAT et A. BAIKER, *Catal. Today* 19 **1994** p. 247–283.
- [9] M. BESSON et P. GALLEZOT, *Catal. Today* 57 **2000** p. 127–141.
- [10] T. MALLAT et A. BAIKER, *Chem. Rev.* 104 **2004** p. 3037–3058.
- [11] K. KANEDA, T. MITSUDOME, T. MIZUGAKI et K. JITSUKAWA 15 **2010** p. 8988–9007.
- [12] A. CORMA, A. LEYVA-PÉREZ et M. J. SABATER, *Chem. Rev.* 111 **2011** p. 1657–1712.
- [13] C. P. VINOD, K. WILSON et A. F. LEE, *J. Chem. Tech. Bio.* 86 **2011** p. 161–171.
- [14] S. E. DAVIS, M. S. IDE et R. J. DAVIS, *Green Chem.* 15 **2012** p. 17–45.
- [15] V. C. CORBERÁN, M. E. GONZÁLEZ-PÉREZ, S. MARTÍNEZ-GONZÁLEZ et A. GÓMEZ-AVILÉS, *Appl. Catal. A Gen.* 474 **2014** p. 211–223.
- [16] Z. GUO, B. LIU, Q. ZHANG, W. DENG, Y. WANG et Y. YANG, *Chem. Soc. Rev.* 43 **2014** p. 3480–3524.
- [17] R. A. W. JOHNSTONE, A. H. WILBY et I. D. ENTWISTLE, *Chem. Rev.* 85 **1985** p. 129–170.
- [18] J.-E. BÄCKVALL, *J. Organomet. Chem.* 652 **2002** p. 105–111.
- [19] J. MUZART, *Tetrahedron* 59 **2003** p. 5789–5816.

- [20] F. ZACCHERIA et N. RAVASIO, "Selective Hydrogen Transfer Reactions over Supported Copper Catalysts Leading to Simple, Safe, and Clean Protocols for Organic Synthesis" in : *Tomorrow's Chemistry Today* sous la dir. d'e. B. PIGNATARO Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, p. 321–336.
- [21] C. GUNANATHAN et D. MILSTEIN, *Science* 341 **2013** p. 1229712.
- [22] C. KERESSZEGI, T. BURGI, T. MALLAT et A. BAIKER, *J. Catal.* 211 **2002** p. 244–251.
- [23] T. MALLAT et A. BAIKER, "Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen" in : *Handbook of heterogeneous Catalysis* t. 7 8 t. 2008, p. 3521–3538.
- [24] A. GAIASSI et L. PRATI, *Catal. Today* 141 **2009** p. 378–384.
- [25] K. YAMAGUCHI et N. MIZUNO, *Angew. Chem. Int. Edit.* 42 **2003** p. 1480–1483.
- [26] C. DELLA PINA, E. FALLETTA et M. ROSSI, *Top. Catal.* 44 **2007** p. 325–329.
- [27] B. HINZEN, R. LENZ et S. V. LEY, *Synthesis* 1998 **1998** p. 977–979.
- [28] R. S. COMPAGNONE et H. RAPOPORT, *J. Org. Chem.* 51 **1986** p. 1713–1719.
- [29] S. BIELLA, G. CASTIGLIONI, C. FUMAGALLI, L. PRATI et M. ROSSI, *Catal. Today* 72 **2002** p. 43–49.
- [30] "Production of DL-Serine" JP5140056 H. KIMURA 1993.
- [31] "Method for producing aminocarboxylic acid (salt)" JP2003267939 K. UENO et M. TAKAHASHI 2003.
- [32] "Process for preparing betaines" WO0110818A1 C. BLAUFELDER, R. BROUCEK, A. CARSTENS et L. EISENHUTH 15 fév. 2001.
- [33] I. E. MARKÓ, P. R. GILES, M. TSUKAZAKI, I. CHELLÉ-REGNAUT, A. GAUTIER, S. M. BROWN et C. J. URCH, *J. Org. Chem.* 64 **1999** p. 2433–2439.
- [34] C. DONZE, P. KOROVCHENKO, P. GALLETZOT et M. BESSON, *Appl. Catal. B Environ.* 70 **2007** p. 621–629.
- [35] P. KOROVCHENKO, C. DONZE, P. GALLETZOT et M. BESSON, *Catal. Today* 121 **2007** p. 13–21.
- [36] R. ANDERSON, K. GRIFFIN, P. JOHNSTON et P. L. ALSTERS, *Adv. Synth. Catal.* 345 **2003** p. 517–523.
- [37] M. UYANIK, M. AKAKURA et K. ISHIHARA, *J. Am. Chem. Soc.* 131 **2009** p. 251–262.
- [38] "Method for preparing 4-(N,N-dialkylamino)butyraldehyde dialkyl acetal" CN102030667 J. ZHAO 2011.
- [39] A.-B. CROZON, M. BESSON et P. GALLETZOT, *New J. Chem.* 22 **1998** p. 269–273.
- [40] A. FRASSOLDATI, "Oxydation par l'oxygène moléculaire d'alcools en phase liquide en synthons carbonyles" Université Claude Bernard Lyon 1 (Numéro d'ordre 228-2011), 2011.
- [41] W. HOU, N. A. DEHM et R. W. J. SCOTT, *J. Catal.* 253 **2008** p. 22–27.

