



HAL
open science

Synthèse et caractérisation de catalyseurs acido-basiques par greffage covalent sur supports carbonés. Application dans le domaine de la valorisation de molécules bio-sourcées

Minrui Xu

► **To cite this version:**

Minrui Xu. Synthèse et caractérisation de catalyseurs acido-basiques par greffage covalent sur supports carbonés. Application dans le domaine de la valorisation de molécules bio-sourcées. Catalyse. Université de Poitiers, 2019. Français. NNT : 2019POIT2292 . tel-02477549

HAL Id: tel-02477549

<https://theses.hal.science/tel-02477549>

Submitted on 13 Feb 2020

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.

THESE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

Chimie Ecologie Géosciences Agrosociétés « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Minrui XU

Ingénieur diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand

Synthèse et caractérisation de catalyseurs acido-basiques par greffage covalent sur supports carbonés. Application dans le domaine de la valorisation de molécules bio-sourcées.

Directeurs de Thèse :

Dr. Jean-Marc CLACENS

Dr. Frédéric RICHARD

Soutenue le 7 novembre 2019

devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteur :

Michèle BESSON
Hélène LAURON-PERNOT

IRCELYON
LRS

Directrice de Recherche CNRS
Professeur des Universités

Membre du jury :

Catherine BATIOT-DUPEYRAT
Jean-Marc CLACENS
Frédéric RICHARD
Matthieu CORBET

IC2MP
IC2MP
IC2MP
Solvay

Professeur des Universités
Directeur de Recherche CNRS
Maître de Conférences HDR
Ingénieur R&I

THESE

Pour l'obtention du Grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS
(Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées)
(Diplôme National - Arrêté du 25 mai 2016)

Ecole Doctorale :

Chimie Ecologie Géosciences Agrosociétés « *Théodore Monod* »

Secteur de Recherche : Chimie organique, minérale et industrielle

Présentée par :

Minrui XU

Ingénieur diplômé de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand

Synthèse et caractérisation de catalyseurs acido-basiques par greffage covalent sur supports carbonés. Application dans le domaine de la valorisation de molécules bio-sourcées.

Directeurs de Thèse :

Dr. Jean-Marc CLACENS

Dr. Frédéric RICHARD

Soutenue le 7 novembre 2019

devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteur :

Michèle BESSON
Hélène LAURON-PERNOT

IRCELYON
LRS

Directrice de Recherche CNRS
Professeur des Universités

Membre du jury :

Catherine BATIOT-DUPEYRAT
Jean-Marc CLACENS
Frédéric RICHARD
Matthieu CORBET

IC2MP
IC2MP
IC2MP
Solvay

Professeur des Universités
Directeur de Recherche CNRS
Maître de Conférences HDR
Ingénieur R&I

Table des matières

Remerciements	13
Introduction générale.....	15
Chapitre 1 : Partie bibliographique	17
1. Les matériaux carbonés et leurs applications en catalyse	19
1.1. Différents types de matériaux carbonés	19
1.1.1. Les charbons actifs	19
1.1.2. Le noir de carbone.....	21
1.1.3. Les graphites naturels et synthétiques pulvérulents	22
1.1.4. Les fullerènes	23
1.1.5. Les nanotubes de carbone	25
1.2. Fonctionnalisation de matériaux carbonés	27
1.2.1. Fonctionnalisation des matériaux carbonés par traitement thermique en présence de H ₂ SO ₄ et SO ₃	27
1.2.2. Fonctionnalisation radicalaire avec des alcènes terminaux.....	30
1.2.3. Fonctionnalisation de matériaux carbonés par la chimie du diazonium	30
2. Production et valorisation du furfural	40
2.1 Généralités sur la Biomasse	40
2.1.1. La Cellulose.....	41
2.1.2. Les lignines	42
2.1.3. Les hémicelluloses	43
2.2. Production du furfural : hydrolyse et cyclodéshydratation	45
2.3. Valorisation du furfural	47
2.3.1. Généralités.....	47
2.3.2 Conversion du furfural en composés à 4 carbonés.....	48
2.3.3. Conversion du furfural en composés à 5 carbonés.....	50
2.3.4. Conversion du furfural en composés à 8-13 carbonés	51

3. Catalyse à l'interface par émulsions de Pickering (PIC).....	53
3.1. Emulsions de Pickering	53
3.2.1. Généralités sur les émulsions de Pickering	53
3.2.2. Emulsions de Pickering stabilisées par particules à base de carbone	54
3.2. Catalyse à l'interface entre deux phases stabilisée par émulsions de Pickering	57
4. Réactions modèles.....	60
4.1. Acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol	60
4.2. Condensation de Knoevenagel	63
5. Conclusion de la partie bibliographique et objectifs de la thèse	68
Chapitre 2 : Partie Expérimentale	69
1. Techniques de caractérisation	71
1.1. Analyse élémentaire (C.N.H.S).....	71
1.2. Adsorption et désorption d'azote	72
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	74
1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	75
1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	75
1.6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS).....	76
1.7. Analyse par spectroscopie Raman.....	77
2. Nature des matériaux carbonés commerciaux étudiés	78
2.1. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote	78
2.2. Analyse élémentaire et thermogravimétrique.....	79
2.3. Spectroscopie Raman	80
2.4. Spectroscopie Infra-Rouge	82
2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	83
3. Procédure de fonctionnalisation des matériaux carbonés.....	85
3.1. Synthèse des solides acides carbonés en milieu aqueux	85
3.2. Modification des HLB des solides acides carbonés	85

3.2.1. Hydrophilisation du Darco-0.25ASFL	86
3.2.2. Lipophilisation du Darco-0.25ASFL.....	86
3.3. Synthèse des solides basiques carbonés	87
4. Mesure des activités des catalyseurs dans les réactions modèles.....	88
4.1. Mode opératoire général de l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol	88
4.1.1. Condition expérimentale de l'acétalisation	88
4.1.2. Méthode analytique pour l'identification des composés	88
4.1.3. Recyclage du catalyseur de référence Darco-0.50ASFL.....	90
4.2. Mode opératoire général de la condensation de Knœvenagel.....	90
4.2.1. Condition expérimentale de la condensation de Knœvenagel	90
4.2.2. Méthode analytique pour l'identification des composés.....	91
4.2.3. Etude sur le recyclage du catalyseur de référence.....	91
5. Quantification des réactifs et produits.....	93
5.1. Données commerciales des réactifs et produits.....	93
5.2. Étalonnage par chromatographie en phase liquide à haute performance	93
5.2.1. Procédure.....	93
5.2.2. Droites d'étalonnage.....	94
5.3. Étalonnage par chromatographie en phase gazeuse	94
5.3.1. Procédure.....	94
5.3.2. Droites d'étalonnage.....	95
6. Mesure du volume des émulsions de Pickering	96
Chapitre 3. Synthèses et caractérisations des solides acides carbonés et leurs applications dans l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol	99
1. Synthèses et caractérisations	101
1.1. Darco fonctionnalisé avec différents rapports massiques précurseur / support	101
1.1.1. Propriété physico-chimiques des solides acides carbonés	101
1.1.2. Morphologie et propriétés structurales du Darco-0.50ASFL.....	105

1.1.3. Identification des bandes caractéristiques du motif Ph-SO ₃ H par IR	106
1.1.4. Analyse XPS des solides fonctionnalisés	107
1.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	110
1.2. Solides fonctionnalisés à base de différents supports carbonés	112
1.3. Modulation du caractère lipophile et hydrophile	114
1.3.1. Identification des motifs greffés par FT-IR.....	114
1.3.2. Propriétés physico-chimiques des solides acides de HLB modifiés	116
2. Propriétés catalytiques dans la réaction d'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol	118
2.1. Modélisation du profil cinétique de l'acétalisation	118
2.2 Condition conventionnelle avec solvant vs Condition PIC	120
2.2.1. Stabilité des émulsions de Pickering en présence du Darco et du Darco-0.50ASFL	120
2.2.2. Activités déterminées en condition avec solvant et en condition PIC	121
2.3. Activités des solides à base de Darco de teneurs différentes en Ph-SO ₃ H.....	126
2.4. Modulation du caractère hydrophile lipophile du Darco-0.25ASFL	130
2.4.1. Stabilité des émulsions de Pickering en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-NO ₂ et du Darco-0.25ASFL@Ph-CF ₃	130
2.4.2. Activités du Darco-0.50ASFL@Ph-NO ₂ et du Darco-0.25ASFL@CF ₃ déterminées en condition PIC	131
2.5. Recyclage du Darco-0.50ASFL	133
2.6. Profils cinétiques de la série des solides acides sur différents supports carbonés ..	135
Chapitre 4 : Synthèses, caractérisation des solides basiques carbonés et leurs applications dans la condensation de Knœvenagel du furfural avec le malononitrile	137
1. Solides basiques greffés avec le motif Ph-NH ₂	139
1.1. Introduction	139
1.2. Caractérisations	140
1.2.1. Propriétés physico-chimiques	140

1.2.2. Identifications des bandes caractéristiques par FT-IR	142
1.2.3. Morphologie évaluée par MEB	143
1.2.4. Analyse thermogravimétrique	144
1.2.5 Analyse par XPS	145
1.3. Applications catalytiques	148
2. Solides basiques greffés avec divers groupements de type amine tertiaire.....	152
2.1. Introduction	152
2.2 Caractérisations	152
2.2.1. Propriétés physico-chimiques	152
2.2.2. Analyse FT-IR.....	153
2.2.3. Analyse du Darco-0.5IM par XPS	155
2.3. Tests catalytiques	159
Chapitre 5 : Conclusions générales	163
Bibliographie	167
Annexe I : Droites d'étalonnage.....	173
Droite d'étalonnage du dodécanal.....	173
Droite d'étalonnage du 2-undecyl-1,3-dioxolane (acétal gras).....	174
Droite d'étalonnage du furfural.....	175
Droite d'étalonnage du malononitrile	176
Droite d'étalonnage du 2-furanylméthylènemalononitrile (FMMN).....	177
Annexe II : Publications scientifiques.....	178

Remerciements

Parfois forcé par les règles de bienséance, mais le plus souvent sincère et honnête, voici sans doute le chapitre le plus intéressant et le plus lu d'un manuscrit de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier Madame Catherine BATIOU-DUPERAT d'avoir accepté de présider le jury. Je suis particulièrement reconnaissant envers Mesdames Michèle BESSON et Hélène LAURON-PERNOT d'avoir accepté de juger ce travail.

Que Messieurs Patrick MASTRO et Philippe MARION trouvent ici l'expression de toute ma considération et de toute ma gratitude pour m'avoir accordé un financement CIFRE et m'avoir proposé ce projet de recherche intéressant en collaboration avec Solvay.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur Jean-Marc CLACENS pour m'avoir accordé sa confiance, pour m'avoir guidé au cours de ces trois années et pour ses bienveillances permanentes. Toujours enthousiaste, il m'a armé d'un soutien indéfectible qui m'a permis de réaliser ce travail.

Je remercie tout particulièrement Monsieur Frédéric RICHARD qui m'a encadré durant cette thèse en tant que co-directeur de thèse. Il a su me soutenir et me supporter dans les moments difficiles, se montrer disponible, et me faire part de son expérience. Qu'il soit convaincu de toute mon amitié et de toute ma reconnaissance.

Je ne manquerai pas d'exprimer ma reconnaissance à Monsieur Matthieu CORBET avec qui j'ai eu un grand plaisir à discuter autour de mon pays et ma ville natale. Je le remercie sincèrement pour son expertise en chimie organique et son aide permanent dans la direction de cette thèse en tant que référent industriel.

Evidemment, je n'oublie pas Madame Claire GUICHARD, Messieurs Claude ROUVIER, Georges BASHIARDES, Christophe COUTANCEAUX et Stève BARANTON, que j'ai eu le plaisir de côtoyer. Leur bonne humeur et leurs bons conseils m'ont accompagné tout au long de ces 3 ans inoubliables.

Pendant cette thèse, j'ai eu un grand plaisir de partager le laboratoire et le bureau avec Houçine, Florent, Thibault, Roméo, Neha et Yawen. Je n'oublierai pas nos conversations pleines d'humour et les bons moments que nous avons passés au bureau 222.

Introduction générale

Ce manuscrit de thèse consiste à présenter mes travaux de recherche sur la fonctionnalisation des matériaux carbonés dont la stabilité chimique dans les milieux acides ou basiques est considérée relativement meilleure que celle des matériaux siliciques. Le greffage *via* la chimie du diazonium est la méthode mise en œuvre tout au long de ce travail de thèse pour la synthèse de catalyseurs acides ou basiques à base de carbone. Il a pour avantage de fonctionnaliser la surface du carbone de manière simple et efficace non seulement en milieu aqueux mais aussi en milieu organique en condition douce (température ambiante et pression atmosphérique) et en l'absence de réactifs corrosifs tels que l'acide sulfurique.

La fonctionnalisation des supports carbonés par des greffons aminés et sulfoniques a permis de leur conférer des propriétés catalytiques basiques et acides respectivement. Ces solides fonctionnalisés ont été examinés par diverses techniques de caractérisation et leurs activités catalytiques ont été évaluées dans deux réactions modèles visant à valoriser des molécules plateforme issues de la biomasse. Pour cela, les solides basiques carbonés ont été évalués dans la condensation de Knœvenagel entre le furfural et le malononitrile. Les solides acides carbonés à la fois émulsifiants et catalytiques ont créé des émulsions de Pickering stabilisées à l'interface du dodécanal et de l'éthylène glycol et catalysé cette acétalisation bi-phasique.

Ce manuscrit de thèse est divisé en 5 chapitres. Le premier chapitre est consacré à la partie bibliographique dans laquelle une présentation rapide des matériaux carbonés ainsi que les généralités sur des méthodes de fonctionnalisation (préparation et caractérisation du solide) ont été abordées. Une description succincte des différents types de biomasse et la présentation de la technologie PIC (*Pickering Interfacial Catalysis*) est également proposée. Dans la seconde partie, la nature des matériaux carbonés choisis pour l'étude, les procédures de fonctionnalisation de ces matériaux commerciaux, la description des techniques de caractérisation utilisées, ainsi que les protocoles de tests catalytiques ont été successivement évoqués. Un accent a été mis sur la quantification des composés dans les milieux réactionnels par HPLC et GC. Le troisième chapitre expose les synthèses et caractérisations des solides acides carbonés de taux de couverture en acide sulfonique différent et de caractère hydrophilie/hydrophobie différent. L'apport des émulsions de Pickering dans l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol grâce à nos solides acides carbonés est illustré dans le même chapitre. Et enfin, le quatrième chapitre est consacré à la synthèse des solides basiques carbonés

et l'utilisation de ces derniers dans la réaction de Knœvenagel du furfural par le malononitrile. Le cinquième chapitre consiste à résumer l'ensemble des travaux de recherche.

Un autre travail est inclus dans l'annexe sous forme de publication. Dans le cadre d'un projet sur la valorisation du furfural en précurseurs du carburant bio-sourcé, les hydroxyfluorures de magnésium $\text{MgF}_x(\text{OH})_{2-x}$ ont été testés dans l'aldolisation du furfural par l'acétone. Cette nouvelle catégorie de catalyseur a manifesté une réactivité et sélectivité intéressantes.

Chapitre 1 : Partie bibliographique

1. Les matériaux carbonés et leurs applications en catalyse

1.1. Différents types de matériaux carbonés

1.1.1. Les charbons actifs

Le charbon actif, aussi appelé carbone activé, est un matériau carboné à structure poreuse ayant un grand pouvoir adsorbant [1]. Les charbons actifs peuvent être classés en fonction de la granulométrie des particules en mm ou en mesh. Il existe 3 principaux types de granulométrie : les charbons en poudre (CAP), les charbons en grain (CAG) et les charbons extrudés (CAE). D'après les statistiques en 2015, ces 3 catégories occupent respectivement 55%, 36% et 9% de la production totale du charbon actif [2]. Les applications des charbons actifs sont omniprésentes dans la vie quotidienne et il est possible d'énumérer plusieurs types d'application tels que le traitement des eaux, la purification des gaz et les usages pour la chimie fine. La **Figure 1** illustre la proportion des principales applications des charbons actifs. D'après la figure, environ 80% des applications sont liées à la purification grâce au pouvoir adsorbant du charbon actif [2].

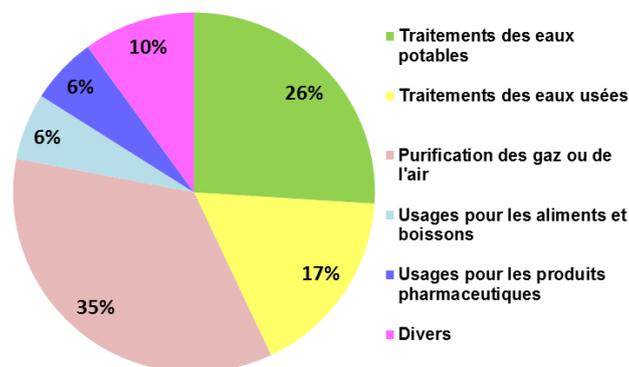


Figure 1 : Proportion des principales applications des charbons actifs [2]

L'origine du charbon actif provient de différentes sources à haute teneur en carbone comme les ressources végétales riches en fibres cellulosiques (écorce, coques de noix, noyaux olives) et les charbons : anthracite (93-97% de teneur en carbone), lignite (50-60% de teneur en carbone), et bitumineux (75-90% de teneur en carbone). Le diamètre des pores dépend des pores existant dans la matière première de départ. Le charbon actif à base de bois possède des méso et macropores et ainsi permet d'exalter de bonnes propriétés décolorantes. Le charbon actif à base de noix de coco est généralement très pur avec un taux de cendre entre 3 et 5% [2] et il dispose d'une grande surface spécifique avec une proportion importante de micropores (< 2nm). Quant

au charbon actif à base de charbons, la surface spécifique est aussi grande mais il possède des mésopores (2-50 nm) et micropores (< 2nm).

Durant leur procédé de fabrication, la matière première du charbon actif (charbons, noix de coco et bois) subit dans un premier temps une carbonisation (ou pyrolyse) à haute température pour créer une première porosité. En effet, les éléments autres que le carbone laissent des pores dans la matrice carbonée lorsqu'ils se volatilisent. Dans un second temps, une activation chimique ou une activation à la vapeur à haute température permet d'augmenter le pouvoir adsorbant, notamment en éliminant les goudrons qui obstruent les pores. L'activation chimique se fait généralement avec un agent déshydratant comme l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Le matériau de départ est imprégné avec l'agent déshydratant sous forme de pâte dans un premier temps puis est calciné à une température élevée allant de 500 à 800 °C pour activer le carbone. Le matériau obtenu après le traitement thermique est lavé, séché, broyé en poudre et tamisé. L'activation chimique permet au carbone d'avoir une structure ouverte disposant de méso ou macropores qui sont susceptibles d'adsorber des molécules de grandes tailles.

Des groupements fonctionnels de surface, notamment des fonctions oxygénées peuvent être introduites sur la surface du carbone lors de l'étape d'activation [3]. La nature de ces fonctions dépend de la composition de la matière première et du mode d'activation. En général, lorsque le charbon actif subit un traitement avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution, des fonctions oxygénées additionnelles sont formées. 3 types de sites (acide, basique et neutre) peuvent être créés à la surface du carbone lors de l'activation (**Figure 2**). Les sites acides sont des acides carboxyliques ($Ph-COOH$) et des fonctions phénoliques ($Ph-OH$). Les sites neutres sont des composés carbonyles ($Ph-C=O$), des anhydrides ($Ph-(C=O-O-O=C)$) et des éthers ($Ph(-O-)Ph$), etc... En ce qui concerne les sites basiques, ils sont principalement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Ces derniers représentent les feuillets polyaromatiques constituant la structure du charbon actif. Le processus d'oxydation augmente la proportion en oxygène et, par conséquent, décroît la basicité à la surface.

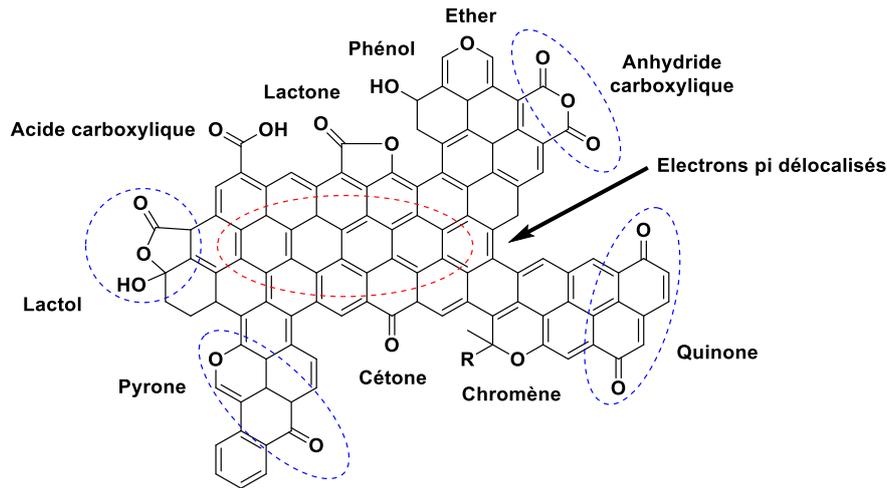


Figure 2 : Fonctions présentes sur la surface d'un charbon actif [3]

1.1.2. Le noir de carbone

Le noir de carbone est un type de carbone de taille de particule très fine se situant généralement entre 10 et 250 nm, avec une majorité entre 16 et 70 nm. Ces nanoparticules forment des agrégats aux alentours de 140 nm qui sont composés de quelques particules fusionnées ensemble [4]. La force de type Van der Waals permet à ces agrégats de former des agglomérats de taille plus importante (Figure 3).

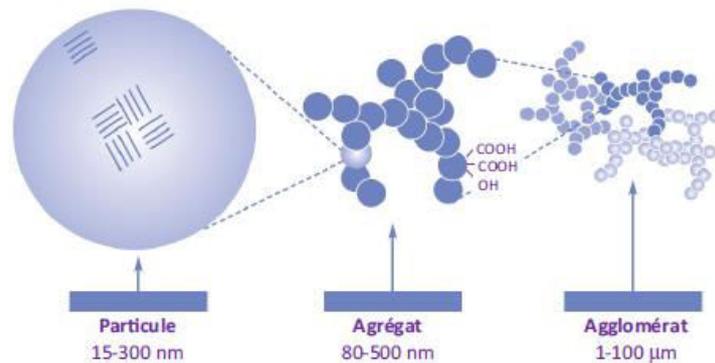
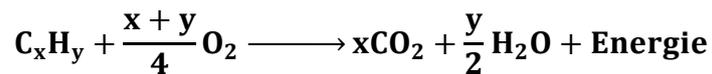


Figure 3 : Particules et agglomérat du noir de carbone [5]

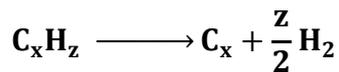
Le marché du noir de carbone était de plus de 8 millions de tonnes en 2006 [4] et d'environ 12 millions de tonnes par an en 2015 [5]. Il se répartit dans l'industrie du caoutchouc pour le renfort dans divers produits notamment, les pneus (90%); l'industrie des pigments pour la production des encres et des peintures (9%) et la fabrication des divers produits tels que des batteries et des isolants pour les températures élevées (1%) [5].