- 
- [42] A. VILLA, N. JANJIC, P. SPONTONI, D. WANG, D. S. SU et L. PRATI, *Appl. Catal. A Gen.* **364** **2009** p. 221–228.
- [43] A. ABAD, C. ALMELA, A. CORMA et H. GARCÍA, *Chem. Commun.* **2006** p. 3178–3180.
- [44] C. M. PARLETT, L. J. DURNDELL, K. WILSON, D. W. BRUCE, N. S. HONDOW et A. F. LEE, *Catal. Commun.* **44** **2014** p. 40–45.
- [45] N. MAEZAKI, M. IZUMI, S. YUYAMA, H. SAWAMOTO, C. IWATA et T. TANAKA, *Tetrahedron* **56** **2000** p. 7927–7945.
- [46] M. ZLOTORZYNSKA, H. ZHAI et G. M. SAMMIS, *J. Org. Chem.* **75** **2010** p. 864–872.
- [47] K. YAMAGUCHI et N. MIZUNO, *Angew. Chem. Int. Edit.* **41** **2002** p. 4538–4542.
- [48] A. FRASSOLDATI, C. PINEL et M. BESSON, *Catal. Today* **173** **2011** p. 81–88.
- [49] D. R. LIDE, *CRC Handbook of Chemistry and Physics : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data : 2003-2004*. Boca Raton : CRC Press, 2003.
- [50] *Fiches toxicologiques de l'INRS*.
- [51] L. J. CULVER, *Mod. Paint Coating* **71** **1981** p. 145–149.
- [52] M. GÉRIN, *Solvants industriels : santé, sécurité, substitution* Paris : Masson, 2002.
- [53] C. M. HANSEN, “Hansen Solubility Parameters for Selected Solvents” in : *Hansen solubility parameters, a user's Handbook* Boca Raton, Fla. : CRC Press, 2000.
- [54] G. BRIEGER et T. J. NESTRICK, *Chem. Rev.* **74** **1974** p. 567–580.
- [55] H. MEERWEIN et R. SCHMIDT, *Liebigs Ann. Chem.* **444** **1925** p. 221–238.
- [56] W. PONNDORF, *Angew. Chem.* **39** **1926** p. 138–143.
- [57] A. VERLEY, *B. Soc. Chim. Fr.* **37** **1925** p. 537.
- [58] R. V. OPPENAUER, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **56** **1937** p. 137–144.
- [59] S. TANIKAWA, S. MATSUBAYASHI, M. TANIKAWA et T. KOMATSU, “Reacting allyl alcohol compound such as 2e,6e-3,7,11-trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol with hydride acceptor such as 2-nitrobenzaldehyde in the presence of an aluminium alkoxide as an oppenauer oxidation catalyst” US6703527 9 mar. 2004.
- [60] Y. SHVO, D. CZARKIE, Y. RAHAMIM et D. F. CHODOSH, *J. Am. Chem. Soc.* **108** **1986** p. 7400–7402.
- [61] R. KAWAHARA, K.-i. FUJITA et R. YAMAGUCHI, *J. Am. Chem. Soc.* **134** **2012** p. 3643–3646.
- [62] J. GARCIA-ALVAREZ, S. E. GARCIA-GARRIDO, P. CROCHET et V. CADIerno, *Curr. Top. Catal.* **10** **2012** p. 35–56.
- [63] H. BRICOUT, E. MONFLIER, J.-F. CARPENTIER et A. MORTREUX, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998** **1998** p. 1739–1744.
-

- [64] I. E. MARKÓ, A. GAUTIER, M. TSUKAZAKI, A. LLOBET, E. PLANTALECH-MIR, C. J. URCH et S. M. BROWN, *Angew. Chem. Int. Edit.* **38** **1999** p. 1960–1962.
- [65] C. de BELLEFON, S. CARAVIEILHES et É. G. KUNTZ, *CR Acad. Sci. II C* **3** **2000** p. 607–614.
- [66] A. DOPPIU et A. SALZER, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004** **2004** p. 2244–2252.
- [67] V. A. SEMIKOLENOV, I. I. ILYNA et R. I. MAKSIMOVSKAYA, *J. Mol. Catal. A Chem.* **204–205** **2003** p. 201–210.
- [68] L. MANTILLI et C. MAZET, *Chem. Commun.* **46** **2010** p. 445–447.
- [69] J.-Q. LI, B. PETERS et P. G. ANDERSSON, *Chem. Eur. J.* **17** **2011** p. 11143–11145.
- [70] R. K. MARELLA, C. K. PRASAD NEELI, S. R. RAO KAMARAJU et D. R. BURRI, *Catal. Sci. Technol.* **2** **2012** p. 1833–1838.
- [71] “Process for the preparation of 3,3-dimethylbutanal” WO0102332 J. R. EBNER, Z. GUO, A. HERSHMAN, L. M. KLEIN, W. D. MCGHEE, M. D. PASTER et I. PRAKASH 2001.
- [72] G. EADON et M. Y. SHIEKH, *J. Am. Chem. Soc.* **96** **1974** p. 2288–2289.
- [73] T. MARTINEK, Á. MOLNÁR, T. KATONA, M. BARTÓK et A. LOVAS, *J. Mol. Catal. A Chem.* **112** **1996** p. 85–92.
- [74] S. SHAHANE, C. FISCHMEISTER et C. BRUNEAU, *Catal. Sci. Technol.* **2** **2012** p. 1425–1428.
- [75] M. HAYASHI, K. YAMADA, S.-z. NAKAYAMA, H. HAYASHI et S. YAMAZAKI, *Green Chem.* **2** **2000** p. 257–260.
- [76] M. HAYASHI, K. YAMADA et S.-z. NAKAYAMA, *J. Chem. Soc. Perk. T. 1* **2000** p. 1501–1503.
- [77] C. KERESSZEGI, T. MALLAT et A. BAIKER, *New J. Chem.* **25** **2001** p. 1163–1167.
- [78] R. KARVEMBU, R. PRABHAKARAN, K. SENTHILKUMAR, P. VISWANATHAMURTHI et K. NATARAJAN, *React. Kinet. Catal. L.* **86** **2005** p. 211–216.
- [79] R. KARVEMBU et S. PRIYAREGA, *React. Kinet. Catal. L.* **88** **2006** p. 333–338.
- [80] W.-H. KIM, I. S. PARK et J. PARK, *Org. Lett.* **8** **2006** p. 2543–2545.
- [81] J. H. CHOI, N. KIM, Y. J. SHIN, J. H. PARK et J. PARK, *Tetrahedron Lett.* **45** **2004** p. 4607–4610.
- [82] T. MITSUDOME, Y. MIKAMI, H. FUNAI, T. MIZUGAKI, K. JITSUKAWA et K. KANEDA, *Angew. Chem.* **120** **2008** p. 144–147.
- [83] W. FANG, J. CHEN, Q. ZHANG, W. DENG et Y. WANG, *Chem. Eur. J.* **17** **2011** p. 1247–1256.
- [84] C. KERESSZEGI, T. MALLAT, J. D. GRUNWALDT et A. BAIKER, *J. Catal.* **225** **2004** p. 138–146.