La fabrication du noir de carbone se fait actuellement par le procédé au fourneau qui consiste en la décomposition thermique de résidus pétroliers lourds tels que des huiles aromatiques résiduelles au cours des opérations de raffinages et du cracking d'éthylène. Il existe 2 catégories de procédé qui sont respectivement la combustion partielle et la synthèse haute température.

En ce qui concerne les procédés par combustion partielle, il s'agit de la combustion partielle d'hydrocarbures (C_xH_y). Dans un premier temps, les hydrocarbures sont brûlés en présence d'oxygène :



L'énergie nécessaire fournie par la combustion partielle de l'hydrocarbure est utilisée pour le craquage de la partie non brûlée :



La synthèse haute température se réalise à des températures élevées (autour de 2000 °C) afin d'obtenir une décomposition thermique complète. Les noirs de carbones ainsi obtenus sont les plus purs et ont des propriétés comparables aux noirs de carbone « furnace ».

Généralement, l'hydrocarbure utilisé pour la production du noir de carbone est l'acétylène. Le noir de carbone fabriqué à partir de l'acétylène est ainsi appelé le noir d'acétylène. Différents types de noir de carbone peuvent être obtenus en variant plusieurs paramètres de synthèse tels que la température de réaction, les conditions aérodynamiques, le quenching et le conditionnement.

1.1.3. Les graphites naturels et synthétiques pulvérulents

Le graphite est un type de carbone cristallisé de couleur noire à l'éclat métallique. Sa structure cristalline correspond à un empilement de plans d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes d'hybridation sp^2 [6]. Les interactions entre les plans de graphite sont de type forces de Van der Waals qui favorisent le glissement des plans les uns sur les autres par application d'une contrainte mécanique. Cette particularité du graphite à se laisser facilement cliver lui confère des propriétés lubrifiantes. Mis à part les propriétés lubrifiantes, les poudres

de graphites sont largement utilisées dans d'autres domaines de la vie quotidienne. Chaque année, des tonnages de poudres de graphites naturels et synthétiques sont utilisés pour les piles alcalines, les batteries à ion lithium, les réfractaires et les balais pour moteurs électriques [6].

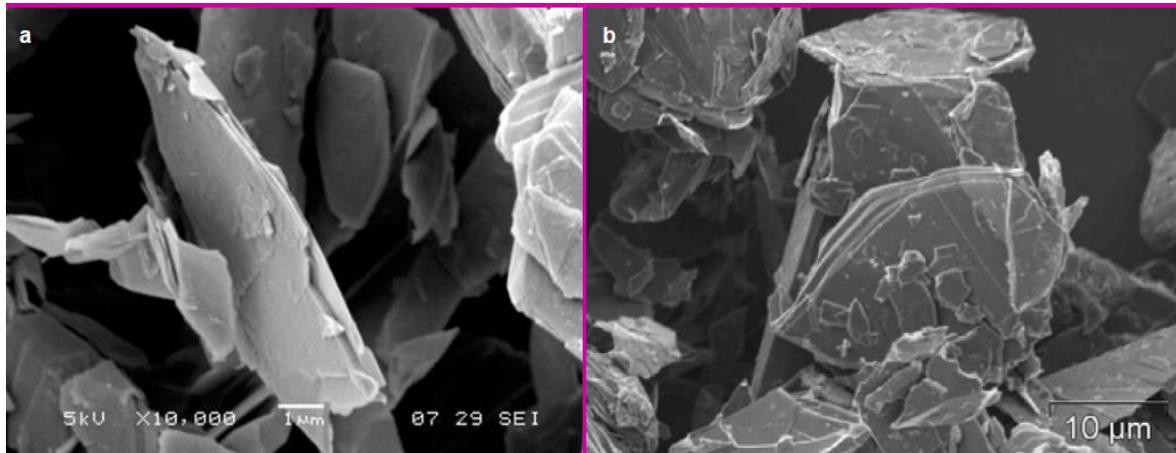


Figure 4 : Grains de graphites (a) synthétique et (b) naturel [6]

Le graphite peut être naturel et synthétique. Le graphite naturel est exploité à partir des minerais riches en graphites dont la teneur varie entre 3% et 20% par un procédé d'extraction et de concentration. Le minerai brut est concassé puis broyé en phase humide durant plusieurs phases successives dans le but de libérer une quantité maximale de paillettes de graphite et de préserver au mieux l'intégrité des paillettes de grandes dimensions. Les paillettes brutes sont sous forme de pâtes qui possèdent granulométries et puretés très variées. Une purification chimique est donc nécessaire afin d'obtenir un grade de pureté plus élevé. Pour ce faire, le graphite brut subit une lixiviation à l'acide fluorhydrique et à l'acide chlorhydrique ou une hydratation par la soude caustique suivie d'une lixiviation à l'acide chlorhydrique. Quant au graphite synthétique, il est obtenu par une graphitisation qui permet de transformer des précurseurs carbonés en graphite polycristallin sous courant électrique chauffé jusqu'à 3000 °C par effet Joule.

1.1.4. Les fullerènes

En 1985, Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley ont découvert un nouveau type de carbone similaire au graphite [7]. En 1996, ils ont obtenu le prix Nobel de Chimie pour cette découverte. Les fullerènes sont la troisième forme allotropique connue du carbone après le diamant et le graphite en l'état et ils sont généralement composés de carbone pouvant prendre une forme géométrique sphérique ou ellipsoïdale.

A l'instar du graphite, les fullerènes sont composés de feuilles d'anneaux hexagonaux et pentagonaux liés. La présence des anneaux pentagonaux et parfois heptagonaux dans les fullerènes empêche d'avoir une feuille plate. Les fullerènes avec une topologie à mailles fermées sont désignés de manière informelle par leur formule empirique, souvent écrite C_n , où n est le nombre d'atomes de carbone. Cependant, pour certaines valeurs de n , il peut y avoir plus d'un isomère.

Le fullerène C_{60} à l'image d'un ballon de football est la forme de fullerène la plus stable. Il présente une forme des ballons de football modernes à panneaux cousus. Cette molécule est composée de 60 atomes de carbone formant 20 hexagones et 12 pentagones, avec un atome de carbone au sommet de chaque polygone et une liaison à chaque côté du polygone [8]. D'après la **Figure 5**, chaque hexagone est adjacent à 3 hexagones et à trois pentagones et chaque pentagone est entouré par 5 hexagones.

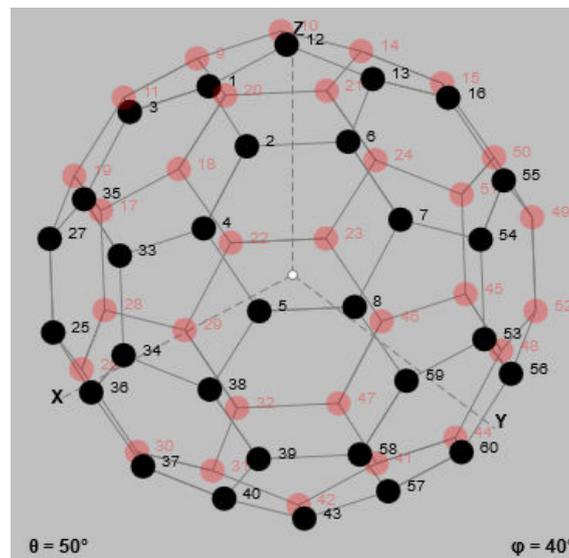


Figure 5 : Structure du fullerène C_{60} (atomes représentés en noir sont en avant du plan de projection et ceux représentés en rose sont en arrière de ce plan) [8]

En ce qui concerne la fabrication du fullerène C_{60} , ce dernier est généralement obtenu par voie de synthèse à haute température suivie d'une purification [9]. Le procédé de Krätschmer et Huffman consiste à vaporiser le graphite à une température supérieure à $3200\text{ }^\circ\text{C}$ et à le condenser dans une enceinte sous gaz inerte (hélium ou argon). Un arc électrique est établi entre deux électrodes de graphite. L'anode se consume pour former un plasma dont la température peut atteindre $6000\text{ }^\circ\text{C}$. Ce plasma se condense sur la cathode en un dépôt caoutchouteux et filamenteux évoquant une toile d'araignée très dense et contenant les fullerènes. La purification

des fullerènes après synthèse est indispensable car nous obtenons systématiquement des mélanges de C_{60} , C_{70} et d'homologues de rang supérieur lors de leur production.

En termes de réactivité, les fullerènes sont stables mais pas totalement non réactifs [10]. Les atomes de carbone hybridés sp^2 , dont l'énergie est minimale dans le graphite planaire, doivent être cintrés pour former la sphère ou le tube fermé, qui produit une déformation angulaire. La réaction caractéristique des fullerènes est une addition électrophile au niveau des doubles liaisons [6-6] (**Figure 6**) [11], qui réduit la contrainte angulaire en modifiant les carbones hybridés sp^2 en carbones hybridés sp^3 . La modification des orbitales hybridées entraîne la diminution des angles de liaison d'environ 120° dans les orbitales sp^2 à environ $109,5^\circ$ dans les orbitales sp^3 . Cette diminution des angles de liaison permet aux liaisons de se plier moins lors de la fermeture de la sphère ou du tube, et ainsi, la molécule devient plus stable.

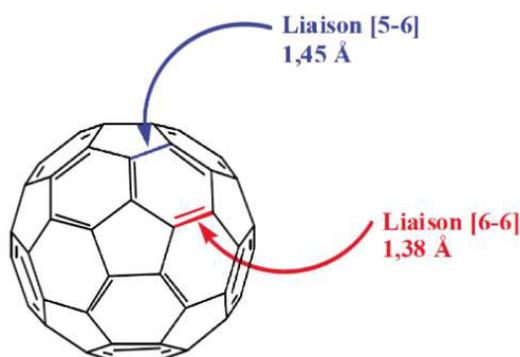


Figure 6 : Représentation du C_{60} et de ses deux types de liaisons [11]

1.1.5. Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été découverts par Sumio Iijima, en tant que sous-produit de la synthèse des fullerènes en 1991, lors de son analyse par microscopie électronique [12]. Ils se présentaient comme un dépôt noirâtre, dur et filamenteux. Ce dépôt s'est avéré être composé de tubes creux, fermés à leurs extrémités et constitués de carbone cristallisé.

Les nanotubes de carbone sont en fait des fullerènes cylindriques [13] et constituent avec ces derniers la troisième variété allotropique du carbone mis à part le diamant et le graphite (**Figure 7**) [14]. La largeur de ces tubes de carbone ne dépasse généralement pas quelques nanomètres, mais leur longueur peut varier de moins d'un micromètre à plusieurs millimètres. Ils ont souvent des extrémités fermées, mais ils peuvent aussi être ouverts. Il existe également des cas dans lesquels le tube a un diamètre réduit avant de se fermer. Leur structure moléculaire unique leur

confère des propriétés macroscopiques extraordinaires, notamment une résistance élevée à la traction, une conductivité électrique élevée, une ductilité élevée, une conductivité thermique élevée et une inactivité chimique relative [15].

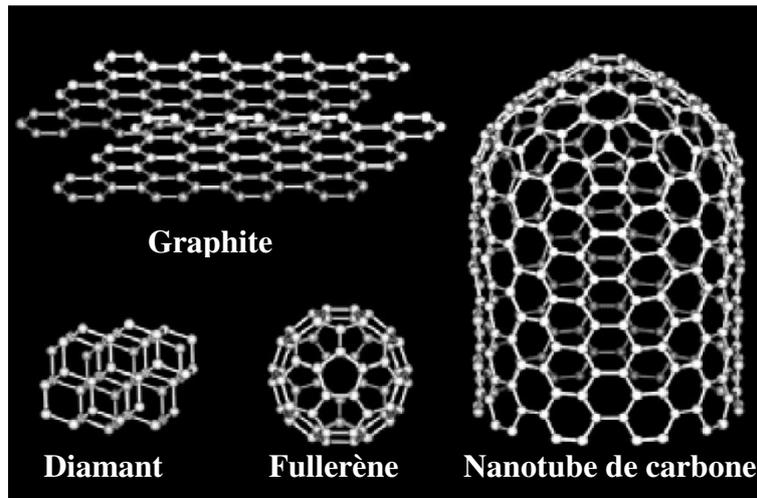


Figure 7 : Différentes variétés allotropiques du carbone [14]

Il existe deux types de nanotubes de carbone. Les nanotubes de carbone mono-feuillet, aussi appelés les nanotubes de carbone à paroi unique (Single-wall carbon nanotubes - SWCNT), ont été découverts indépendamment par Iijima *et al.* [16] et Bethune *et al.* [17] dans des chambres à arc de carbone similaires à celles utilisées pour produire des fullerènes. Ce type de matériaux est constitué d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même et qui peut être fermé à ses deux extrémités par une demi-molécule de fullerène et leur diamètre est de l'ordre du nanomètre. Les nanotubes de carbone mono-feuillet se regroupent lors de leur synthèse sous forme de fagots à la manière des cordes. Dans chaque faisceau, les tubes s'empilent de façon compacte et constituent un arrangement périodique de symétrie triangulaire (Figure 8) [14].

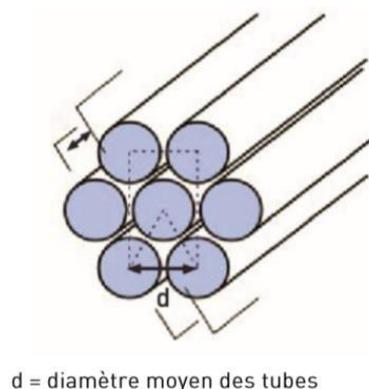


Figure 8 : Faisceau de nanotubes de carbone mono-feuillet [14]

Les nanotubes de carbone multi-feuillets également appelés les nanotubes de carbone à parois multiples (multi-wall carbon nanotubes - MWCNT) sont constitués de plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns dans les autres. Deux configurations différentes, basées soit sur un emboîtement de feuillets de graphène arrangés en cylindres concentriques, soit sur l'enroulement d'un unique feuillet de graphène en spirale peuvent être rencontrées (**Figure 9**) [14].



Figure 9 : Faisceau de nanotubes de carbone multi-feuillets : (a) formé de feuillets de graphène arrangés en cylindres concentriques ; (b) formé de feuillets de graphène arrangés enroulés en spirale

D'un point de vue industriel et applicatif, dans cette étude, nous nous focaliserons sur l'utilisation des charbons actifs et du noir de carbone en tant que supports carbonés pour la modification des propriétés de surface en raison de leurs prix bas et leurs disponibilités sur le marché.

1.2. Fonctionnalisation de matériaux carbonés

1.2.1. Fonctionnalisation des matériaux carbonés par traitement thermique en présence de H_2SO_4 et SO_3

La sulfonation des matériaux carbonés en présence de H_2SO_4 et SO_3 à haute température a été beaucoup rapportée dans la littérature. Les solides fonctionnalisés sont généralement utilisés pour des applications en catalyse acide. Nous pouvons lister plusieurs exemples dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Exemples sur la sulfonation des matériaux carbonés

Support carboné	Réactif	Sites acides (mmol g ⁻¹)	Application	Référence
Charbon actif (Warko)	H ₂ SO ₄ concentré	0,44	Hydrolyse de la cellulose	[18]
Charbon actif (Draco KB-B)	SO ₃	3,20	Elimination des ions métalliques en phase aqueuse	[19]
Charbon actif (WV-B20 pellet)	Oléum	0,81	Esterification de l'acide palmitique	[20]
Charbon actif (Starbons-300)	ClSO ₃ H/H ₂ SO ₄	1,8	Esterification de l'acide oléique	[21]
Nanotubes de carbone	H ₂ SO ₄ concentré	0,06	Esterification de l'acide acétique	[22]

Toda et al. ont rapporté un système catalytique initié par des solides acides à base de carbone obtenus à travers une carbonisation incomplète des saccharides en présence de l'acide sulfurique concentré [23]. La synthèse du catalyseur a été réalisée dans des conditions expérimentales sévères, notamment la température de pyrolyse élevée (> 300 ° C) et la température de sulfonation élevée (150 °C) en présence de l'acide sulfurique concentré en quantité en excès. Ils ont réussi à sulfoner les saccharides carbonisés par l'acide sulfurique concentré 150 °C via une substitution aromatique électrophile (**Figure 10**). Après 16h de réaction, le solide sulfoné est lavé par l'eau distillée chaude plusieurs fois jusqu'à ce que les ions sulfates ne soient plus détectés par le nitrate de baryum (BaSO₄). Le solide sulfoné a montré une sélectivité élevée en glucose lors de l'hydrolyse de la cellulose et une bonne recyclabilité pendant les recyclages catalytiques.

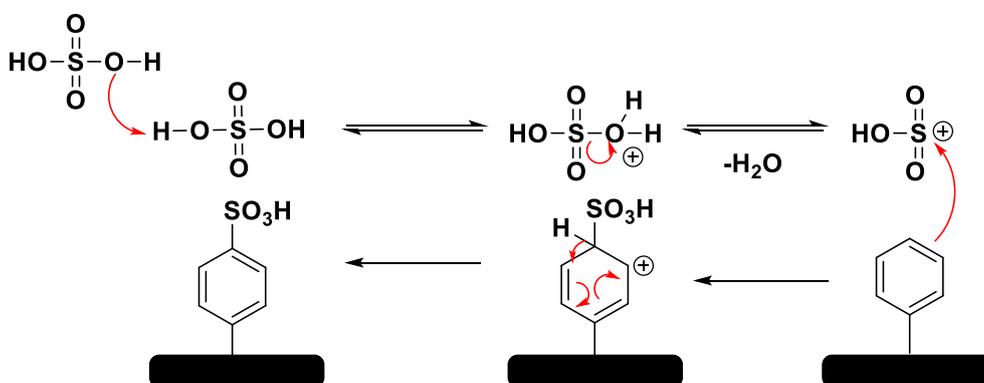


Figure 10 : Sulfonation des matériaux carbonés en présence de l'acide sulfurique concentré

Onda *et al.* [18] ont évité la synthèse des matériaux carbonés à partir de la carbonisation des saccharides et ont utilisé un charbon actif commercial pour effectuer la sulfonation tout en utilisant la même procédure de sulfonation que Toda. Leur matériau sulfoné à base de charbon actif a montré une activité élevée et une excellente sélectivité pour la production du glucose à partir des celluloses malgré la procédure impliquant l'acide sulfurique concentré et la haute température de sulfonation.

Yantasee *et al.* ont fonctionnalisé le charbon actif Darco KB-B (Aldrich Co.) en utilisant le trioxyde de soufre SO_3 . (**Figure 11**) [19] Leur étude montre que le charbon actif sulfoné ($\text{AC-SO}_3\text{H}$) peut être utilisé pour une application d'élimination des ions métalliques en phase aqueuse. Une autre méthode similaire porte sur la sulfonation du charbon actif par l'oléum. Le solide sulfoné a été testé dans l'estérification de l'acide palmitique et stéarique avec l'éthanol par l'équipe de Kastner [20].

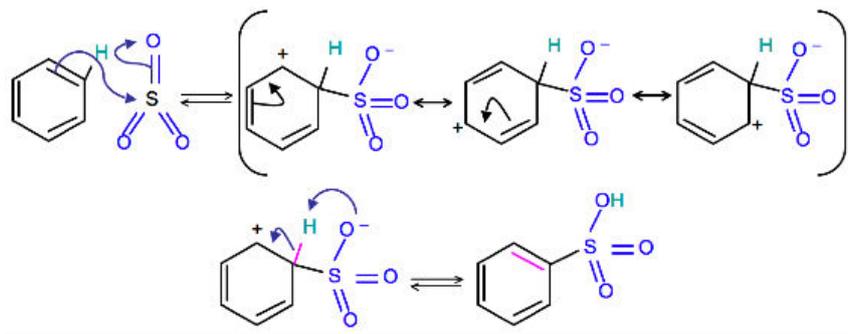


Figure 11 : Sulfonation des matériaux carbonés en présence du trioxyde de soufre SO_3

Une étude menée par Aldana *et al.* [21] montre qu'un mélange composé de ClSO_3H et H_2SO_4 est approprié pour la sulfonation du matériau carboné Starbons-300 (Starbons technologies Co.). Le solide sulfoné a montré une sélectivité à 100% en ester lors de l'estérification de l'acide oléique. Cependant, les sites actifs liés à la surface du carbone se lixivient en conduisant à une perte de 30% d'activité après le premier recyclage.

Yu *et al.* ont sulfoné les nanotubes de carbone mono-feuillet par l'acide sulfurique concentré à $300\text{ }^\circ\text{C}$ [22]. Les motifs $-\text{SO}_3\text{H}$ ont été greffés sur la surface des nanotubes de carbone avec un taux de greffage massique égal à 20%. Le solide fonctionnalisé a été utilisé dans l'estérification de l'acide acétique avec l'éthanol et il a montré une bonne productivité égale à $1,2\text{ mmol min}^{-1}\text{ g}^{-1}$ en acétate d'éthyle.

Malgré la réussite de ces travaux, l'utilisation de ces précurseurs de sulfonation n'est pas compatible avec un objectif de chimie douce, et difficilement applicable dans un contexte industriel.

1.2.2. Fonctionnalisation radicalaire avec des alcènes terminaux

La stabilité relative du carbone par rapport à la silice indique que la formation de nouvelles liaisons covalentes C-C à la surface du carbone est intrinsèquement difficile en raison de la force de liaison élevée du carbone et de l'impossibilité d'avoir des voies communes telles que les mécanismes S_N2 à la surface des matériaux solides.

Récemment, Zhang *et al.* ont développé une nouvelle méthode de fonctionnalisation des matériaux carbonés en utilisant des initiateurs radicalaires pour isoler des atomes d'hydrogènes sur la surface du carbone ; le carbone résultant ayant la tendance de se lier sélectivement à l'atome de C terminal des 1-alcènes dans une géométrie anti-Markovnikov [24].

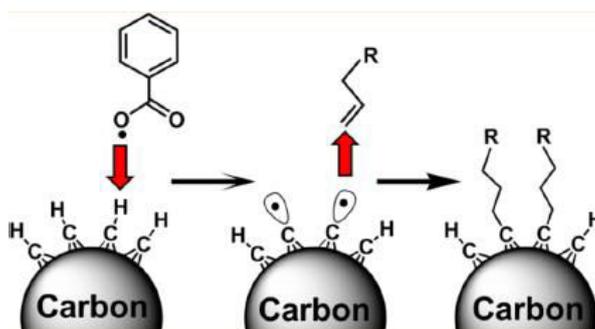


Figure 12 : Greffage radicalaire avec des alcènes terminaux

Cette méthode consiste à utiliser le peroxyde de benzoyle comme initiateur de radicaux et utiliser ces derniers pour arracher les atomes d'hydrogène à la surface d'un matériau carboné. Une fois que des radicaux sont formés à la surface du matériau carboné, un alcène terminal réagit avec ces radicaux pour terminer la combinaison (**Figure 12**). Cette méthode a pour avantage d'utiliser des alcènes terminaux comme réactifs qui fournissent une variété de groupement R en raison de la large gamme d'alcènes fonctionnalisés disponibles sur le marché.

1.2.3. Fonctionnalisation de matériaux carbonés par la chimie du diazonium

En comparaison avec les matériaux à base de silice, souvent utilisés pour la fonctionnalisation de catalyseurs, le carbone est considéré comme un matériau plus stable car la liaison C-C

formée après la fonctionnalisation est plus difficile à rompre que la liaison Si-O en milieu acide ou basique. Cependant, le carbone n'est pas totalement inerte car sa surface présente une proportion de sites actifs constitués de valences non saturées aux bords et défauts des cristallites hexagonales graphitiques [25]. Au cours des dernières années, la fonctionnalisation des matériaux carbonés par la chimie du diazonium a démontré ses grandes potentialités pour la fonctionnalisation des matériaux carbonés en raison de la procédure facile à mettre en œuvre.

1.2.3.1 Mécanisme de fonctionnalisation des matériaux carbonés en milieu organique

De nombreuses productions scientifiques ont parlé de la fonctionnalisation des matériaux carbonés, en particulier des nanotubes de carbone mono-feuillet (SWNT) par la chimie du diazonium en milieu organique. Durant notre étude, nous avons privilégié la fonctionnalisation par voie spontanée sans courant électronique imposé parce que cette méthode permet de former les cations diazonium *in situ* et d'éviter la nécessité d'isoler et de stocker des sels d'aryldiazonium souvent instables et sensibles à la lumière [26].

La fonctionnalisation spontanée se fait en deux étapes. Dans un premier temps, un nitrite d'alkyle, très souvent le nitrite d'isopentyle ($i\text{-PeNO}_2$), réagit avec un dérivé para de l'aniline pour former des cations diazonium dans un solvant organique. Ensuite, les cations diazoniums formés sont couplés avec le support carboné grâce à la surface réductrice de ce dernier. Selon des expériences empiriques, le greffage est d'autant plus efficace si le groupement R qui différencie les dérivés para de l'aniline est électroattracteur [27].

Récemment, Lipińska et al. ont étudié la fonctionnalisation des nanotubes de carbone multi-feuillets (MWCNT) par des dérivés para de l'aniline et ils ont confirmé que le greffage des motifs sur la surface du support carboné se fait à travers un mécanisme radicalaire [28]. Selon le mécanisme proposé (**Figure 13**), la procédure de greffage implique en fait 3 étapes : (1) diazotation des dérivés para de l'aniline, (2) formation des radicaux aryles et des radicaux oxygénés et (3) recombinaison des radicaux formés avec les nanotubes. Plus précisément, un dérivé para de l'aniline réagit dans un premier temps avec le nitrite d'isopentyle pour former un cation diazonium (i), une espèce diazotate (ii) et un alcoxyde (iii). Les espèces anioniques (ii) et (iii) peuvent réagir avec le cation diazonium précédemment formé en conduisant respectivement à un diazoanhydride et un diazoéther. Ces intermédiaires diazotés subissent une décomposition thermique en formant des radicaux aryles et oxygénés et libèrent l'azote gazeux.

Ces radicaux formés peuvent combiner avec le support carboné par un transfert d'électrons en donnant 3 types de structures fonctionnalisées.

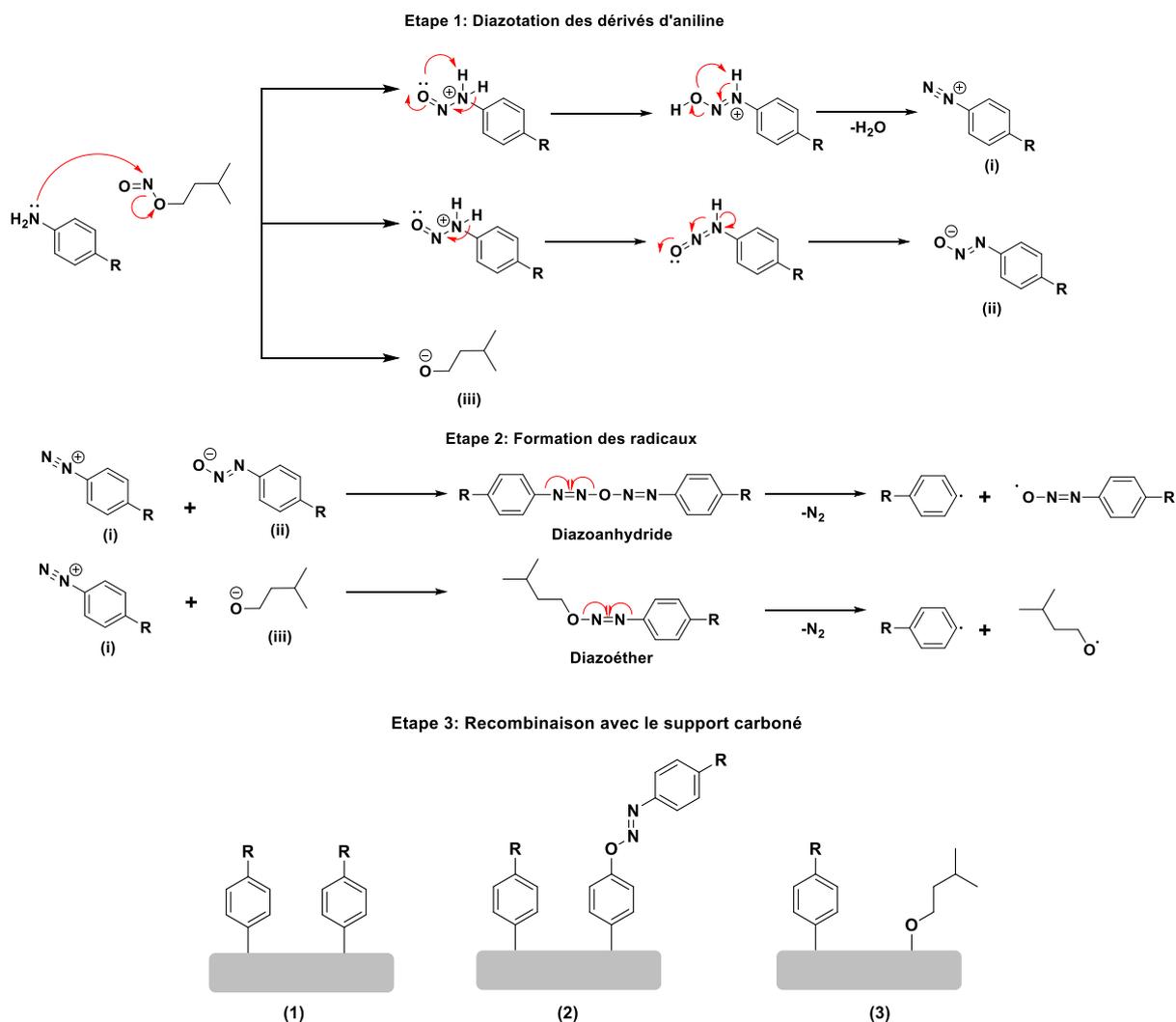


Figure 13 : Mécanisme de la fonctionnalisation proposé par Lipińska et al. [28]

La communauté scientifique a bien compris la formation des cations diazonium. Néanmoins, le mécanisme de la réduction des cations diazonium par la surface réductrice du support carboné est toujours en discussion. Jusqu'à présent, la voie la plus acceptée est le mécanisme de Gomberg-Bachmann dans lequel la réduction s'effectue par transfert d'électrons du support carboné aux cations diazonium en libérant du N_2 et formant un radical réactif qui réagit avec les surfaces carbonées pour établir une nouvelle liaison covalente [29].

1.2.3.2. Synthèse des solides carbonés fonctionnalisés en milieu organique

Quant à la synthèse des solides carbonés fonctionnalisés en milieu organique, les nanotubes de carbone sont très largement utilisés en tant que support pour incorporer diverses fonctions via la chimie du diazonium. Pourtant, pendant l'étude de la brevetabilité réalisée par notre partenaire industriel Solvay, mis à part des applications biomédicales [30,31] et optiques [32], nous n'avons pas encore vu d'exemple de carbone amino-fonctionnalisé appliqué en catalyse. Notre étude sert à également à combler cette lacune. Dans la littérature, les méthodes de greffage sont très similaires. En général, le précurseur aminé est dans un premier temps solubilisé dans un solvant organique. Le support carboné est ensuite dispersé dans la solution pour former une suspension. Le nitrite d'isopentyle est ajouté à la fin pour initier la diazotation. Nous allons en énumérer plusieurs exemples dans cette partie.

Dyke *et al.* ont réussi à fonctionnaliser les nanotubes de carbone mono-feuillet avec divers motifs (groupement halogéné, aliphatique, ester et nitro) dans le nitrite d'isopentyle qui joue à la fois le rôle du solvant et de l'initiateur de la diazotation (**Figure 14**) [33].

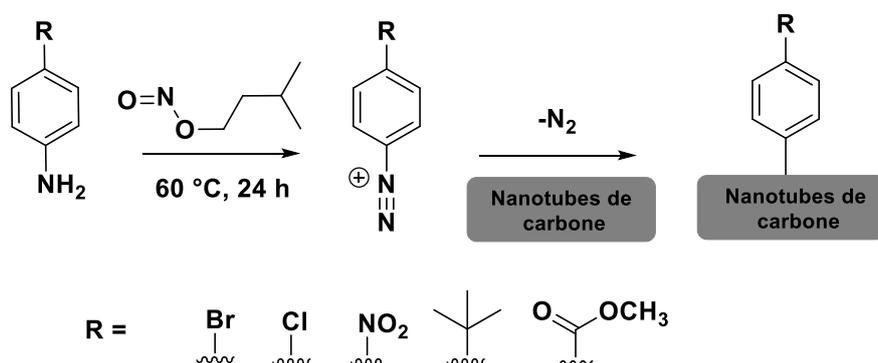


Figure 14 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbones avec la procédure de Dyke et al.

Avec leur méthode de fonctionnalisation, 1 équivalent molaire de nanotubes de carbone a été mis à réagir avec 4 équivalents molaires de précurseur aminé dans le nitrite d'isopentyle. La quantité du nitrite d'isopentyle (4,8 équivalents molaires) a été ajoutée en excès. Le milieu réactionnel a été chauffé à 60 °C pendant une nuit sous gaz inerte. A la fin du greffage, la pâte formée a été diluée dans le *N, N*-Diméthylformamide (DMF), filtrée et lavée par le DMF plusieurs fois. Les matériaux fonctionnalisés ont été caractérisés par spectroscopie Raman et analyse thermogravimétrique pour mettre en évidence le greffage covalent. Selon les auteurs, la diminution du taux de graphite indique que le greffage covalent a eu lieu.

Kong *et al.* ont également étudié le greffage de motifs fluorés sur les nanotubes de carbone mono-feuillet en milieu organique (**Figure 15**) [31].

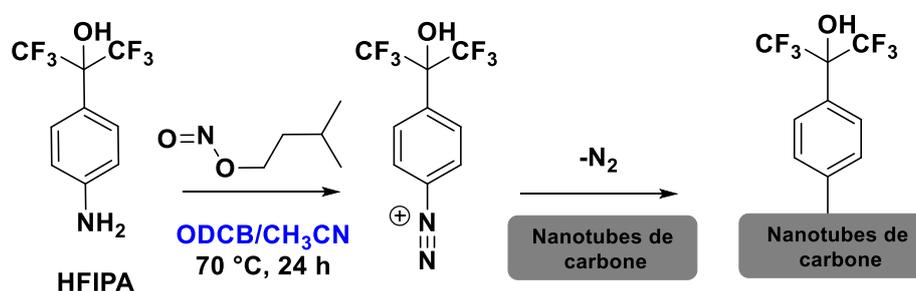


Figure 15 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbones avec la procédure de Kong et al.

6 mg de nanotube de carbones mono-feuillet (0,5 mmol) ont été dispersés dans 10 mL de 1,2-dichlorobenzène (ODCB). Le précurseur phényl p-hexafluoroisopropanol (HFIPA) (0,4 mmol) préalablement solubilisé dans 5 mL d'acétonitrile a été ajouté dans la suspension suivi de l'ajout de nitrite d'isopentyle (0,1 mL, 0,98 mmol). Le milieu réactionnel a été porté à 70 °C pendant 24 h. Le solide fonctionnalisé a été filtré et lavé par le DMF après fonctionnalisation. La présence de fluor a été confirmée par l'analyse élémentaire. La teneur massique en fluor égale à 6,49% montre que le taux de greffage s'élève à 62,5%. Une faible teneur en azote égale à 0,37% massique montre que le précurseur aminé n'a pas été complètement éliminé par les lavages successifs. Ce constat a été également démontré par le spectre XPS du niveau de cœur N 1s. Le spectre XPS du niveau de cœur F 1s a mis en évidence le greffage covalent sans ambiguïté.

Karousis *et al.* ont démontré qu'il était possible de greffer un motif complexe sur la surface des nanotubes de carbone multi-feuillets avec une méthode de greffage similaire à celle développée par Kong et al. (**Figure 16**) [30].

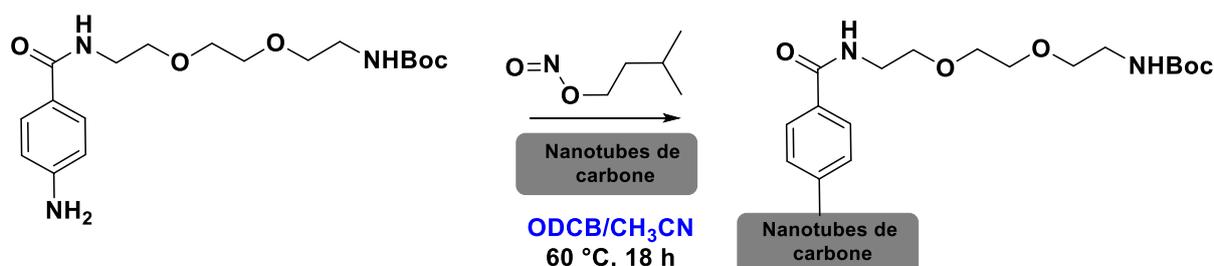


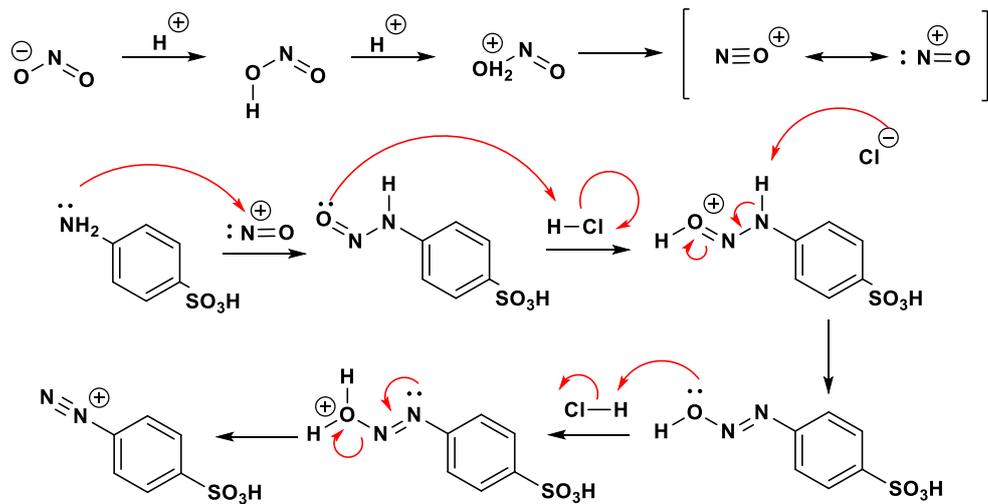
Figure 16 : Fonctionnalisation des nanotubes de carbones avec la procédure de Karousis et al.

Avec leur méthode de greffage, 10 mg de nanotubes de carbone multi-feuillets (0,83 mmol) ont été dispersés dans 20 mL de 1,2-dichlorobenzène (ODCB). Le précurseur aminé (0,5 mmol) préalablement solubilisé dans 10 mL d'acétonitrile a été ajouté dans la suspension suivi de l'ajout de nitrite d'isopentyle (0,8 mmol). Le milieu réactionnel a été porté à 60 °C pendant 18 h. Le solide fonctionnalisé a été filtré et lavé par le DMF après fonctionnalisation. L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse importante à 700 °C. Les auteurs ont attribué cette perte de masse au départ des motifs benzamide et confirmé la formation d'une nouvelle liaison covalente entre le motif et la surface du carbone.

1.2.3.3. Mécanisme de fonctionnalisation en milieu aqueux

En ce qui concerne la fonctionnalisation des solides carbonés en milieu aqueux, le principe consiste à former dans un premier temps des cations diazonium à partir d'un dérivé para de l'aniline avec le nitrite de sodium (NaNO_2) comme initiateur de diazotation, dans une solution aqueuse acidifiée. En fait, le nitrite de sodium réagit avec les ions hydroniums (H_3O^+) pour former d'abord des nitrosoniums. Ensuite, ces derniers réagissent avec un dérivé para de l'aniline pour former des cations diazonium (**Figure 17**). Enfin, les cations diazonium sont réduits par la surface réductrice du support carboné à partir d'un mécanisme radicalaire [29].

Etape 1: Formation du cation diazonium



Etape 2: Greffage covalent par réduction du cation à la surface du carbone

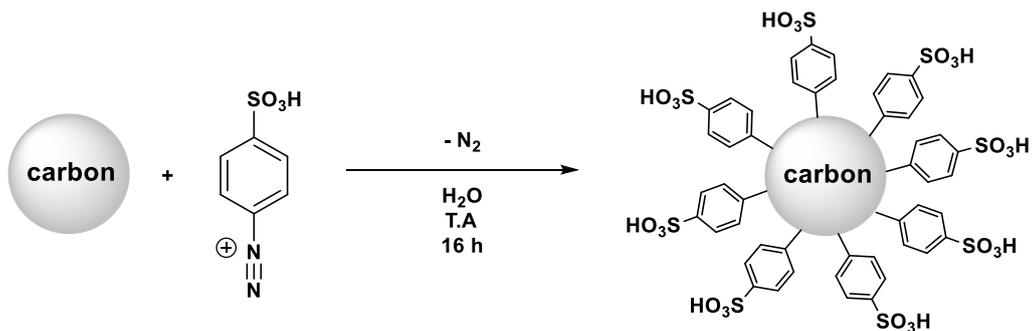


Figure 17 : Mécanisme de greffage des motifs Ph-SO₃H sur un support carboné

1.2.3.4. Synthèse des solides carbonés fonctionnalisés en milieu aqueux

Dans la littérature, les exemples de la fonctionnalisation des solides carbonés via la chimie du diazonium en milieu aqueux sont concentrés autour du greffage des motifs phénylesulfoniques (Ph-SO₃H) sur un support carboné. Le greffage des motifs phénylesulfoniques via la chimie du diazonium semble être plus respectueux de l'environnement puisque cette méthode de greffage est exempte de courant électrique et évite l'utilisation de l'acide sulfurique concentré ou de l'oléum. De plus, les sels de diazonium sont d'abord générés, et spontanément consommés par les supports carbonés lors de la fonctionnalisation « *one pot* », ce qui permet de s'affranchir de la synthèse délicate et de l'isolement préalable des sels de diazonium instables [34–37].

Lorsqu'il s'agit du greffage des motifs phénylesulfoniques sur un support carboné, les conditions expérimentales varient d'un cas à l'autre. Les matériaux carbonés peuvent être des charbons

actifs [18,35,38], des carbones mésoporeux ordonnés [34,36], des noirs de carbone [39], des nanofibres de carbone [40], des oxydes de graphène [37], etc...

Une température élevée n'est pas forcément nécessaire pendant le processus de greffage car la fonctionnalisation est généralement effectuée dans une plage de température allant de 0 °C [34–37] jusqu'à 70 °C [38,40] en passant par la température ambiante [39].

Wang *et al.* [36] ont rapporté que l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) permettait la réduction des sels de diazonium contenant la fonction phényl sulfonique et convertissait ces derniers en radicaux aryles correspondants selon le mécanisme de réduction expliqué par Kornblum *et al.* (**Figure 18**) [41]. Toutefois, d'autres auteurs ont déclaré que l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2) n'était pas indispensable car la surface du carbone était suffisamment réductrice pour réduire les sels d'aryl diazonium [33,42–49].

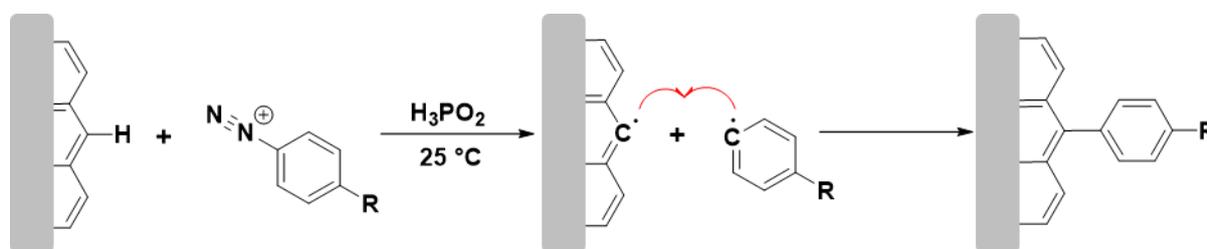


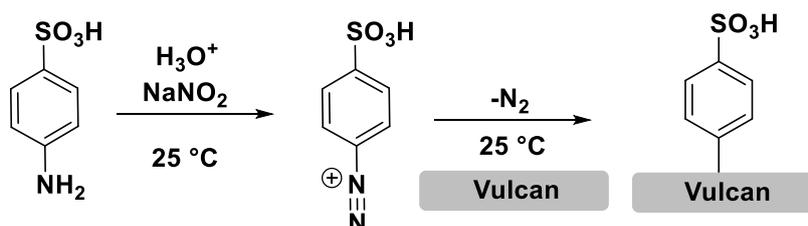
Figure 18 : Mécanisme concerté radicalaire en présence de l'acide hypophosphoreux (H_3PO_2)

A l'instar de la fonctionnalisation des matériaux carbonés en milieu organique, la fonctionnalisation des matériaux carbonés en milieu aqueux nécessite également un initiateur de diazotation pour déclencher le greffage. Le nitrite de sodium ($NaNO_2$) est privilégié par rapport au nitrite d'isopentyle en milieu aqueux en raison de sa bonne solubilité dans l'eau.

A titre d'exemple, Weissmann *et al.* ont modifié la surface d'un noir de carbone commercial (Vulcan XC72) en greffant respectivement des motifs à caractère hydrophile ($Ph-SO_3H$) et hydrophobe ($Ph-CF_3$) (**Figure 19**) [39].

Leur méthode de greffage consiste dans un premier temps à solubiliser 0,2 mmol de précurseur aminé dans 50 mL de solution acidifiée à concentration en H^+ égale à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Après la solubilisation totale du précurseur, une poudre du Vulcan (300 mg) a été dispersée dans la solution. La suspension formée a été laissée sous agitation pendant 30 minutes avant l'ajout de nitrite de sodium (0,4 mmol) pour déclencher le greffage. Après ajout de tous les réactifs, le milieu réactionnel a été laissé sous agitation pendant 24 h à température ambiante.