- 
- [85] R. L. NARAYAN et T. S. KING, *Thermochim. Acta* 312 **1998** p. 105–114.
- [86] L. HUANG, Y. ZHU, C. HUO, H. ZHENG, G. FENG, C. ZHANG et Y. LI, *J. Mol. Catal. A Chem.* 288 **2008** p. 109–115.
- [87] F. ZACCHERIA, N. RAVASIO, R. PSARO et A. FUSI, *Chem. Commun.* **2005** p. 253–255.
- [88] F. ZACCHERIA, N. RAVASIO, R. PSARO et A. FUSI, *Chem. Eur. J.* 12 **2006** p. 6426–6431.
- [89] R. SHI, F. WANG, TANA, Y. LI, X. HUANG et W. SHEN, *Green Chem.* 12 **2010** p. 108–113.
- [90] F. WANG, R. SHI, Z.-Q. LIU, P.-J. SHANG, X. PANG, S. SHEN, Z. FENG, C. LI et W. SHEN, *ACS Catal.* 3 **2013** p. 890–894.
- [91] R. SHI, F. WANG, X. MU, Y. LI, X. HUANG et W. SHEN, *Catal. Commun.* 11 **2009** p. 306–309.
- [92] T. MITSUDOME, Y. MIKAMI, K. EBATA, T. MIZUGAKI, K. JITSUKAWA et K. KANEDA, *Chem. Commun.* **2008** p. 4804–4806.
- [93] Z. LI, C. CHEN, E. ZHAN, N. TA et W. SHEN, *Catal. Commun.* 51 **2014** p. 58–62.
- [94] A. CORMA et S. IBORRA, “Optimization of Alkaline Earth Metal Oxide and Hydroxide Catalysts for Base-Catalyzed Reactions” in : *Advances in Catalysis* t. 49 Elsevier, 2006, p. 239–302 ISBN : 9780120078493.
- [95] W. C. CONNER et J. L. FALCONER, *Chem. Rev.* 95 **1995** p. 759–788.
- [96] R. SHI, F. WANG, X. MU, N. TA, Y. LI, X. HUANG et W. SHEN, *Chinese J. Catal.* 31 **2010** p. 626–630.
- [97] K.-i. SHIMIZU, K. SUGINO, K. SAWABE et A. SATSUMA, *Chem. Eur. J.* 15 **2009** p. 2341–2351.
- [98] W. FANG, Q. ZHANG, J. CHEN, W. DENG et Y. WANG, *Chem. Commun.* 46 **2010** p. 1547–1549.
- [99] J. I. DI COSIMO, V. K. DÍEZ, M. XU, E. IGLESIA et C. R. APESTEGUÍA, *J. Catal.* 178 **1998** p. 499–510.
- [100] J. B. SCHWARZ et A. I. MEYERS, *J. Org. Chem.* 60 **1995** p. 6511–6514.
- [101] Y. COQUEREL et J. RODRIGUEZ, *Arkivoc* 11 **2008** p. 227–237.
- [102] K. YAMAGUCHI, T. KOIKE, M. KOTANI, M. MATSUSHITA, S. SHINACHI et N. MIZUNO, *Chem. Eur. J.* 11 **2005** p. 6574–6582.
- [103] E. G. CORKUM, S. KALAPUGAMA, M. J. HASS et S. H. BERGENS, *RSC Adv.* 2 **2012** p. 3473–3476.
- [104] Y. COQUEREL, P. BRÉMOND et J. RODRIGUEZ, *J. Organomet. Chem.* 692 **2007** p. 4805–4808.
- [105] G. SABITHA, S. NAYAK, M. BHIKSHAPATHI et J. S. YADAV, *Org. Lett.* 13 **2011** p. 382–385.
-