Fonctionnalisation avec des motifs à caractère hydrophile



Fonctionnalisation avec des motifs à caractère hydrophobe

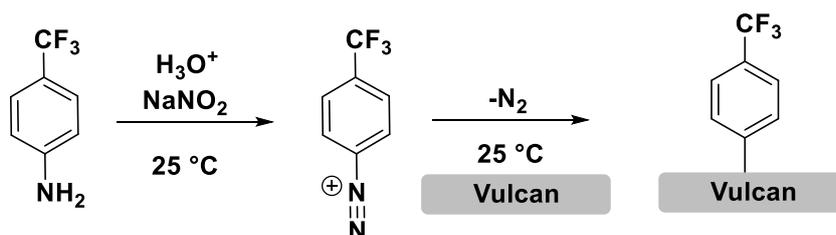


Figure 19 : Modification de la surface du Vulcan XC72

Les solides fonctionnalisés ont été caractérisés par XPS dans un premier temps. Les spectres XPS du niveau de cœur S 2p et F 1s ont confirmé respectivement la présence de soufre et de fluor. Le spectre XPS du niveau de cœur N 1s n'a pas été donné par les auteurs pour prouver que le greffage covalent était complet. Toutefois, l'analyse élémentaire a montré l'absence d'azote dans les deux solides fonctionnalisés et ainsi confirmé la formation de nouvelles liaisons covalentes entre le motif et la surface du Vulcan. A partir de l'analyse élémentaire, il est également possible d'évaluer le taux de greffage. La méthode développée par Weissmann *et al.* permet d'obtenir un solide fluoré avec un taux de greffage égal à 8% et un solide soufré avec un taux de greffage égal à 6,5%

La balance hydrophile/lipophile (HLB) des solides fonctionnalisés ont été également évaluée par mesurer les angles de contact entre la surface du solide et la tangente de la surface de la goutte d'eau à l'interface (**Figure 20**). Les angles de contact sont respectivement (a) 37° pour le solide fonctionnalisé avec des motifs Ph- SO_3H ; (b) 75° pour le support non greffé et (c) 82° pour le solide fonctionnalisé avec des motifs Ph- CF_3 . Ces expériences montrent clairement que les propriétés de la surface du Vulcan ont été modulées.

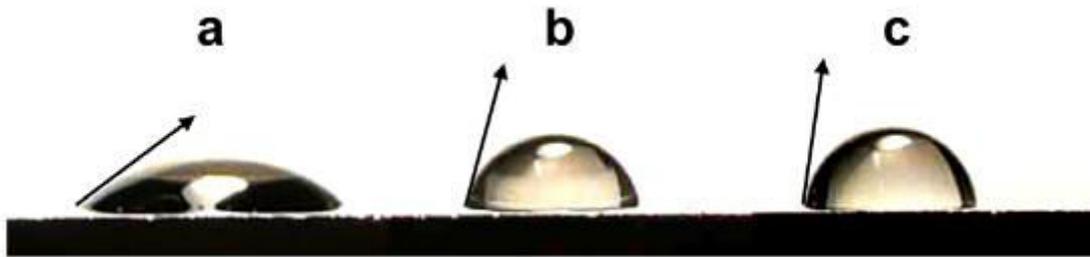


Figure 20 : Angles de contact entre la surface du solide et la tangente de la surface de la goutte d'eau à l'interface : (a) Solide soufré ; (b) support non greffé Vulcan ; (c) solide fluoré

La fonctionnalisation par la chimie du diazonium est la méthode qui a été retenue dans ce travail de thèse.

2. Production et valorisation du furfural

Dans ce travail, les réactions modèles utilisées pour caractériser les catalyseurs préparés feront appel à des molécules biosourcées, et particulièrement au furfural.

2.1 Généralités sur la Biomasse

La biomasse est généralement composée de nombreuses matières végétales et sa définition varie selon les auteurs et le contexte de l'étude. En vue de préciser clairement son usage, le Parlement européen en a donné une définition bien délimitée : « La biomasse consiste en la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux » [50]. Dans ce manuscrit de thèse, le terme biomasse se réfère uniquement à la biomasse lignocellulosique.

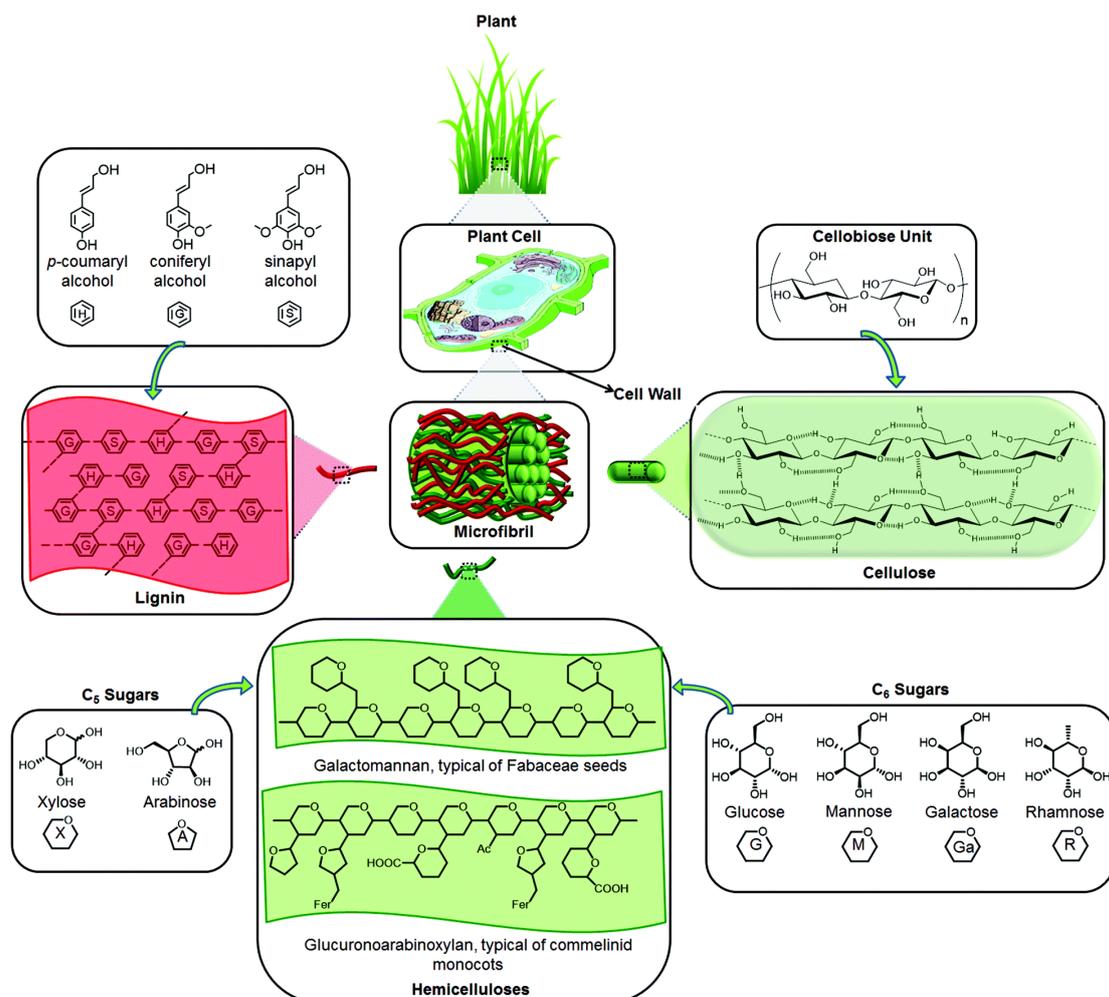


Figure 21 : La composition de la biomasse lignocellulosique

La biomasse lignocellulosique est composée essentiellement de trois polymères biosourcés qui sont la cellulose (hexose), les lignines (composés aromatiques) et les hémicelluloses (pentoses et hexoses). Elle provient de divers résidus agricoles (pailles, coques, tiges), des bois de feuillus et de conifères, des déchets solides municipaux, des déchets de l'industrie des pâtes à papiers et des cultures énergétiques herbacées (**Figure 21**). La distribution de ces composés présente une grande variation d'une source à l'autre en fonction de l'origine végétale et des conditions de culture. Le composant principal est la cellulose (35 à 50%), suivie de l'hémicellulose (20 à 35%) et de la lignine (10 à 25%) [51].

La valorisation de la biomasse lignocellulosique constitue l'une des voies importantes choisies par l'Union Européenne afin de maîtriser les consommations de ressources non renouvelables et de lutter contre les changements climatiques. Ainsi, la recherche de nouvelles méthodes de production de carburants à partir de matières premières renouvelables est un enjeu majeur de la communauté scientifique. Dans ce cadre, les déchets provenant de la matière lignocellulosique, notamment de l'hémicellulose, constituent des ressources extrêmement intéressantes [52].

2.1.1. La Cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant dans la nature. La chaîne de la cellulose consiste à une extrémité d'une unité D-glucose avec un groupe C₄-OH (l'extrémité non réductrice) et l'autre extrémité se termine par un groupe C₁-OH, qui est en équilibre avec la structure aldéhyde (**Figure 22**). Les celluloses de grade technique, telles que la pâte de bois blanchie, contiennent des groupes carbonyles et carboxyles supplémentaires à la suite des processus d'isolement et de purification qui jouent un rôle important dans le traitement de la cellulose.

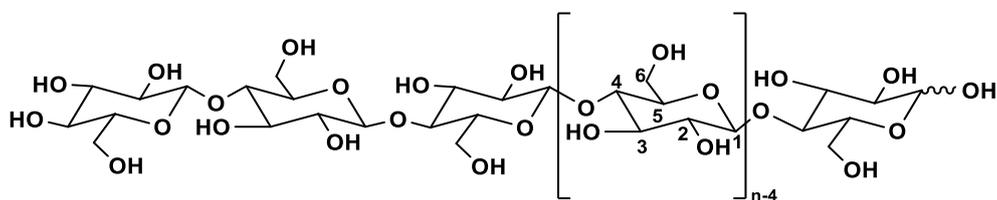


Figure 22 : Structure moléculaire de la cellulose avec n : degré de polymérisation

La **Figure 22** montre également que les groupes hydroxy de la β-1,4-glucane cellulose sont placés aux positions C₂ et C₃ (secondaire, équatoriale) ainsi qu'à la position C₆ (primaire). Le groupe latéral CH₂OH est disposé dans une position trans-gauche (tg) par rapport aux liaisons

O5-C5 et C4-C5. En raison de la structure supramoléculaire de la cellulose, l'état solide est représenté par des zones de haut ordre (cristallin) et ordre faible (amorphe).

La structure moléculaire confère à la cellulose ses propriétés caractéristiques : hydrophilie, chiralité, dégradabilité et large variabilité chimique initiée par des groupes OH. C'est aussi la base pour les réseaux de liaisons hydrogène étendus, qui donnent à la cellulose une multitude de structures et de morphologies de fibres partiellement cristallines.

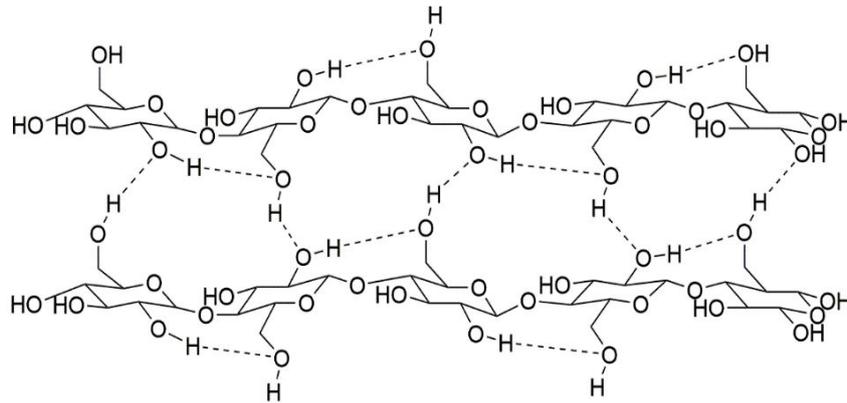


Figure 23 : Interactions inter et intra moléculaires de la cellulose

Selon le type de la cellulose concernée, les feuillets sont généralement reliés par des interactions de types liaisons hydrogènes (**Figure 23**) [53,54]. La somme de ces interactions inter- et intra-chaînes sont à l'origine de la formation des micro fibrilles qui s'entassent les unes autour des autres. L'organisation interne de la cellulose fait apparaître des zones cristallines peu accessibles et très rigides et des zones amorphes moins résistantes.

2.1.2. Les lignines

Après la cellulose (constituant 35 à 50 % de la biomasse végétale terrestre) et les hémicelluloses (20 à 35 %), les lignines (10 à 25 %) forment la troisième famille de composés par ordre d'abondance dans les plantes et dans les écosystèmes terrestres [51]. Ce sont des polymères de monolignols amorphes tridimensionnels principalement composés de 3 monomères aromatiques (**Figure 24**) :

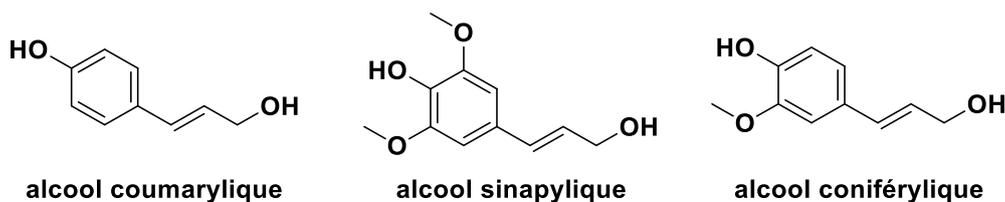


Figure 24 : Eléments constitutifs des lignines

- l'alcool coumarylique, appelé unité H (hydroxyphényle), sans groupe méthoxy ;
- l'alcool coniférylique, appelé unité G (guaïacyle), avec un groupe méthoxy ;
- l'alcool sinapylique, appelé unité S (syringyle), avec deux groupes méthoxy.

Ces trois monomères sont basés sur le squelette du 4-hydroxy phénylpropane et ils diffèrent par le nombre de groupements méthoxy OCH₃ portés par le cycle aromatique : alcool coumarylique (0 OCH₃), alcool coniférylique, (1 OCH₃) et alcool sinapylique (2 OCH₃). L'alcool coniférylique est très abondant (80 %) chez les conifères (gymnospermes) tandis que l'alcool sinapylique (50 %) l'est chez les angiospermes.

2.1.3. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont les deuxièmes polysaccharides les plus courants dans la nature [55]. Ils représentent environ 20 à 35% de la biomasse lignocellulosique. Les xylanes sont les plus abondants dans les hémicelluloses [56]. Contrairement à la cellulose ayant une structure relativement organisée et stable, les hémicelluloses ne sont pas chimiquement homogènes et ils se composent d'au moins 5 sucres différents avec en plus un nombre important de groupements acétylés. La variété structurale de l'hémicellulose et la présence d'hydroxyles acétylés rendent la formation de zones cristallines impossible. En conséquence, l'hémicellulose est beaucoup moins résistante que la cellulose ce qui explique que sa valorisation en furfural est plus simple. Les hémicelluloses sont des polymères hétérogènes composés de pentoses (xylose, arabinose), hexoses (mannose, glucose, galactose), deoxysucres, et des acides de sucre (**Figure 25**). Les hémicelluloses de feuillus contiennent principalement des xylanes alors que les hémicelluloses des résineux contiennent principalement des glucomannanes (**Figure 26**) [57].

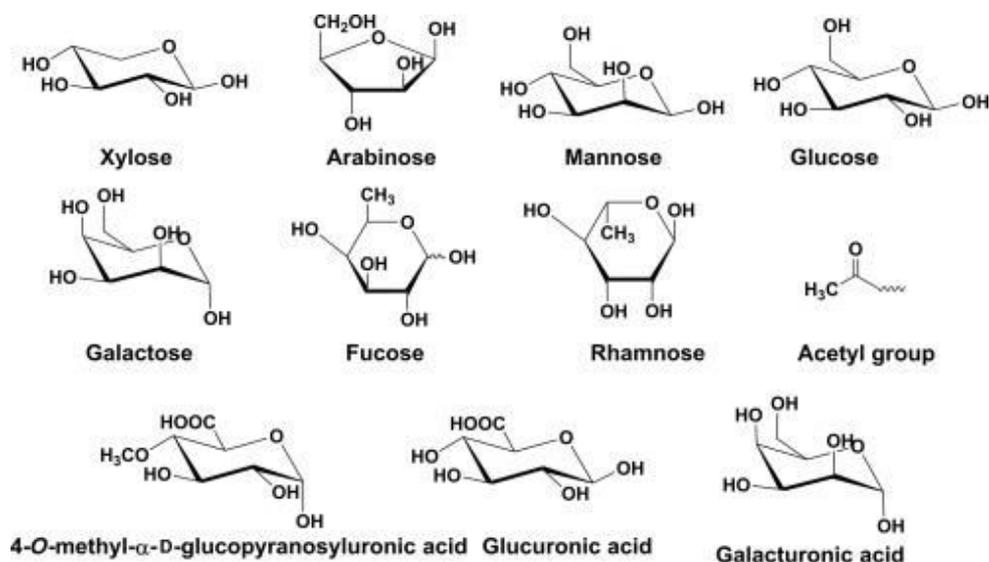


Figure 25 : Eléments constitutifs des hémicelluloses

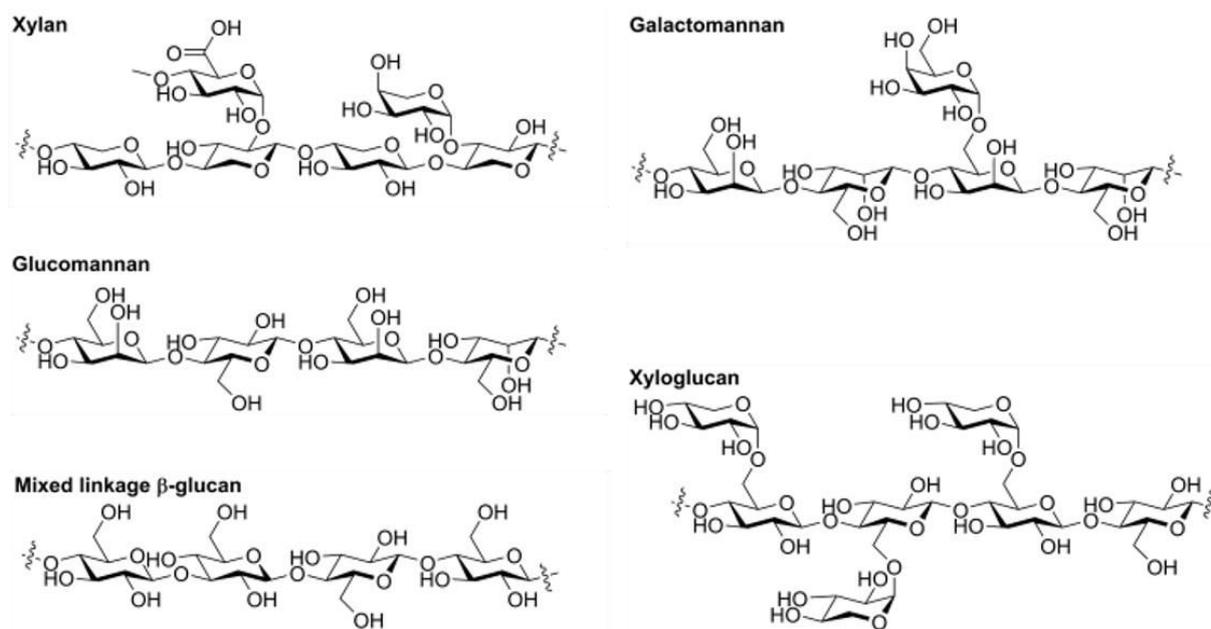


Figure 26 : Structure des différents types d'hémicelluloses

Les xylanes de nombreuses matières végétales sont des hétéropolysaccharides avec chaînes de squelette homopolymériques de motifs β -D-xylopyranose liés en 1,4. Mis à part le xylose, les xylanes peuvent contenir de l'arabinose, de l'acide glucuronique ou son 4-O-méthyléther, ainsi que des acides acétique et férulique. La fréquence et la composition des branches dépendent de la source de xylane [58]. Le squelette est constitué de substituants O-acétyle, α -L-arabinofuranosyle, glucuroniques liés à α -1,2 ou acide 4-O-méthylglucuronique. Cependant,

des xylanes linéaires non substitués ont également été isolés à partir de cosse de graines de guar et de tiges de tabac [59].

2.2. Production du furfural : hydrolyse et cyclodéshydratation

Le processus de production du furfural se fait généralement par dégradation des matières premières à base d'hémicellulose en milieu homogène en utilisant des acides minéraux conventionnels comme catalyseurs. Dans un processus de percolation où l'acide sulfurique dilué joue le rôle de catalyseur, le furfural est obtenu en deux étapes. Dans un premier temps, la matière première végétale est mélangée avec de l'acide sulfurique dilué dans lesquels les pentosanes ou xylanes sont hydrolysés en pentoses ou xyloses ($C_6H_{10}O_5$)_n, qui sont ensuite soumis à une cyclodéshydratation pour produire le furfural dans la seconde étape. Le furfural ainsi formé est récupéré par distillation à la vapeur et fractionnement. L'étape limitante de la production du furfural est l'étape de cyclodéshydratation dont la vitesse de la réaction est de 50 fois plus lente que celle de l'étape d'hydrolyse. En conséquence, il est crucial d'obtenir, dans un processus à l'échelle commerciale, une conversion maximale des pentosanes ou xylanes en pentoses ou xyloses avec une dégradation minimale de la cellulose. En ce qui concerne l'hydrolyse des pentosanes ou xylanes en pentoses ou xyloses, il s'agit d'un mécanisme à 4 étapes consécutives représenté par le **Schéma 1** [60].

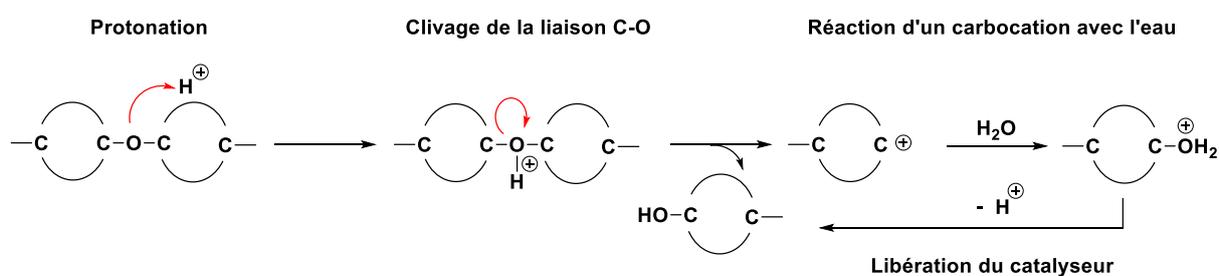


Schéma 1 : Mécanisme de l'hydrolyse des pentosanes ou xylanes en pentoses ou xyloses

Dans un premier temps, le pentosane ou xylane subit une protonation initiée par le catalyseur en conduisant la formation d'un oxygène trivalent. Ensuite, le clivage de la liaison C-O génère d'un côté un groupement hydroxyle et de l'autre côté un carbocation. Ce dernier réagit avec une molécule d'eau pour former un intermédiaire qui libère ensuite le catalyseur. La séquence réactionnelle est répétée jusqu'à ce que les liaisons C-O-C disparaissent pour libérer le pentose ou le xylose. Ces derniers subissent ensuite une cyclodéshydratation en milieu acide pour se transformer en furfural dont le mécanisme détaillé est présenté dans le **Schéma 2**.