- [106] F. ZACCHERIA, N. RAVASIO, A. FUSI, M. RODONDI et R. PSARO, *Adv. Synth. Catal.* **347** **2005** p. 1267–1272.
- [107] E. SADEGHMOGHADDAM, K. GAÏEB et Y.-S. SHON, *Appl. Catal. A Gen.* **405** **2011** p. 137–141.
- [108] Q. WANG et C. CHEN, *Org. Lett.* **10** **2008** p. 1223–1226.
- [109] M. G. CONSTANTINO, A. BEATRIZ, G. V. J. da SILVA et J. ZUKERMAN-SCHPECTOR, *Synthetic Commun.* **31** **2001** p. 3329–3336.
- [110] K. SHIMIZU, K. SHIMURA, M. NISHIMURA et A. SATSUMA, *RSC Adv.* **1** **2011** p. 1310–1317.
- [111] M. DIXIT, M. MISHRA, P. A. JOSHI et D. O. SHAH, *Catal. Commun.* **33** **2013** p. 80–83.
- [112] C. AELLIG, F. JENNY, D. SCHOLZ, P. WOLF, I. GIOVINAZZO, F. KOLLHOFF et I. HERMANS, *Catal. Sci. Technol.* **4** **2014** p. 2326–2331.
- [113] S. BRUNAUER, P. H. EMMETT et E. TELLER, *J. Am. Chem. Soc.* **60** **1938** p. 309–319.
- [114] H. van DAM et H. van BEKKUM, *J. Catal.* **131** **1991** p. 335–349.
- [115] M. A. ARAMENDÍA, J. A. BENÍTEZ, V. BORAU, C. JIMÉNEZ, J. M. MARINAS, J. R. RUIZ et F. URBANO, *Langmuir* **15** **1999** p. 1192–1197.
- [116] C. XU, J. K. BARTLEY, D. I. ENACHE, D. W. KNIGHT et G. J. HUTCHINGS, *Synthesis* **2005** p. 3468–3476.
- [117] F. CAVANI, F. TRIFIRO et A. VACCARI, *Catal. Today* **11** **1991** p. 173–301.
- [118] M. DIXIT, M. MISHRA, P. JOSHI et D. SHAH, *J. Ind. Eng. Chem.* **19** **2013** p. 458–468.
- [119] N. RAVASIO et M. ROSSI, *J. Org. Chem.* **56** **1991** p. 4329–4333.
- [120] F. BOCCUZZI, S. COLUCCIA, G. MARTRA et N. RAVASIO, *J. Catal.* **184** **1999** p. 316–326.
- [121] M. S. G. BAYTHOUN et F. R. SALE, *J. Mater. Sci.* **17** **1982** p. 2757–2769.
- [122] H. M. ZHANG, Y. TERAOKA et N. YAMAZOE, *Appl. Catal.* **41** **1988** p. 137–146.
- [123] S. MENTUS, D. JELIĆ et V. GRUDIĆ, *J. Therm. Anal. Calorim.* **90** **2007** p. 393–397.
- [124] M. BESSON, F. LAHMER, P. GALLEZOT, P. FURTES et G. FLÈCHE, *J. Catal.* **152** **1995** p. 116–121.
- [125] T. GEREZ, *Oxydation sélective d'alcools par l'air sur métaux supportés* rapport de stage IRCELYON, 2011.
- [126] Y. MIKAMI, A. NOUJIMA, T. MITSUDOME, T. MIZUGAKI, K. JITSUKAWA et K. KANEDA, *Chem. Lett.* **39** **2010** p. 223–225.
- [127] T. SUZUKI, K. WADA et Y. WATANABE, *Ind. Eng. Chem. Res.* **30** **1991** p. 1719–1725.
- [128] W. HÖLDERICH, “Process for preparing pseudoionone” WO2012022562A1 2012.
- [129] A. SHIRSAT, M. ALI, K. KAIMAL, S. BHARADWAJ et D. DAS, *Thermochim. Acta* **399** **2003** p. 167–170.

- [130] R. M. RIOUX et M. A. VANNICE, *J. Catal.* 216 **2003** p. 362–376.
- [131] F. FIGUERAS, J. LOPEZ, J. SANCHEZVALENTE, T. VU, J. CLACENS et J. PALOMEQUE, *J. Catal.* 211 **2002** p. 144–149.