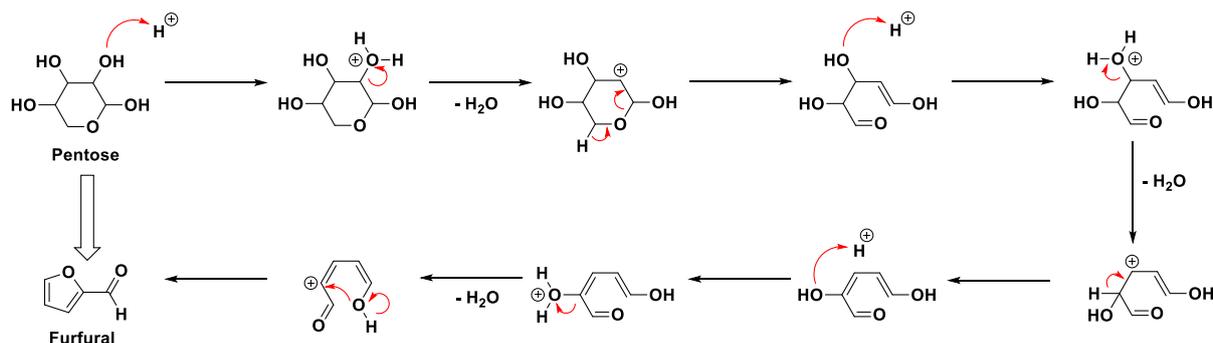


Schéma 2 : Mécanisme de la cyclodéshydratation du pentose en furfural

Pendant la cyclodéshydratation, le catalyseur acide (les ions hydronium) protone une fonction hydroxyle du pentose conduisant ainsi à un atome d'oxygène trivalent chargé positivement. Etant donné que l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, la charge positive se délocalise vers l'atome de carbone en libérant une molécule d'eau. Un transfert d'un atome d'hydrogène neutralise la charge positive portée par le carbone et cette migration ouvre le cycle à 5 chaînons. Le catalyseur acide continue à protoner des fonctions hydroxyle et libérer des molécules d'eau jusqu'à ce que la dernière fonction hydroxyle liée d'une liaison insaturée soit disponible pour réaliser la cyclisation au travers d'une élimination 1,4 impliquant 2 atomes de carbone séparés par deux autres atomes de carbone. La cyclisation est ici favorisée par rapport à la formation d'un cétène ($C=C=O$) puisque les atomes de carbone participant à la double liaison forment des structures planaires stables caractérisées par des angles de liaison de 120° . Le furfural est enfin obtenu après cyclisation. Ce produit est souvent considéré comme une molécule plateforme extrêmement intéressante. Par exemple, celui-ci, après une réaction de condensation de Knoevenagel avec une molécule de malononitrile peut conduire à une molécule prometteuse pour une application photovoltaïque [61]. Au cours de cette étude, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la mise en œuvre de la réaction catalytique pour valoriser le furfural en molécule à plus haute valeur ajoutée.

2.3. Valorisation du furfural

2.3.1. Généralités

A l'échelle laboratoire, le chimiste allemand Johann Wolfgang Döbereiner a découvert l'existence du furfural en tant que produit secondaire lors de la synthèse de l'acide formique en 1832 [62]. Le furfural est un liquide huileux incolore après une distillation fraîche mais il jaunit progressivement après exposition à l'air ou après une longue durée de stockage. Au niveau de sa réactivité, le furfural possède deux groupements fonctionnels : un aldéhyde (C=O) et un système conjugué (C=C-C=C) rendant la molécule polyvalente pour diverses applications. De nombreux composés à haute valeur ajoutée ont été développés à partir de furfural ces dernières années [63,64]. Selon leurs applications, le nombre de carbone et la voie de synthèse à partir du furfural, ces produits sont classés en trois catégories : (1) Composés à 4 carbones, (2) Composés à 5 carbones et (3) Hydrocarbures de longue chaîne (de 8 à 13 carbones). Les composés à 4 carbones sont principalement synthétisés par une oxydation sélective alors que la plupart des composés à 5 carbones sont obtenus par des étapes séquentielles d'hydrogénation sélective et/ou hydrogénéolyse. De ce fait, une variété de produits chimiques à haute valeur ajoutée tels que la valérolactone (GVL), les pentanediols (PeD), la cyclopentanone (CPO), les acides dicarboxyliques, le butanediol (BDO) et la butyrolactone peuvent être synthétisés à partir du furfural à travers des réactions mentionnées ci-dessus. La **Figure 27** illustre les principaux composés à 4 ou 5 carbones obtenus à partir du furfural [64].

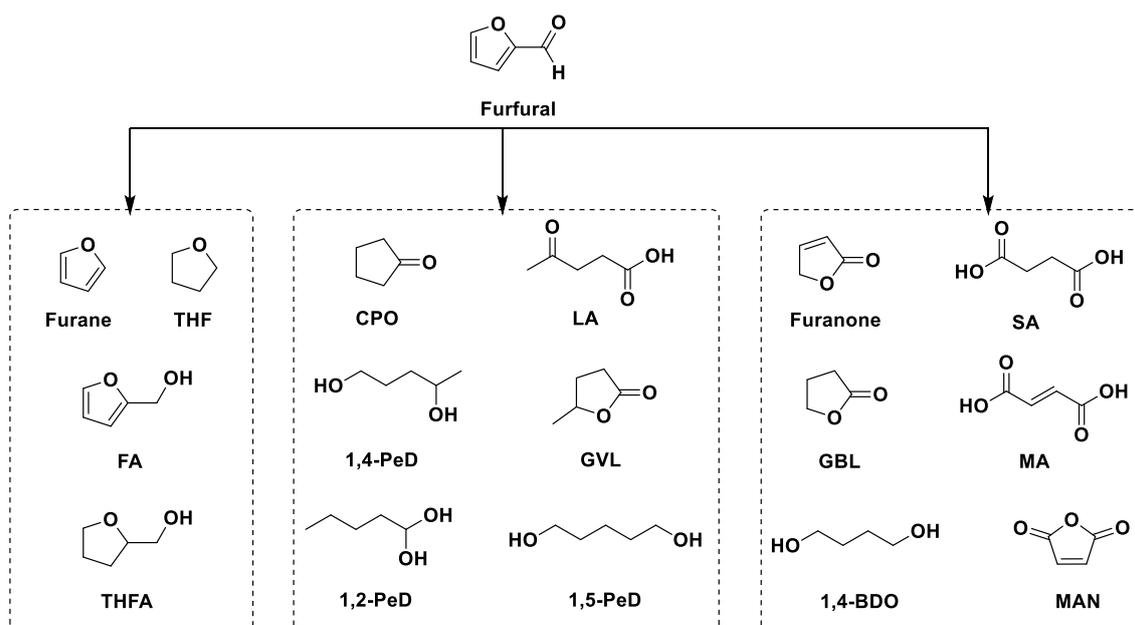


Figure 27 : Les dérivés à haute valeur ajoutée du furfural, à 4 ou 5 carbones

L'aldolisation joue un rôle crucial dans la valorisation du furfural car cette approche permet d'augmenter la longueur de chaîne carbonée en formant de nouvelles liaisons C-C. En particulier, la condensation du furfural avec l'acétone conduit à des produits contenant soit 8 atomes de carbone : (E)-4-(furan-2-yl)but-3-en-2-one) noté FAc, soit 13 atomes de carbone : (1E,4E)-1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-dien-3-one, noté F₂Ac comme décrit dans le schéma **Schéma 3** [65]. De surcroît, il est possible de réaliser une hydrogénation catalytique sur ces composés afin de réduire les insaturations [66]. Les produits, après l'hydrogénation catalysée par palladium, peuvent subir une hydrodésoxygénation (HDO) subséquente afin de valoriser ces composés en tant que carburants renouvelables de type essence (C8) ou kérosène (C13) [67–70].

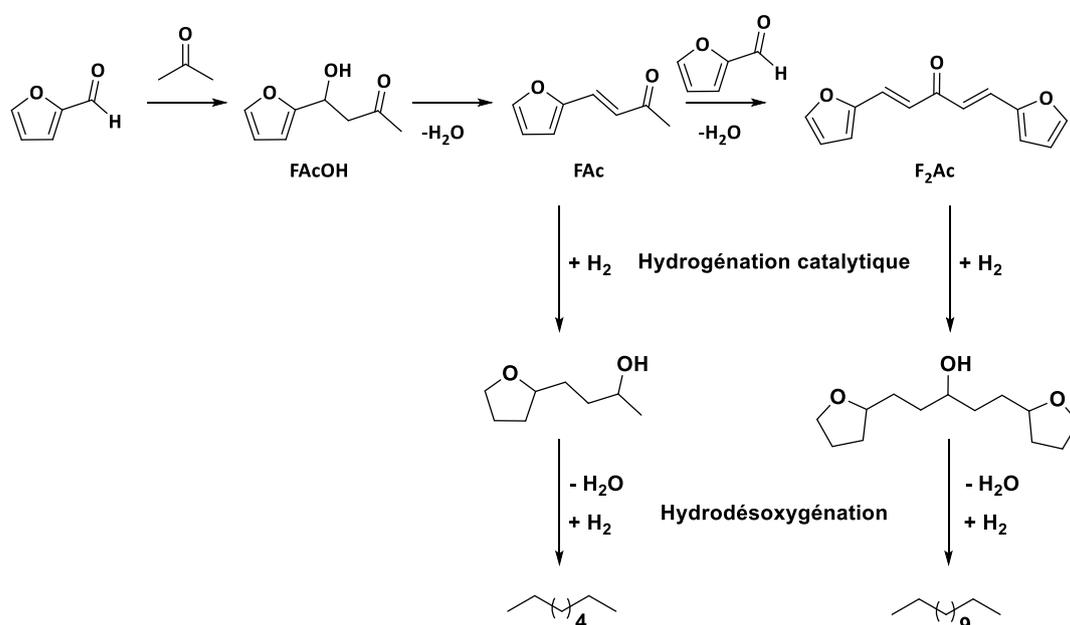


Schéma 3 : Transformation du furfural en hydrocarburants biosourcés

2.3.2 Conversion du furfural en composés à 4 carbones

Le furfural peut être décarbonylé pour donner du furane qui est ensuite hydrogéné davantage en tétrahydrofurane (THF). D'autre part, l'oxydation sélective du furfural peut produire un certain nombre de produits oxygénés à 4 atomes de carbone tels que les anhydrides d'acide, les acides dicarboxyliques (acide succinique, malique et fumarique) et les furanones. Cette section se concentrera sur les composés à 4 atomes de carbone issus du furfural (**Schéma 4**).

Actuellement, la production commerciale du furane est essentiellement basée sur la décarbonylation du furfural par clivage de la liaison C-C. Le furfural peut être décarbonylé à la

fois en phase gazeuse et liquide. Des études expérimentales et théoriques ont démontré que le mode de liaison préféré du furfural change de la configuration de η^2 (C-O) aldéhyde à la configuration de η^1 (C) acyle conduisant ainsi à la formation du furane par décarbonylation avec l'augmentation de la température [71,72].

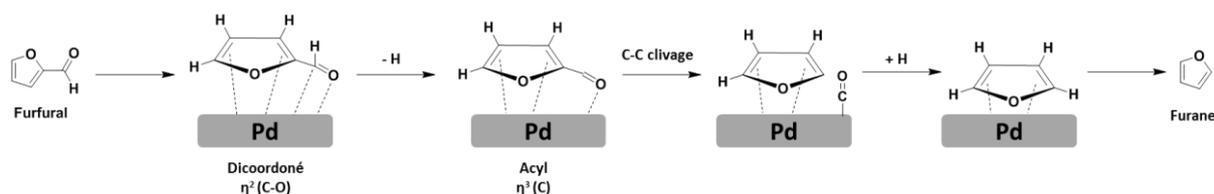


Schéma 4 : Mécanisme de décarbonylation du furfural [71,72]

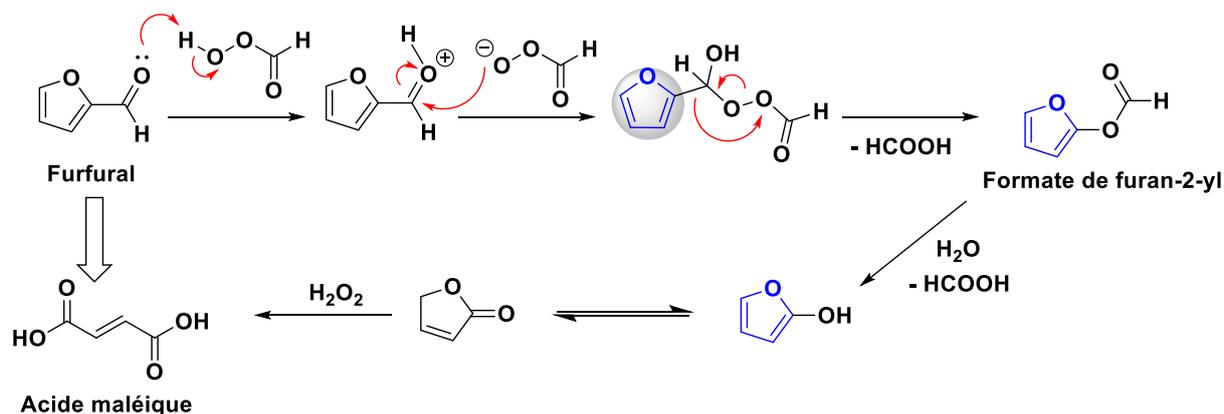


Schéma 5 : Transformation du furfural en acide maléique

Le furfural peut se transformer en diacides carboxyliques à travers une oxydation catalytique [73]. Récemment, Li *et al.* ont développé une méthode de synthèse de l'acide maléique à partir du furfural en utilisant H_2O_2 comme agent d'oxydation et l'acide formique comme solvant [74]. Le furfural a été totalement converti et 95% d'acide maléique ont été obtenus après 4 heures de réaction à 60°C . En ce qui concerne le mécanisme de l'oxydation du furfural en acide maléique, Li *et al.* ont proposé un mécanisme plausible représenté par le **Schéma 5**. Selon leurs observations expérimentales, l'acide formique a été oxydé par H_2O_2 en peracide organique dans un premier temps. En raison de l'effet électroattracteur du groupement carbonyle, la liaison -O-O- du peracide est plus forte que celle de H_2O_2 . Ensuite, le peracide a oxydé le furfural en formate de furan-2-yl à travers une oxydation de Baeyer-Villiger. Ce dernier a été hydrolysé en

l'acide formique et le 2-hydroxyfurane. Après une isomérisation du 2-hydroxyfurane en furan-2(5H)-one, le furanone a été oxydé à son tour en acide maléique.

2.3.3. Conversion du furfural en composés à 5 carbones

L'alcool furfurylique est le composé dérivé du furfural le plus important, et sa production utilise approximativement 65% de la totalité du furfural produit. La production industrielle de l'alcool furfurylique se fait en phase liquide ou gazeuse en présence de catalyseurs à base de cuivre [75–77]. En effet, ces catalyseurs permettent d'hydrogéner sélectivement le furfural en réduisant la fonction aldéhyde en alcool. Les catalyseurs à bases de nickel sont actifs pour réduire l'hétérocycle. Le **Schéma 6** illustre le schéma général de transformation du furfural en alcool furfurylique (FA) et en alcool tétrahydrofurfurylique (THFA) par hydrogénation sélective [78].

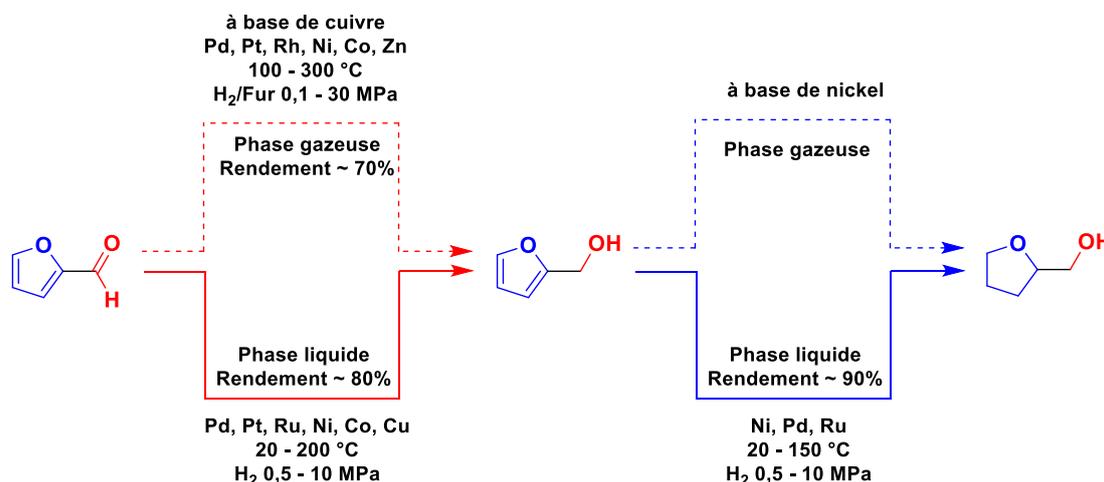


Schéma 6 : Hydrogénation du furfural en alcool furfurylique et en alcool tétrahydrofurfurylique

Lorsque l'hydrogénation du furfural se fait en phase gazeuse, le rendement en alcool furfurylique est aux alentours de 70% tandis qu'en phase liquide, un meilleur rendement peut être obtenu avec des conditions expérimentales moins sévères.

L'hydrogénation de la liaison C=C dans le cycle furanique peut conduire à l'alcool tétrahydrofurfurylique. A l'heure actuelle, l'alcool tétrahydrofurfurylique est obtenu par l'hydrogénation du furfural ou de l'alcool furfurylique en présence des catalyseurs à base de nickel, palladium ou ruthénium. Nakagawa *et al.* ont rapporté l'hydrogénation du furfural en alcool tétrahydrofurfurylique en phase gazeuse en présence du nickel dont la taille des particules est inférieure à 4 nm, et supporté sur silice (Ni/SiO₂) [79]. Ce catalyseur étant très efficace dans la réaction d'hydrogénation, il a permis un rendement en alcool

tétrahydrofurfurylique égal à 94%. Les auteurs ont également étudié cette réaction en phase liquide en présence d'un catalyseur bimétallique Pd-Ir supporté sur silice (Pd-Ir/SiO₂) avec un excellent rendement en alcool tétrahydrofurfurylique [80].

2.3.4. Conversion du furfural en composés à 8-13 carbones

En général, l'hydroxyde de sodium (NaOH) est un catalyseur basique homogène bien connu pour la condensation du furfural par acétone. Par exemple, Fakhfakh *et al.* [81] ont obtenu un mélange contenant du FAc et du F₂Ac (**Schéma 7**) en quantités équimolaires lorsqu'une conversion totale de furfural était atteinte dans des conditions expérimentales douces (40 °C, pression atmosphérique).

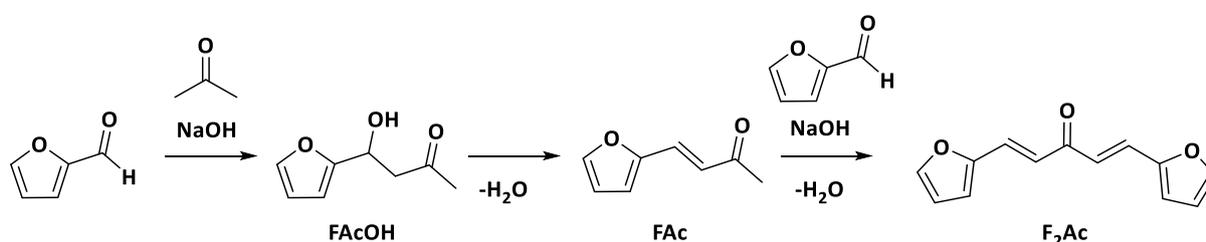


Schéma 7 : Aldolisation du furfural par l'acétone en présence de NaOH en tant que catalyseur

Néanmoins, l'utilisation d'un tel catalyseur présente de nombreux inconvénients, notamment en raison de sa forte corrosivité. De plus, les procédés catalytiques homogènes rencontrent couramment des inconvénients tels que la neutralisation du mélange réactionnel produisant des déchets industriels et la difficulté de séparation des catalyseurs.

L'aldolisation du furfural par l'acétone a également été étudiée sur des catalyseurs solides possédant des propriétés basiques tels que les oxydes métalliques [82–85]. Par exemple, Shen *et al.* [82] ont obtenu une conversion élevée de furfural à 90% avec une sélectivité en dimère furanique (F₂Ac) proche de 65% en présence du MgO-ZrO₂ avec un rapport molaire furfural / acétone égal à 1 dans des conditions expérimentales sévères (120 °C et 5,2 MPa). Dans des conditions plus douces (60 °C, pression atmosphérique) et en présence d'un excès d'acétone (rapport molaire furfural / acétone proche de 0,1), une conversion élevée du furfural aux alentours de 70% a également été atteinte sur les catalyseurs à base d'oxydes mixtes MgO-ZrO₂ [83]. L'intermédiaire aldol (4- (furanne-2-yl)-4-hydroxybutan-2-one, FAcOH) était toujours le produit principal, alors que la sélectivité en F₂Ac était toujours inférieure à 10% molaire, quelle

que soit la conversion au furfural. Toutefois, le catalyseur s'est désactivé par l'air atmosphérique et de nombreuses étapes d'activation thermique étaient nécessaires dans le procédé avant l'utilisation du catalyseur.

Sur le même type de catalyseur à 50 °C mais sous pression d'azote à 1 MPa, une conversion du furfural proche de 80% a été obtenue en utilisant un mélange équimolaire d'acétone et de furfural [84]. Dans ce cas, le mélange réactionnel était principalement composé de F₂Ac (75 mol% de sélectivité). En présence d'un catalyseur à base de TiO₂ mésoporeux présentant à la fois des sites basiques et acides, une faible conversion du furfural à 25% a été obtenue à 50 °C [85]. Probablement en raison de la grande quantité d'acétone comparée au furfural (rapport furfural / acétone égal à 0,2), le monomère (F₂Ac) était le principal produit détecté, sa sélectivité étant supérieure à 70% molaire et l'intermédiaire alcool (F₂AcOH) a été observé en traces du fait de la présence de sites acides favorisant sa déshydratation en F₂Ac. Pour cette raison, les solides ayant des propriétés acides ont également été évalués comme catalyseurs de cette réaction, tels que les zéolithes [86,87] et les acides chlorures métalliques [88] donnant en moyenne 60% du furfural .

3. Catalyse à l'interface par émulsions de Pickering (PIC)

3.1. Emulsions de Pickering

3.2.1. Généralités sur les émulsions de Pickering

Une émulsion de Pickering est une émulsion stabilisée par des particules solides (par exemple de la silice colloïdale) qui s'adsorbe à l'interface entre les deux phases (**Figure 28**). Ce type d'émulsion a été nommé d'après S.U. Pickering [89], qui a décrit le phénomène en 1907, bien que l'effet ait été rapporté pour la première fois par Walter Ramsden en 1903.

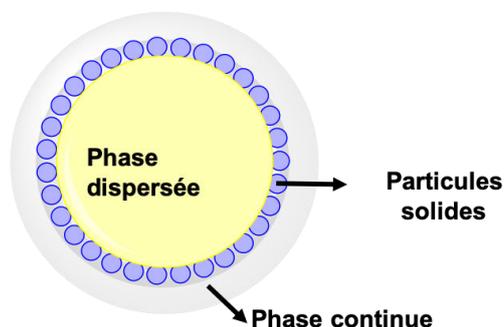


Figure 28 : Particules solides adsorbées à l'interface entre les deux phases non miscibles

Si l'huile et l'eau sont mélangées et que de petites gouttelettes d'huile se forment et se dispersent dans l'eau, elles finissent par coalescer pour réduire la quantité d'énergie contenue dans le système. Cependant, si des particules solides sont ajoutées au mélange, elles se lient à la surface de l'interface et empêcheront les gouttelettes de coalescer, rendant l'émulsion plus stable [90,91]. Les particules doivent être mouillées par les deux liquides non miscibles pour s'adsorber à l'interface. Si les particules sont complètement mouillées par l'eau (E) ou l'huile (H), ils restent dispersés dans l'une ou l'autre phase, et aucune stabilité d'émulsion ne peut être obtenue. Des propriétés telles que le caractère hydrophobe, hydrophile, la forme et la taille de la particule peuvent avoir un effet sur la stabilité de l'émulsion [90,92].

À la suite des études empiriques menées par Finkle et al., le type d'émulsion (H / E ou E / H) est principalement déterminé par la mouillabilité relative des particules dans les deux liquides, exprimée en termes de l'angle de contact θ que les particules forment avec l'interface huile-eau à travers la phase aqueuse [93]. En considérant que nous avons deux liquides non miscibles à volume égal, si les particules sont relativement hydrophiles (hydrophobes, respectivement), un angle de contact $\theta < 90^\circ$ ($\theta > 90^\circ$, respectivement) et des émulsions de type huile dans eau (eau

dans huile, respectivement) sont obtenus de préférence. Généralement, la phase qui mouille préférentiellement la particule sera la phase continue dans le système d'émulsion.

L'angle de contact de la particule avec la surface de la gouttelette est une caractéristique de l'hydrophobie. Si l'angle de contact de la particule à l'interface est faible, la particule sera principalement mouillée par la gouttelette et ne risque donc pas d'empêcher la coalescence des gouttelettes. Les particules qui sont partiellement hydrophobes (c'est-à-dire un angle de contact d'environ 90 °) sont de meilleurs stabilisants car elles sont partiellement mouillables par les deux liquides et se lient donc mieux à la surface des gouttelettes. L'énergie de stabilisation est donnée par la formule suivante :

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma (1 - |\cos \theta|)^2$$

Où r représente le rayon de la particule ; γ représente la tension interfaciale et θ représente l'angle de contact. Lorsque l'angle de contact est d'environ 90 °, l'énergie nécessaire pour stabiliser le système est minimale [94].

De plus, il a été démontré que la stabilité des émulsions de Pickering peut être améliorée par l'utilisation de "particules Janus" amphiphiles, à savoir des particules ayant un côté hydrophobe et un côté hydrophile, en raison de la plus grande énergie d'adsorption des particules au niveau de l'interface liquide-liquide.

3.2.2. Emulsions de Pickering stabilisées par particules à base de carbone

Le premier exemple d'émulsion de Pickering stabilisée par nanotubes de carbone a été rapporté par Wang et al. qui ont utilisé les nanotubes de carbone mono-feuillet pour stabiliser l'émulsion de Pickering de type eau dans huile dans un système toluène-eau [95].

Aucun traitement n'a été réalisé pour modifier les propriétés superficielles des nanotubes de carbone avant la création des émulsions de Pickering par ces derniers. Lorsque les nanotubes ont été ajoutés dans le système bi-phasique eau-toluène, ils se situaient préférentiellement dans la phase supérieure (phase toluène) et après une agitation vigoureuse, une macroémulsion de gouttelettes d'eau a été formée dans le toluène.

Cet exemple (**Figure 29**) montre qu'une macroémulsion dans un mélange bi-phasique eau-toluène peut être formée par des solides qui n'ont pas de caractère amphiphile tels que les nanotubes de carbone si la taille des particules est suffisamment petite.

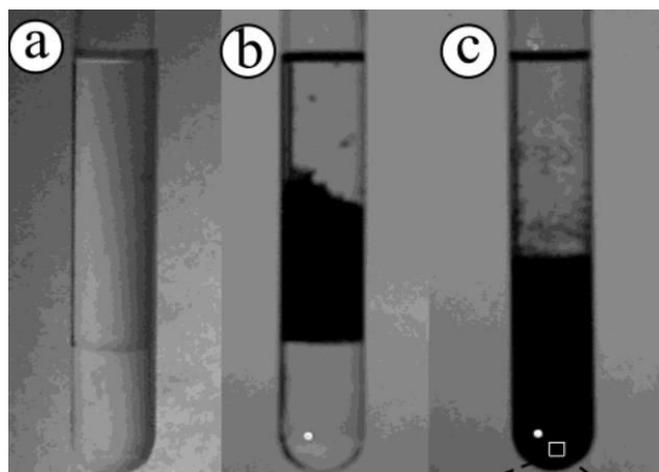


Figure 29 : (a) Deux liquides non miscibles (phase supérieure : toluène et phase inférieure : eau) avant ajout des nanotubes de carbones ; (b) Nanotubes de carbones situés dans la phase toluène avant agitation ; (c) Macroémulsion de gouttelettes d'eau formée dans le toluène

He *et al.* ont étudié les émulsions de Pickering stabilisées par oxyde de graphène (GO). L'influence de la masse de l'oxyde de graphène ajouté dans le système bi-phasique, du rapport volumique huile / eau sur la stabilité des émulsions ont été étudiés [96]. Le processus d'émulsification ainsi que le processus d'adsorption de l'oxyde de graphène à l'interface des deux liquides non miscibles conduisent à une réduction de l'énergie libre du système. La grande surface spécifique de l'oxyde de graphène permet d'emprisonner les feuilletts à l'interface et de s'enrouler autour des gouttelettes d'huile.

Des études sur la mouillabilité de l'oxyde de graphène ont montré que son angle de contact avec l'eau était compris entre 62 et 68 ° C (< 90 °) [97]. Ce qui démontre que l'oxyde de graphène est partiellement hydrophile et tend à stabiliser les émulsions de type huile dans eau (H / E) car la surface de la particule réside davantage dans l'eau que dans l'huile.

La **Figure 30** montre que l'oxyde de graphène permet de stabiliser des émulsions de Pickering en formant des gouttelettes de chlorure de benzyle dans l'eau. Lors du chauffage des phases liquides, ces dernières se sont rapidement volatilisées et certaines petites gouttelettes ont fusionné pour former des gouttelettes plus grosses entourées de films de l'oxyde de graphène plus denses et plus rigides.

La masse des particules solides est un facteur important dans la formation d'émulsions de Pickering, et elle a une influence remarquable sur la stabilité de l'émulsion et sur la taille moyenne des gouttelettes [98].

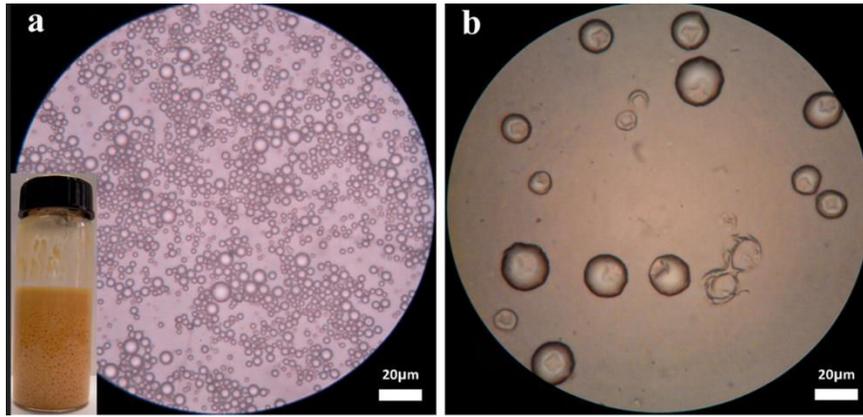


Figure 30 : (a) Micrographie optique et photographie d'une émulsion de Pickering dans un système chlorure de benzyle (10 mL) / eau (10 mL) stabilisée par oxyde de graphène (30 mg). (b) Micrographie optique des résidus des gouttelettes des émulsions après évaporation des liquides

L'énergie de surface du système a été réduite avec la migration de l'oxyde de graphène de la phase aqueuse vers l'interface huile-eau, et une augmentation de la surface spécifique totale de l'oxyde de graphène a entraîné une réduction de l'énergie libre et rend le système plus stable [99]. En effet, Une augmentation de la masse de l'oxyde de graphène dans une certaine limite entraîne une augmentation de la surface spécifique totale de l'oxyde de graphène à l'interface liquide-liquide, ce qui facilite la formation d'émulsions de Pickering avec une plus grande stabilité.

3.2. Catalyse à l'interface entre deux phases stabilisée par émulsions de Pickering

Des particules solides sont capables de stabiliser un système bi-phasique en faisant des émulsions de Pickering. Lorsque ces particules possèdent des groupements fonctionnels qui peuvent céder ou capter des protons, nous pouvons combiner cette propriété catalytique (acide ou base de Brønsted) à l'émulsion de Pickering en vue de fournir une solution respectueuse de l'environnement pour la conduite de réactions bi-phasiques sans solvant organique. La recherche de ces nanoparticules polyvalentes pour effectuer des réactions chimiques de manière éco-compatible reste au cœur de la chimie verte.

A titre d'exemple, Yang *et al.* ont fonctionnalisé des nanoparticules de silice (Aerosil® 200) par greffage de chaînes alkyles inertes (C3, C8 et C18) et d'acide propylsulfonique en deux étapes (**Figure 31**) [100].

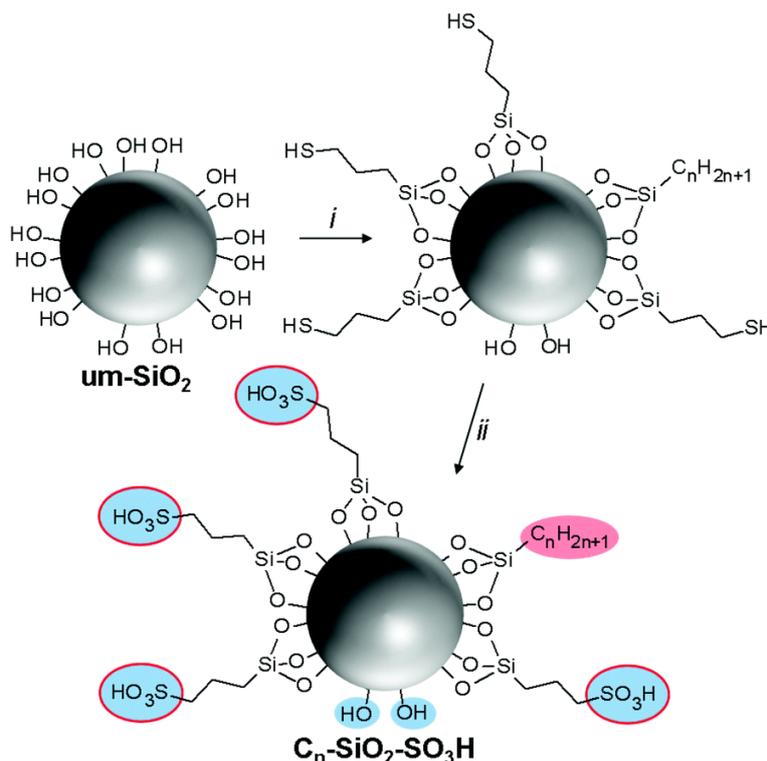


Figure 31 : Illustration schématique de la synthèse de nanoparticules acides à base de silice, C_n-SiO₂-SO₃H (n = 3, 8 or 18). (i) 1 g d'Aerosil® 200 (um-SiO₂), 4 mmol d'alkyltriméthoxysilane (avec alkyle = propyle, octyle ou octadécyle), 16 mmol (3-mercaptopropyl) triméthoxysilane, H₂O / EtOH, pH=9,6, à reflux, 24 h; (ii) 60 mL H₂O₂ (50%), CH₃CN, 40 °C, 24 h, partie hydrophobe (teinte rose), partie hydrophile (teinte bleue) et domaines catalytiques (cercle rouge).

Dans un premier temps, les groupes fonctionnels (alkyle et thiol) ont été incorporés aux nanoparticules de silice par greffage covalent en utilisant une condensation entre les silanols, l'alkyltriméthoxysilane (ATMS, avec alkyle = propyle, octyle ou octadécyle) et le (3-mercaptopropyl)-triméthoxysilane (MPTMS). Ensuite, les thiols ont été oxydés en acides sulfoniques par H_2O_2 . Les nanoparticules fonctionnalisées ont été caractérisées par spectroscopie IR afin d'identifier les bandes caractéristiques correspondant à la fonction sulfonique ($-SO_3H$) et par analyse élémentaire pour déterminer le nombre de sites acides présent dans les nanoparticules. En plus, l'angle de contact, le rayon hydrodynamique ainsi que le rayon calculé à partir des images TEM ont été également déterminés pour chaque solide acide fonctionnalisé ($C_n-SiO_2-SO_3H$ avec $n = 3, 8$ or 18).

Ces solides acides ont été utilisés pour catalyser la transestérification de plusieurs huiles végétales avec le méthanol en condition bi-phasique en créant des émulsions de Pickering (**Figure 32**).

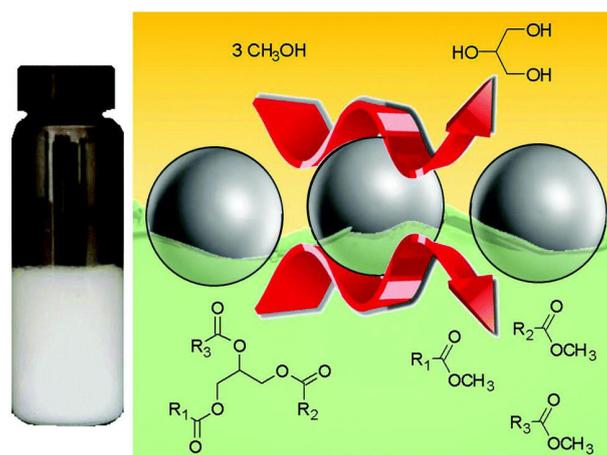


Figure 32 : Représentation schématique de la catalyse à l'interface entre deux phases stabilisée par émulsions de Pickering pour la transestérification de l'huile végétale avec le méthanol.

La transestérification se compose de trois réactions séquentielles : (1) Tout d'abord, la fonction carbonyle du triglycéride est activée par le catalyseur acide. Le méthanol réagit sur le triglycéride protoné à travers une addition nucléophile. Le triglycéride perd une molécule d'ester méthylique d'acide gras pour devenir le diglycéride en libérant le catalyseur. (2) Le diglycéride se transforme en monoglycéride en présence du catalyseur acide. (3) Le monoglycéride se transforme en glycérol en présence du catalyseur acide.

Avant les tests catalytiques, l'évaluation physico-chimique des émulsions de Pickering montre que seulement le $C_{18}-SiO_2-SO_3H$ a permis de donner une fraction du volume d'émulsions à

100% à $t = 0$. Pour les nanoparticules $C_8-SiO_2-SO_3H$, une phase de méthanol en excès est toujours présente quelle que soit l'huile végétale alors que l'émulsion créée par $C_3-SiO_2-SO_3H$ est clairement instable. Par conséquent, l'efficacité d'émulsification des nanoparticules ainsi que la stabilité de l'émulsion augmentent dans l'ordre : $C_3-SiO_2-SO_3H \ll C_8-SiO_2-SO_3H < C_{18}-SiO_2-SO_3H$.

En ce qui concerne l'application catalytique, les conditions optimales ont été déterminées pour le système bi-phasique MeOH / huile de tournesol stabilisé par $C_{18}-SiO_2-SO_3H$ en raison de la bonne stabilité de l'émulsion créée et la grande taille des gouttelettes par rapport aux autres systèmes MeOH / huile. Un rendement en ester méthylique d'acide gras égal à 98% ont été obtenu après 12 de réaction avec le $C_{18}-SiO_2-SO_3H$ grâce à la technologie PIC sachant qu'environ 20% et 40% de rendement en ester méthylique d'acide gras ont été obtenus respectivement en présence de H_2SO_4 / SiO_2 et $H_2SO_4 / C_{18}-SiO_2$ en quantité iso-molaire.

La différence de rendement peut s'expliquer par le fait que les émulsions de Pickering créées par SiO_2 non fonctionnalisées sont instables, et ce qui empêche un bon transfert de matières et une bonne activité catalytique. En revanche, en présence du $C_{18}-SiO_2$, Yang *et al.* ont obtenu une émulsion de Pickering très stable et très visqueuse conduisant à une limitation du transfert de matières. Par conséquent, il est clairement démontré que les nanoparticules amphiphiles et catalytiques $C_{18}-SiO_2-SO_3H$ fournissent le système le plus efficace en raison de la combinaison de l'émulsification et des propriétés catalytiques.

4. Réactions modèles

4.1. Acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol

Nous allons maintenant illustrer les avantages de la technologie PIC par la présentation de deux travaux antérieurs sur l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol; qui est l'une des réactions modèles choisies dans cette thèse.

Zhou *et al.* ont développé des nanoparticules amphiphiles à base de silice par une méthode de coprécipitation similaire à celle développée Yang *et al.* [100] présentée dans la section précédente. 3 solides acides à base de silice avec différentes longueur de chaîne alkyles inerte (C3, C8 et C18) ont été synthétisés et appliqués dans l'acétalisation du dodécanal avec l'éthylène glycol. Cette réaction modèle permet de protéger un aldéhyde gras en présence d'un catalyseur acide sans solvant [101].

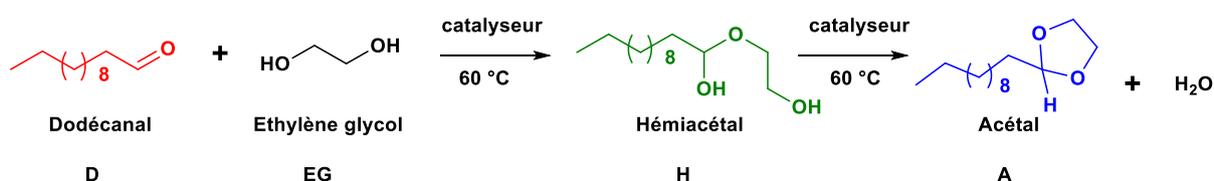


Schéma 8 : Acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol en présence d'un catalyseur acide

Le mécanisme réactionnel de l'acétalisation se compose de deux étapes. Dans un premier temps, la fonction carbonylée du dodécanal est activée par le catalyseur acide. L'éthylène glycol réagit avec le dodécanal protoné à travers une addition nucléophile pour donner le produit intermédiaire, l'hémiacétal. Dans un second temps, l'hémiacétal subit une cyclisation intramoléculaire pour devenir l'acétal en libérant une molécule d'eau (**Schéma 8**). Toutefois, Zhou *et al.* n'ont pas identifié la présence d'hémiacétal et par conséquent l'activité de chaque catalyseur a été évaluée en comparant le rendement en acétal respectivement déterminé par chromatographie en phase gazeuse (GC).

Avant les tests catalytiques, les aspects physico-chimiques des émulsions de Pickering ont été étudiés. Avant agitation, le SiNP_SO3H_C3 se trouve dans la phase d'éthylène glycol en raison de son comportement hydrophile, le SiNP_SO3H_C8 se trouve à l'interface entre la phase de dodécanal et celle d'éthylène glycol en raison de son comportement amphiphile et le SiNP_SO3H_C18 se trouve dans la phase de dodécanal en raison de son comportement hydrophobe (**Figure 33**).

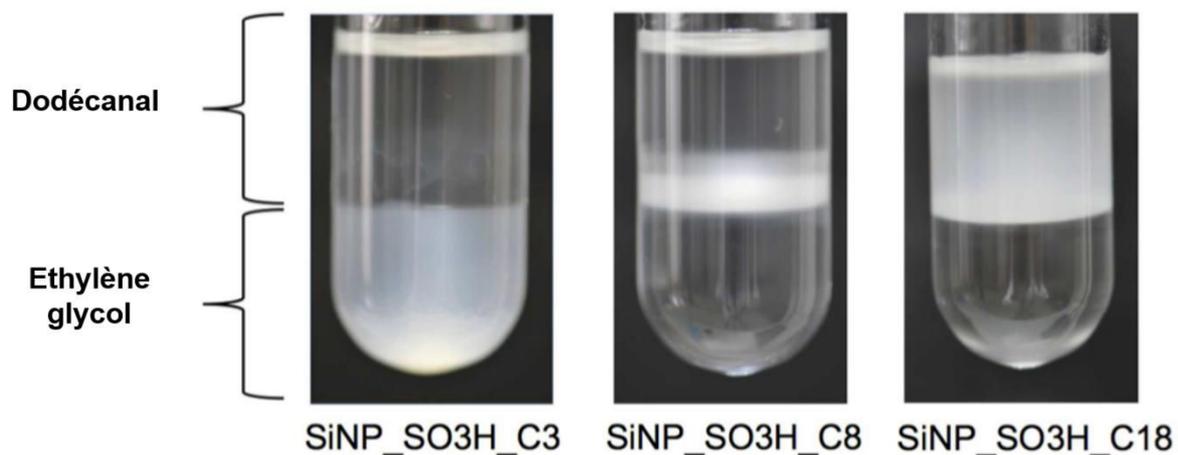


Figure 33 : Images macroscopiques du système dodécanal / éthylène glycol en présence de SiNP_SO3H_C3, SiNP-SO3H_C8 et SiNP_SO3H_C18 avant agitation

La **Figure 34** montre que le SiNP_SO3H_C3 n'a pas pu former de gouttelettes stables après agitation tandis que le SiNP_SO3H_C8 et le SiNP_SO3H_C18 ont pu former des gouttelettes stables.

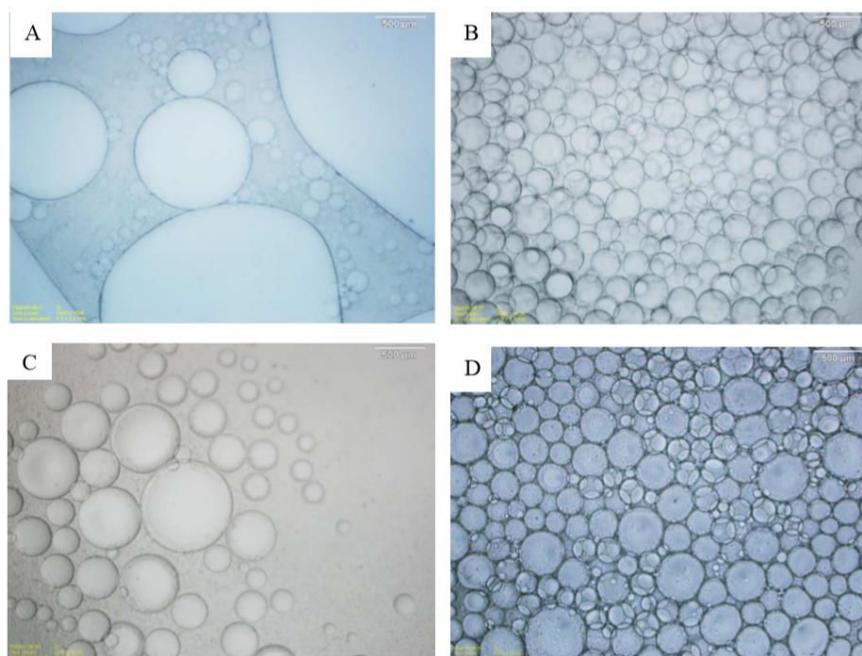


Figure 34 : Images microscopiques d'émulsions du système dodécanal / éthylène glycol en présence de SiNP_SO3H_C3 (A), SiNP-SO3H_C8 (B), SiNP-SO3H_C18 après 5 min d'agitation (C) et SiNP-SO3H_C18 après 5 jours d'agitation (D)

Pour évaluer l'activité du catalyseur, ces 3 catalyseurs acides à base de silice ont été ajoutés dans le milieu bi-phasique composé de 10 mmol de dodécanal et 20 mmol d'éthylène glycol en quantité iso-molaire (~9,5 μmol de H^+). L'acétalisation se fait à 60 °C pendant 2 heures. Le SiNP-SO₃H_C18 et le SiNP-SO₃H_C8 ont donné de bonnes productivités en acétal égales à 1850 et 1602 mol / (mol H^+) respectivement. En revanche, la productivité obtenue en présence du SiNP-SO₃H_C3 n'était que 250 mol / (mol H^+). Ces résultats montrent que le SiNP-SO₃H_C18 possède la balance hydrophilie lipophile la plus adaptée.