Dans la présente étude, la compatibilité de la méthode d'oxydation catalytique aérobie avec des molécules poly-fonctionnelles a été évaluée. La déshydrogénation du géraniol en géraniol a été réalisée en conditions douces (mélange t-BuOH/eau comme solvant, 40 °C) en présence de catalyseurs Pt/C qui doivent être promus au bismuth afin d'éviter la lixiviation du Pt. A 90 °C, les catalyseurs Pt/C se sont montrés efficaces pour l'oxydation sélective du 8-chloro-1-octanol en acide 8-chlorooctanoïque. Par contre, d'autres substrats n'ont pas pu être transformés sélectivement en aldéhyde ou en acide à cause de leur sensibilité vis-à-vis de l'oxygène (alcool-A) ou de leur réactivité particulière (5-chloro-1-pentanol qui est cyclisé en produits non désirés).

Alternativement, le transfert d'H alcool/accepteur en conditions anaérobies a été développé. Le géraniol est le substrat modèle de choix pour cette étude puisqu'il comporte des fonctions réductibles : il convient donc de réaliser soit la déshydrogénation sélective de sa fonction alcool, soit son isomérisation lorsque la fonction alcool est déshydrogénée en même temps qu'une fonction réductible est hydrogénée au sein de la molécule. Quelques métaux nobles ont été évalués pour cette transformation (notamment Pd en présence d'alcène comme accepteur d'H et Ag en l'absence d'accepteur), mais les performances ou les sélectivités en produits d'intérêt sont médiocres. Les catalyseurs au Cu ont montré un potentiel beaucoup plus prometteur, et de nombreux supports ont été évalués. Le styrène utilisé comme accepteur d'H ne permet pas d'obtenir sélectivement le produit de déshydrogénation du géraniol (citral), par contre l'utilisation d'un accepteur d'H confidentiel permet d'obtenir sélectivement le citral sans former de citronellal (produit d'isomérisation de la fonction alcool allylique) en présence de catalyseur au cuivre sur un support ex-hydrotalcite. En l'absence d'accepteur, ce catalyseur permet l'isomérisation sélective de différents alcools allyliques secondaires avec des sélectivités d'environ 90 % en cétones saturées.

---

Catalysts development for hydrogen transfer. Application to bio-based compounds.

---

In this study, we evaluated the compatibility of polyfunctional alcohols with catalytic aerobic oxidation systems. Geraniol dehydrogenation was carried out in mild conditions (t-BuOH/water mixture as solvent, 40 °C) in the presence of Pt/C (promoted with Bi to avoid leaching). These catalysts are efficient for the oxidation of 8-chloro-1-octanol into corresponding acid at 90 °C. However, other reactants were not selectively transformed into aldehyds or acids because of their oxygen sensivity (alcool-A) or their particular reactivity toward cyclization products (5-chloro-1-pentanol).

In parallel, H transfer dehydrogenation was developed in anaerobic conditions. Geraniol was chosen as a model molecule since it can be selectively dehydrogenated or isomerized (a reducible function on the substrate is hydrogenated when alcohol function is dehydrogenated). Some noble metals were evaluated for these reactions (Pd in the presence of alkene as H acceptor or Ag for acceptorless dehydrogenation), but performances and selectivities are quite low. Copper catalysts showed better results, and a lot of supports were evaluated. Selectivity toward dehydrogenation product (citral) is not total when styren is used as hydrogen acceptor, but the use of another H acceptor (confidential) in the presence of copper supported on modified hydrotalcite catalyst allows selective dehydrogenation of geraniol without isomerization into citronellal. Without H acceptor, this catalyst leads to selective isomerization of secondary allylic alcohols into saturated ketones (90 % selectivity).

---

DISCIPLINE : Chimie

---

MOTS-CLÉS : oxydation aérobie, platine sur charbon, alcools, allylique, géraniol, transfert d'hydrogène, déshydrogénation, hydrogénation par transfert, accepteur d'hydrogène, catalyse hétérogène, cuivre, support basique, hydrotalcite, magnésium, aluminium, lanthane.

KEYWORDS : aerobic oxidation, platinum on carbon, alcohols, allylic, geraniol, hydrogen transfer, dehydrogenation, transfer hydrogenation, hydrogen acceptor, heterogeneous catalysis, copper, basic support, hydrotalcite, magnesium, aluminium, lanthanum.

---