Un autre exemple présenté par Fang *et al.* montre que des solides acides carbonés pouvaient être obtenus par carbonisation hydrothermale des polysaccharides en présence du superacide Aquivion® perfluorosulfonique à 180 °C [102]. Le solide synthétisé a été également testé dans l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol mais avec des conditions expérimentales différentes de celles utilisées par Zhou *et al.* La quantité de dodécanal, d'éthylène glycol et le nombre de sites acides sont respectivement 10 mmol, 20 mmol et 10 μmol , identiques à ceux de la procédure de Zhou *et al.* Toutefois, la température de réaction a été baissée à 45 °C et la durée de réaction a été réduite à 1 heure.

Le solide acide carboné le plus actif *Aq-guar* a permis une productivité en acétal égale à 903 mol (mol H^+)⁻¹ soit la moitié de celle obtenue par Zhou *et al.* Le tableau récapitulatif ci-dessous résume les travaux antérieurs sur l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol (**Tableau 2**) :

Tableau 2: Tableau récapitulatif sur l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol via la technique PIC

Auteurs	Support	Méthode de fonctionnalisation	Quantité de sites actifs (μmol)	Productivité en acétal mol (mol H^+) ⁻¹
Zhou <i>et al.</i> [101]	Silice	Co-précipitation	9,5	1850
Fang <i>et al.</i> [102]	Polysaccharides carbonisés	Carbonisation hydrothermale	10	903

4.2. Condensation de Knoevenagel

La condensation de Knoevenagel est l'une des réactions les plus intéressantes pour la formation de liaisons C-C entre une fonction carbonylée et un groupement méthylène activé, généralement catalysés par des amino catalyseurs [103] ou des solides basiques [104] dans des conditions expérimentales douces (**Schéma 9**).

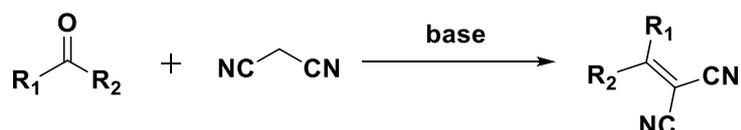


Schéma 9: Schéma général de la condensation de Knoevenagel (avec le nitrile CN comme groupement électroattracteur)

Récemment, plusieurs nouveaux catalyseurs ont été développés pour réaliser cette réaction modèle. Lee *et al.* ont synthétisé une série d'amines primaires dérivées du quinquina. Les catalyseurs ont été utilisés pour catalyser la condensation de Knoevenagel entre le 2-phénylpropanal et le malonate de diéthyle dans le DMSO à 20 °C [105]. Malgré une longue durée de réaction (> 120 h), le catalyseur le plus actif a permis d'obtenir 91% de rendement en produit cible avec une énantiosélectivité supérieure à 95% (**Figure 35**).

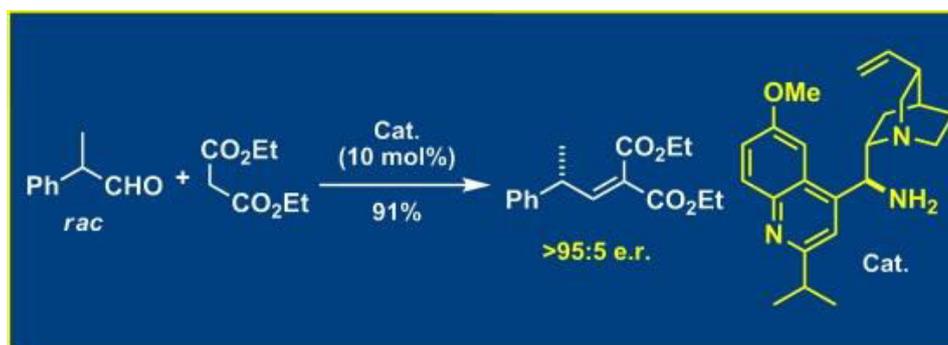


Figure 35 : Condensation de Knoevenagel entre le 2-phénylpropanal et le malonate de diéthyle en présence d'un catalyseur dérivé du quinquina

Garrabou *et al.* ont montré que la rétro-aldolase artificielle RA95.5-8 pouvait catalyser la condensation de Knoevenagel de manière 10^8 fois plus efficace par rapport à des amines classiques (**Figure 36**) [106].

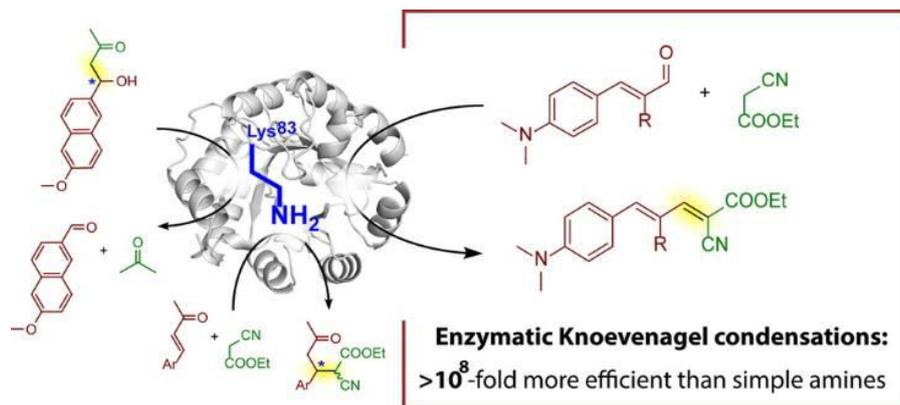


Figure 36 : Condensation de Knoevenagel catalysée par la rétro-aldolase artificielle RA95.5-8

Les liquides ioniques (IL) se sont montrés également efficaces pour cette réaction modèle. Par exemple, Player *et al.* ont rapporté que les liquides ioniques à base de bromozincate permettaient de bons rendements (jusqu'à 88%) pour la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile à 80 °C pendant 4 heures [107].

Tran *et al.* ont rapporté que des structures métal-organique (MOF) à base de zéolite imidazolate (ZIF-8) étaient efficaces pour catalyser la condensation de Knoevenagel entre le benzaldéhyde et le malononitrile dans le toluène à la température ambiante [108]. Avec leurs conditions expérimentales, 3% mol. de ZIF-8 ont permis une conversion totale du benzaldéhyde après 4 heures de réaction. Le catalyseur pouvait être recyclé et réutilisé pour 5 cycles catalytiques sans perte d'activité importante.

De nos jours, les matériaux intelligents fonctionnalisés avec des groupements amines attirent de plus en plus l'attention dans la catalyse basique. Par exemple, Modak *et al.* ont développé un polymère organique microporeux à base de porphyrine en tant que catalyseur hétérogène [109]. En ce qui concerne le mécanisme de réaction, le catalyseur déprotone dans un premier temps le malononitrile. Le carbanion formé réagit au pied de la fonction carbonylée du benzaldéhyde à travers une addition nucléophile (**Figure 37**).

Ce solide à base de porphyrine a permis de catalyser la condensation de Knoevenagel de divers composés aromatiques avec des rendements élevés (entre 62 et 99% en moles) dans un mélange de solvant ($\text{CH}_3\text{CN} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) à 20 °C.

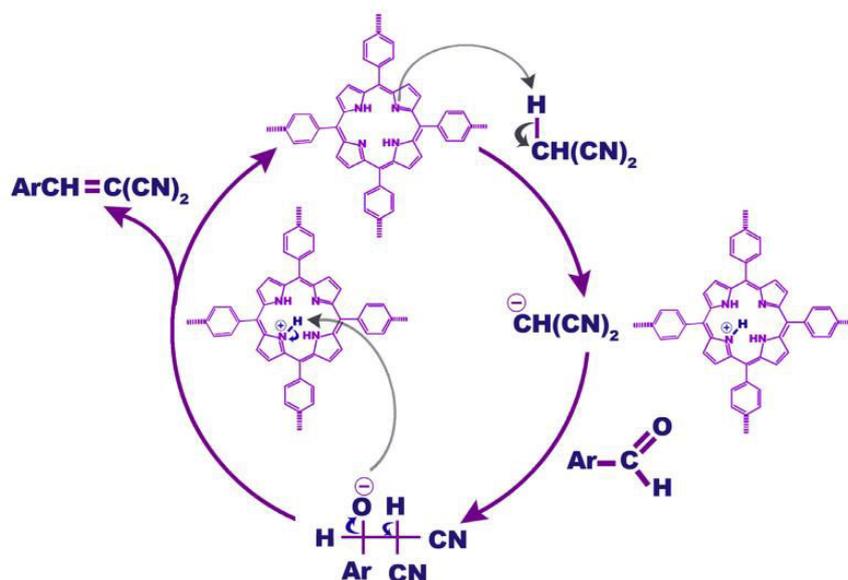


Figure 37 : Mécanisme de la condensation de Knoevenagel catalysée par un polymère organique microporeux à base de porphyrine

De plus, Mondal *et al.* ont réussi à fonctionnaliser les groupes NH_2 sur la silice mésoporeuse par co-condensation du 3-aminopropyltriéthoxysilane avec le tétraéthylorthosilicate [110]. Le catalyseur obtenu a permis de catalyser la condensation de Knoevenagel entre les différents aldéhydes aromatiques et le malononitrile dans l'éthanol absolue à $25\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure 38**). Ce catalyseur basique amino-fonctionnalisé présentait à la fois une bonne activité avec des rendements en produits cibles supérieurs à 80% et une bonne recyclabilité dans les recyclages catalytiques sans perte d'activité importante.

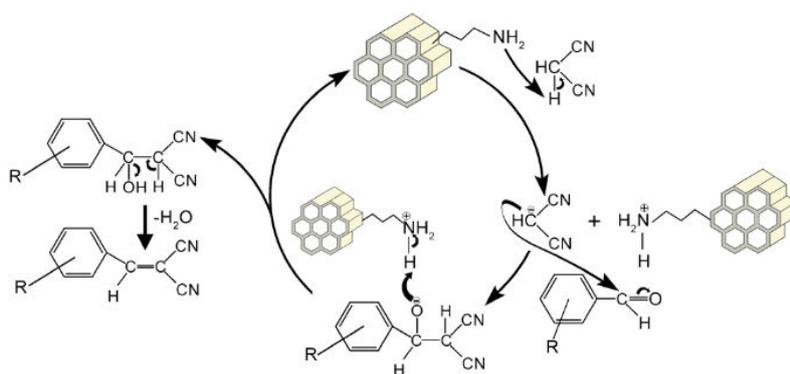


Figure 38 : Mécanisme de la condensation de Knoevenagel catalysée par la silice fonctionnalisée avec des motifs NH_2

Récemment, Tarade *et al.* ont fonctionnalisé la silice avec les motifs pyridines [111]. Le 3-pyridinecarbaldéhyde a été mis à réagir avec le (3-aminopropyl)triéthoxysilane dans le dichlorométhane pendant 24 h à $50\text{ }^\circ\text{C}$. Le produit formé a été immobilisé sur la surface de la

silice après 48 heures d'agitation dans le toluène pour conduire à un matériau silicique à base de *N*-(pyridin-3-ylméthyl)propanimine. Enfin, la fonction imine de ce dernier a été réduite en amine secondaire par le NaBH₄ dans l'éthanol absolu à 0°C (**Figure 39**).

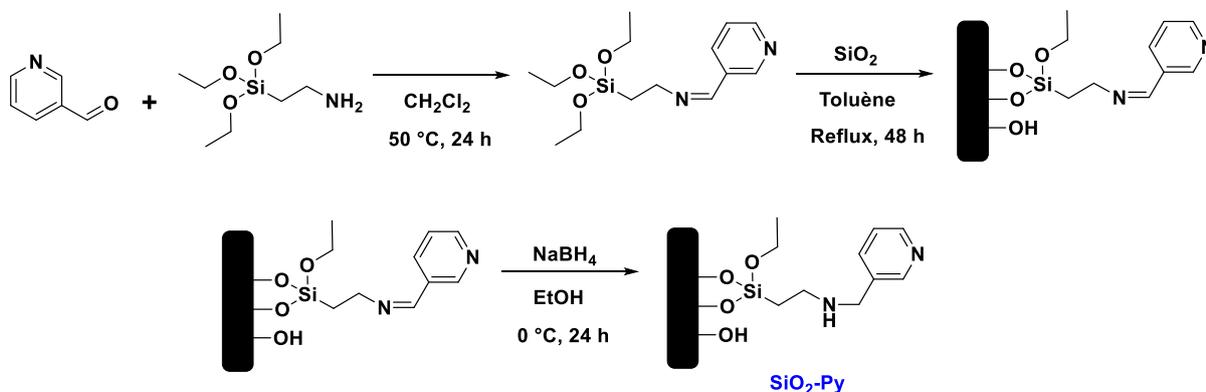


Figure 39 : Fonctionnalisation de la silice avec des motifs pyridines

L'activité catalytique du SiO₂-Py a été évaluée dans la condensation de Knoevenagel entre le furfural et l'acétylacétone à 100 °C pendant 4 h sans solvant. 85% de rendement en produit final 3-(2-furylméthylène)-2,4-pentanedione (noté FMP) ont été obtenu. Ce dernier peut être valorisé de nouveau en 3-éthyl-octane qui pourrait être utilisé en tant que carburant de type kérosène à travers une hydrodésoxygénation (HDO) (**Figure 40**).

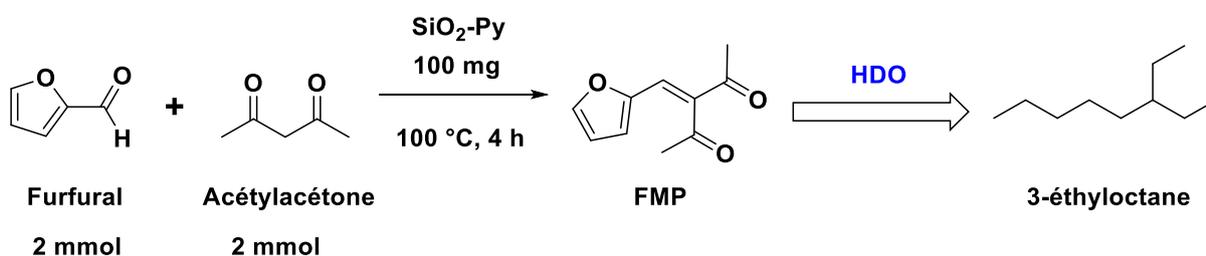


Figure 40 : Condensation Knoevenagel entre le furfural et l'acétylacétone

Zhang *et al.* ont évalué l'activité catalytique d'un polymère fonctionnalisé avec des motifs pyridines dans la réaction de Knoevenagel entre le furfural et le malononitrile à 40 °C pendant 2 heures (**Schéma 10**) [112]. A la fin de la réaction, 95% de rendement en produit final ont été obtenus. D'ailleurs, une étude récente sur la simulation moléculaire a révélé que le produit final de cette réaction, le (2-furylméthylène) malononitrile, appelé FMMN pour simplification, était hautement applicable aux applications de cellules solaires photovoltaïques [61].

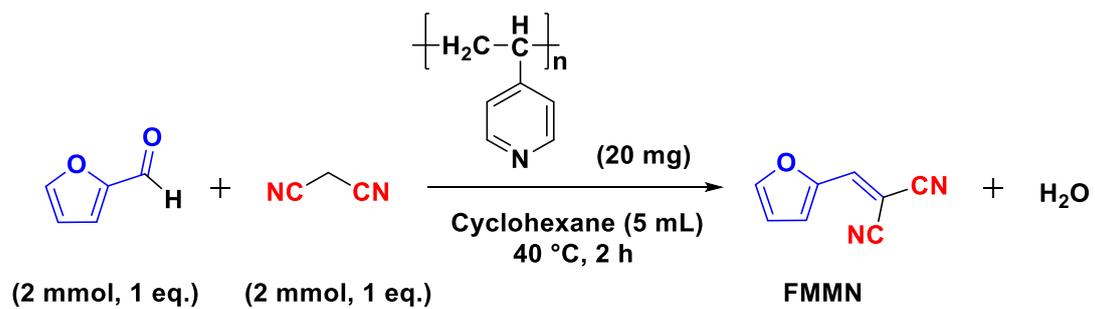


Schéma 10 : Réaction de Knoevenagel entre le furfural et le malononitrile

Dans cette thèse, la réaction de Knoevenagel entre le furfural et le malononitrile est donc choisie comme la réaction modèle pour illustrer l'activité catalytique de nos solides basiques carbonés.

5. Conclusion de la partie bibliographique et objectifs de la thèse

Dans la partie bibliographique, nous nous sommes tout d'abord intéressés aux différents types de matériaux carbonés. Les principales méthodes de fonctionnalisation C-C des matériaux carbonés ainsi que leurs mécanismes correspondants, notamment la fonctionnalisation par la chimie du diazonium en conditions douces, ont été discutés. Ensuite, nous avons présenté brièvement la classification de la biomasse lignocellulosique et plus particulièrement la valorisation du furfural par différents procédés catalytiques en produits à haute valeur ajoutée. Une section a été consacrée à la présentation de l'émulsion de Pickering et de la catalyse à l'interface entre deux phases liquide-liquide stabilisées par émulsions de Pickering. Enfin, un état de l'art a été fait pour les deux réactions modèles, l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol et la condensation de Knoevenagel, afin de mieux évaluer l'activité catalytique de nos catalyseurs par rapport aux travaux antérieurs.

A travers cette recherche bibliographique, nous nous sommes rendus compte que les supports siliciques, souvent utilisés pour la fonctionnalisation, sont moins stables en milieu acide et basiques lors de la réaction catalytique due à la rupture facile des liaisons Si-O. Quant aux supports carbonés, certains matériaux onéreux tels que le nanotube et le graphite ne donnent pas forcément de meilleurs taux de greffage par rapport à un charbon actif bon marché. De plus, des méthodes impliquant l'utilisation des réactifs corrosifs et toxiques (H_2SO_4 , SO_3 fumant) ainsi que des énergies thermiques importantes (carbonisation hydrothermale) posent toujours des soucis aux opérateurs et à l'environnement.

A cet effet, nous souhaitons donc utiliser la chimie du diazonium pour fonctionnaliser les charbons actifs de grande surface spécifique pour former des catalyseurs hétérogènes acides ou basiques à base de carbone en conditions douces, et caractériser leurs propriétés en termes de matériaux par différentes techniques de caractérisations, et enfin évaluer leurs propriétés catalytiques dans des réactions modèles.

Chapitre 2 : Partie Expérimentale

1. Techniques de caractérisation

1.1. Analyse élémentaire (C.N.H.S)

La teneur en soufre, carbone, azote et hydrogène dans un échantillon carboné est déterminée par analyse élémentaire. Pour cela, l'échantillon carboné est pesé précisément entre 0,8 à 1,0 mg et placé dans une nacelle en étain. Ensuite, il est chauffé à 1020 °C en présence d'oxygène dilué dans l'hélium à l'aide d'un appareil NA2100 Protein Thermoquest. Les différents éléments chimiques (C. H. N. S.) sous forme de gaz de combustion du solide (CO₂, H₂O, NO₂ et SO₂) sont ensuite séparés par une colonne chromatographique remplie avant d'être détectés à l'aide d'un cathétomètre. Le nombre de sites acides d'un solide acide, exprimés en mol g⁻¹, peut être calculé à partir de l'analyse élémentaire selon l'équation suivante :

$$\text{Nombre de sites acides} = \frac{S\%}{M(S)}$$

Dans l'équation, S% représente la teneur massique en soufre dans un échantillon d'un gramme et M(S) signifie la masse molaire du soufre égal à 32,065 g mol⁻¹.

De la même manière, le nombre de sites basiques d'un solide basique, exprimés en mol g⁻¹, peut être calculé à partir de l'analyse élémentaire selon l'équation suivante :

$$\text{Nombre de sites basiques} = \frac{N\%}{M(N)}$$

Dans l'équation, N% représente la teneur massique en azote dans un échantillon d'un gramme et M(N) signifie la masse molaire de l'azote égal à 14,007 g mol⁻¹.

Il est important de noter que l'équation devient

$$\text{Nombre de sites basiques} = \frac{0,5 * N\%}{M(N)}$$

lorsque le motif contient deux atomes d'azote parmi lesquels un seul est actif tel que dans le cas de la 4-(1H-imidazol-1-yl)aniline.

En ce qui concerne le taux de greffage théorique (η), il s'agit du rapport entre le nombre de sites catalytiques calculé à partir de l'analyse élémentaire et la quantité molaire maximale greffable qui correspond aux 0,5 grammes de précurseur. La formule pour le calcul du taux de greffage théorique est décrite ci-dessous avec M(Précurseur) qui représente la masse molaire du précurseur correspondant :

$$\eta = \frac{\text{Nombre de sites calculé} * M(\text{précurseur})}{0,5}$$

1.2. Adsorption et désorption d'azote

L'isotherme d'adsorption est le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat (N₂). Il existe six types d'isotherme selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée [113] (**Figure 41**).

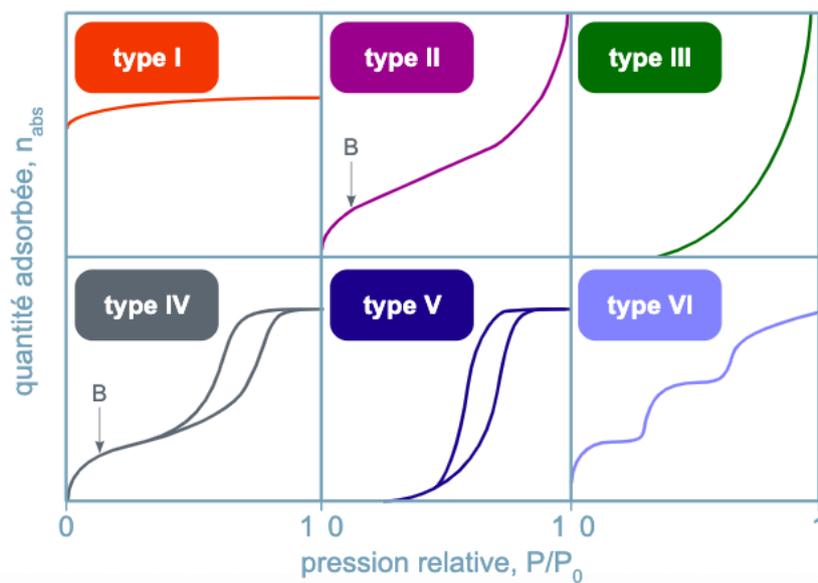


Figure 41 : Classification des isothermes d'adsorption-désorption

Type I : Présence d'un plateau horizontal jusqu'à saturation $P/P_0 = 1$. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire, Ia ; ou de dimension plus élevée, Ib) à faibles pressions relatives, souvent décrit par une isotherme de Langmuir. Ici, il peut y avoir de fortes interactions en jeu (éventuellement chimisorption). C'est une adsorption essentiellement mono moléculaire.

Type II : Ces isothermes sont très répandues, pour des solides non poreux ou macroporeux. Le fait qu'il n'y ait pas de point B clairement identifiable (correspondant au remplissage d'une monocouche), et une montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis à vis des interactions adsorbat/adsorbant. Contrairement au cas où un point B est identifiable, ici il y a superposition de l'adsorption monocouche et multicouche. On distingue le type IIa qui est une isotherme réversible sur une surface externe stable et le type

I**b** qui peut être obtenu pour des agrégats ou des particules en feuillets présentant des pores en fentes non stables.

Type III : Ces isothermes correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, caractéristiques de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant (surface/surface). L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

Type IV : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores. On verra que ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses : $H1$ (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, $H2$ (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption.

Type V : Ici il y a remplissage de mésopores et condensation capillaire dans les pores, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

La condensation capillaire s'accompagne d'une hystérèse : les phénomènes d'adsorption et de désorption se font généralement hors équilibre, lorsque le système est dans un état métastable (ceci est plus vrai pour l'adsorption que pour la désorption). L'état d'équilibre serait un état entre les deux. De plus l'hystérèse peut être directement liée à la forme des pores ou à la structuration des pores. A des pressions relatives au-delà de 0,3 (pression à laquelle la monocouche est souvent complète), de Boer a identifié 4 types d'hystérèses qu'il a corrélées à différentes formes de pores (**Figure 42**).

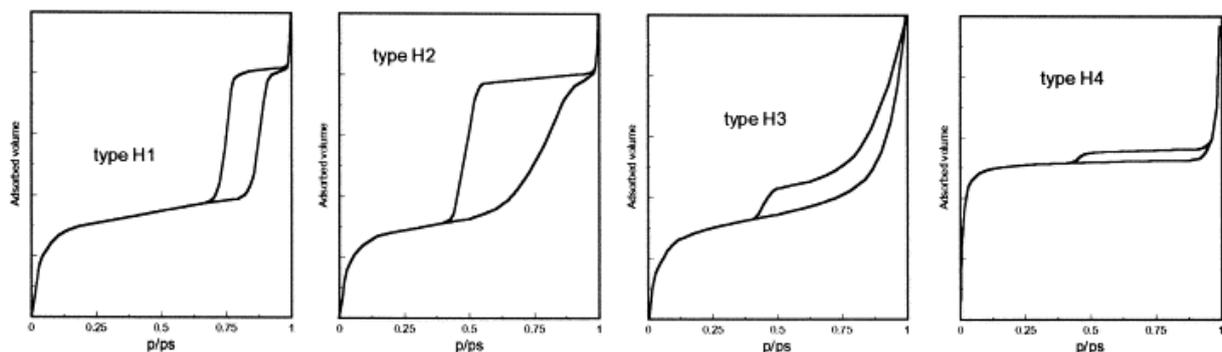


Figure 42 : Classification des hystérèses d'adsorption-désorption

De manière générale, lorsqu'un palier est atteint à haute pression relative, l'hystérèse est bien due à une condensation capillaire dans des pores (type H1 et H2). Dans le type H1, les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles. La branche de désorption est la plus stable et la loi de Kelvin s'y applique mieux. Ce type d'hystérèse se trouve pour des adsorbants

ayant une distribution de pores cylindriques. Lorsque la désorption est très lente à son début (type H2), cela peut être dû à des pores en forme de bouteille et/ou à des pores de formes différentes interconnectés : la désorption y est alors retardée jusqu'à ce que l'évaporation puisse se produire dans l'entrée étroite du pore ou aux interconnexions. Ici les branches ne sont plus parallèles : sur l'adsorption, il y aura le phénomène de condensation capillaire dans les pores les plus larges, sur la désorption, on aura le phénomène de condensation capillaire dans les pores les plus étroits.

Lorsqu'il n'y a pas de palier en fin d'adsorption (type H3), les hystérèses sont alors fortement dépendantes des conditions expérimentales, notamment du seuil de saturation. D'autre part, souvent elles ne correspondent pas à une porosité rigide : il est possible d'obtenir par exemple ce type d'hystérèse pour des agrégats, des particules en forme de plaquettes ou de feuillets gonflant sous l'effet de la condensation capillaire. Le type H4 ne présente pas non plus de palier et peut être obtenu pour des particules sous forme de feuillets. Dans ce cas, il y a coexistence d'une forte microporosité.

Les propriétés texturales de nos échantillons carbonés ont été déterminées à partir d'isothermes complets d'adsorption-désorption de N₂ mesurés à l'aide d'un système d'adsorption de gaz Micromeritics TRISTAR II plus à -196 °C. Avant l'adsorption de N₂, les échantillons sont dégazés pendant une nuit sous vide à 150 °C. La surface spécifique (S_{BET} en m².g⁻¹) est calculée à partir de l'isotherme d'adsorption (P/P_0 compris entre 0,05 et 0,25) en utilisant la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et le volume total des pores est calculé en utilisant la branche de désorption de l'isotherme N₂ à P/P_0 égale à 0,99. La distribution moyenne de la taille des mésopores est calculée à partir de la branche isotherme de désorption en utilisant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) [114].

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB), fondée sur les interactions électrons-matière, est une technique de caractérisation capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Les électrons du MEB sont accélérés à une tension faible et ne traversent pas l'échantillon étudié, mais entrent en collision avec ce dernier en réémettant des électrons secondaires ou rétrodiffusés qui sont collectés à l'aide de différents détecteurs.

Les principaux composants d'un microscope électronique à balayage sont : une source d'électrons (canon), un dispositif de haute tension, une colonne maintenue sous un vide secondaire et un ensemble de lentilles électroniques permettant l'obtention d'un fin faisceau, une platine permettant d'installer les échantillons, un détecteur d'électrons couplé à un amplificateur de signal et enfin un système de visualisation des images.

La morphologie des supports carbonés et des solides fonctionnalisés a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JEOL JSM 7900F fonctionnant à 1 kV et équipé d'un détecteur spectrométrie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une méthode de caractérisation qui consiste à chauffer un échantillon et à observer sa perte de masse en fonction du temps. Il s'agit d'une méthode destructive ne nécessitant qu'une dizaine de milligramme.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est utilisée dans le but d'évaluer la stabilité thermique des échantillons carbonés et de comparer les différents comportements thermiques du support carboné et du solide fonctionnalisé. L'échantillon carboné est pesé précisément pour une masse proche de 10 mg. Les mesures ont été effectuées sur un appareil SDT Q600 (TA Instrument). Les analyses ont été effectuées de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec un gradient de chauffage à 10 °C min⁻¹ sous air (débit de l'air égal à 100 mL min⁻¹).

1.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par l'échantillon à analyser. Cet échantillon peut être à l'état gazeux, solide ou liquide. Elle permet via l'absorption des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de déterminer la présence de certaines fonctions chimiques présentes dans la matière. Le principe du FTIR repose sur l'absorption du rayonnement infrarouge lorsque la longueur d'onde (l'énergie) du faisceau est égale à l'énergie de vibration de la molécule. Le domaine infrarouge entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹ correspond au domaine d'énergie de vibration de la plupart des molécules (infrarouge moyen). Cependant, certaines molécules ne donnent pas

lieu à une absorption infrarouge, c'est le cas par exemple des molécules diatomiques homonucléaires (N_2 , O_2 , etc.) car leur moment dipolaire est nul. Il existe deux principaux types de vibrations : les élongations (stretching) le long de l'axe de la liaison, et les déformations (bending) occasionnant une modification de l'angle entre deux liaisons adjacentes, dans le plan ou hors du plan. Ces élongations et déformations peuvent être symétriques ou asymétriques.

Dans notre cas, l'analyse IR permet d'identifier les bandes caractéristiques du motif acide ou basique greffé sur le solide fonctionnalisé. Pour cela, les spectres infrarouges à transformée de Fourier (FT-IR) ont été enregistrés sur poudre à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer One FT-IR avec une cellule ATR. La résolution est de 4 cm^{-1} . L'enregistrement se fait dans la plage de 700 à 4000 cm^{-1} avec 16 balayages par spectre.

1.6. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique X (XPS) est une technique de caractérisation non destructive qui permet de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 3 nm à 10 nm sous ultraviolette. A l'exception de l'hydrogène et l'hélium, les autres éléments du tableau périodique sont détectables. Grâce à l'analyse XPS, il est également possible de déterminer la nature des formes chimiques des éléments présents sur la profondeur analysée.

Le principe de fonctionnement de l'XPS consiste à irradier l'échantillon avec des photons X d'énergie $h\nu$ provoquant l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de leur énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison (EL) ; le reste est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (EC). Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance, fonction de cette énergie cinétique et du matériau (libre parcours inélastique moyen). Si leur énergie cinétique est suffisante, ils sont extraits du matériau et passent dans le vide. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis permet de déterminer leur énergie de liaison ($EL = h\nu - EC$), caractéristique des atomes émetteurs et de la nature des formes chimiques grâce au déplacement chimique. L'analyse XPS permet donc d'identifier les éléments présents en surface, leurs liaisons chimiques mais aussi leurs concentrations et donc, la stœchiométrie et la composition chimique de surface de l'échantillon.

Les spectres XPS représentent l'intensité (nombre de photoélectrons) en fonction de l'énergie de liaison. L'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre de survol. Les mesures d'XPS ont été effectuées avec un spectromètre Kratos Axis Ultra DLD en utilisant un rayonnement monochromatique d'aluminium $K\alpha$ à 150 W. L'énergie de passage de l'analyseur est de 20 eV et le niveau d'énergie est de 0,1 eV. Les résultats d'XPS sont étalonnés en fonction du pic C1s à 284,6 eV. Le fond est corrigé avec la fonction de Shirley et les coefficients de sensibilité de Wagner sont utilisés dans l'analyse quantitative [115,116]. Pour chaque échantillon carboné, le spectre survol et les spectres du niveau de cœur C 1s et N 1s sont examinés systématiquement. Le spectre du niveau de cœur S 2p a été enregistré pour les solides acides.

1.7. Analyse par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro-diffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type). C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite quantité de matière et sans préparation au préalable.

Dans notre cas, l'analyse par spectroscopie Raman a été utilisée pour calculer le taux de graphite. Le nombre d'onde est déterminé avec un spectromètre Microscope Raman HORIBA JOBIN YVON Labram HR800UV avec faisceau Laser vert à 532,4 nm en prenant la moyenne de 4 scans. Les filtres utilisés sont de type D2 ou D3. La puissance laser à l'échantillon est de 0,15 mW ou 0,02 mW. La fenêtre spectrale est de 50 à 4000 cm^{-1} .

2. Nature des matériaux carbonés commerciaux étudiés

Trois supports carbonés commercialisés par l'entreprise Carbot Co. ont été sélectionnés pour réaliser leurs fonctionnalisations de surface par différents groupes chimiques acides ou basiques en utilisant leurs dérivés *para* de l'aniline. Parmi ces trois supports carbonés, le Darco KB-G et le Norit SX2 sont deux charbons actifs alors que le Vulcan XC72 est un noir de carbone. Un traitement thermique a été réalisé sur le Darco KB-G à 850 °C sous azote pendant 12 h afin d'obtenir un nouveau support carboné ayant moins de fonctions oxygénées que le Darco KB-G. Plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans le but d'illustrer les propriétés intrinsèques de ces quatre matériaux.

2.1. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote

Les isothermes complets d'adsorption-désorption d'azote de tous les supports carbonés utilisés pour l'étude sont illustrés dans la **Figure 43**. Un isotherme de type IV conforme à la classification IUPAC a été observé pour ces quatre supports carbonés montrant des volumes mésoporeux compris entre 0,3 et 1,1 cm³ g⁻¹ (**Tableau 3**). Le diamètre moyen de pores déterminé par la méthode BJH est compris entre 62 et 132 Å pour ces quatre matériaux. Les surfaces spécifiques de ces solides sont très élevées, allant de 233 m² g⁻¹ pour le Vulcan 72XC à 1345 m² g⁻¹ pour le Darco KB-G. Le **Tableau 3** montre également que le traitement thermique du Darco à 850 °C sous azote a considérablement réduit sa surface spécifique.

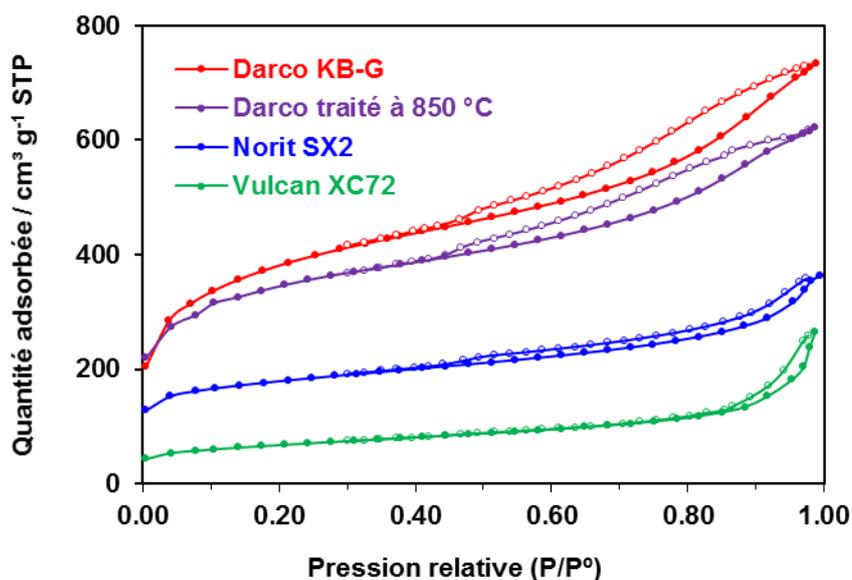


Figure 43 : Isothermes complets des supports carbonés commerciaux

Tableau 3 : Propriétés texturales des supports carbonés

Support carboné	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{pore}}^{\text{b}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{pore}}^{\text{c}}$ (Å)
Darco KB-G	1345	1,08	64
Darco traité à 850 °C	1157	0,94	62
Norit SX2	593	0,52	79
Vulcan XC72	233	0,32	132

[a] Surface spécifique déterminée par la méthode BET ; [b] Volume total des pores calculé à P/P_0 égal à 0,99 ; [c] Diamètre moyen de pores calculé par la méthode BJH en prenant la branche de désorption

2.2. Analyse élémentaire et thermogravimétrie

Les teneurs en carbone, oxygène, azote et soufre de chaque support carboné sont déterminées par analyse élémentaire. Le pourcentage des matières non brûlées, autrement dit le taux de cendre a été évalué par l'analyse thermogravimétrie (ATG) réalisée sous air.

Tableau 4 : Composition massique et taux de cendre des supports carbonés

Support carboné	C (%)	N (%)	O (%)	S (%)	Taux de cendre (%)
Darco KB-G	74,6	0	13,8	0	1,0
Darco traité à 850 °C	94,4	0	7,8	0	1,0
Norit SX2	78,1	0	12,4	0	8,1
Vulcan XC72	91,3	0	4,9	0,4	0,1

D'après le **Tableau 4**, ces 4 supports carbonés sont essentiellement composés de carbone et d'oxygène. Aucun support carboné ne contient d'azote et seulement le Vulcan XC72 possède un peu de soufre (0,4% massique) dans sa composition. Toutefois, la forme sous laquelle l'élément soufre est présent dans le Vulcan XC72 reste inconnue. Le traitement thermique du Darco a conduit à une réduction de 43% du pourcentage en oxygène et une augmentation de la teneur en carbone, mais il n'a changé pas le taux de cendre du Darco. Quant aux autres supports, le Norit SX2 dispose d'un taux de cendre 8 fois plus élevé que celui du Darco tandis que le Vulcan XC72 a subi une combustion quasi-totale avec un taux de cendre qui s'élève à 0,1%.

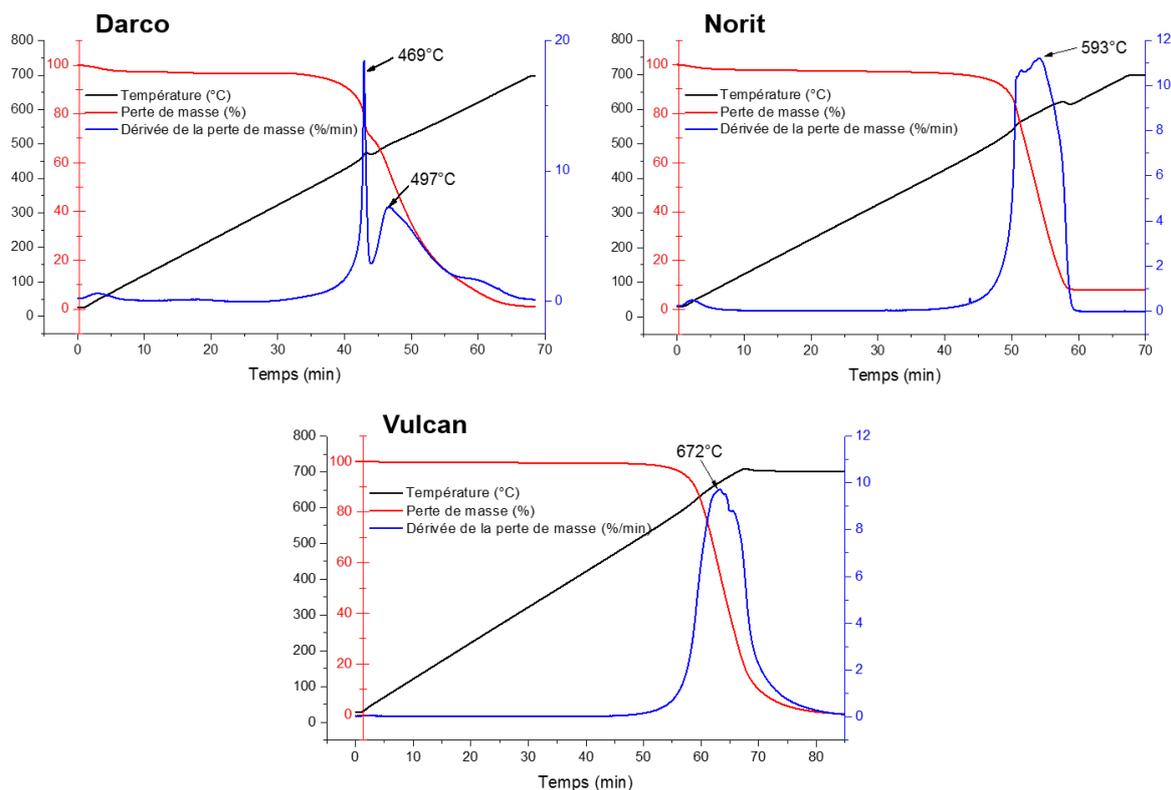


Figure 44 : Thermogramme des supports carbonés commerciaux

La **Figure 44** illustre le comportement thermique des 3 supports carbonés commerciaux de 20°C à 800°C. Les deux charbons actifs (Darco KB-G et Norit SX2) ont été brûlés sous air à une température moins importante que celle du noir de carbone Vulcan XC72. Le Darco KB-G a eu deux pertes de masse importantes, à 469°C et à 497°C respectivement, correspondant à la combustion du carbone sous air alors qu’une seule perte de masse a été observée dans les thermogrammes du Norit SX2 et du Vulcan XC72. Par rapport au Darco KB-G, la combustion des 2 matériaux carbonés commerciaux a eu lieu à une température plus importante. Plus précisément, la combustion du Norit SX2 et du Vulcan XC72 a été observée à 593°C et à 672°C respectivement.

2.3. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d’évaluer le rapport de graphitisation et d’en déduire la taille des plans graphitiques. Les bandes du premier ordre et du second ordre sont observées sur le spectre Raman (**Figure 45**). En se focalisant sur la zone des bandes du premier ordre de 850 à 2000 cm^{-1} , il est possible de décomposer ces bandes du premier ordre en quatre pics qui

correspondent aux 4 modes de vibration. Le mode 1 (fonction pseudo-Voigt) correspond aux vibrations du carbone hybridé sp³. Le mode 2 (fonction pseudo-Voigt) aussi appelé le mode D représente le défaut dans le plan dû aux carbones aromatiques périphériques. Le nombre d'onde du mode D est souvent repéré à 1340 cm⁻¹ [117,118]. Le mode 3 (fonction gaussienne) représente les formes graphitiques amorphes, autrement dit le désordre d'orientation des plans. Et enfin, le mode 4 (fonction pseudo-Voigt) aussi appelé le mode G correspond aux vibrations des liaisons C=C (carbone sp²), plus précisément les vibrations dans le plan des atomes de carbone, est généralement observé à 1575 cm⁻¹ [117,118].

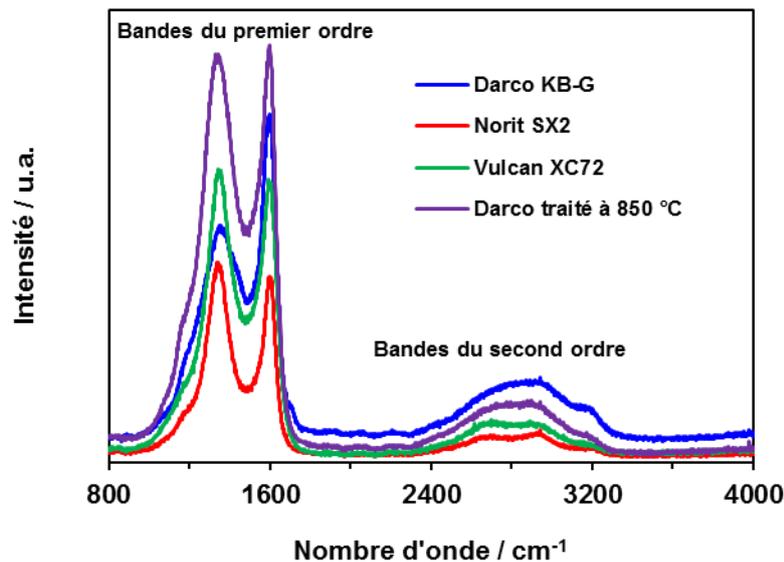


Figure 45 : Spectre Raman des 4 supports carbonés

En intégrant les surfaces de la bande du mode D et du mode G, il est possible d'obtenir le rapport de graphitisation I_D/I_G . Plus ce rapport est petit, plus la structure de l'échantillon est graphitisée. Grâce à ce rapport de graphitisation, la taille des plans graphitiques peut être déterminée en utilisant la relation suivante [119]: $L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \times \lambda^4 \times (I_D/I_G)^{-1}$, avec λ la longueur d'onde du faisceau laser vert à 532,4 nm. Les nombre d'onde du premier ordre après la décomposition ainsi que le rapport de graphitisation et la taille des plans graphitiques sont listés dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Nombre d'onde de chaque mode et le rapport de graphitisation

Support	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				I _D /I _G	L _a (nm)
	Mode 1	Mode D	Mode 3	Mode G		
Darco KB-G	1162	1358	1525	1598	2,20	8,75
Darco traité à 850 °C	1168	1343	1530	1601	3,19	6,05
Norit SX2	1195	1345	1522	1602	2,35	8,22
Vulcan XC72	1192	1347	1514	1602	2,04	9,44

L'échantillon Darco traité à 850 °C sous N₂ est l'échantillon le moins bien structuré. Le spectre Raman montre une diminution de l'intensité intégrée de la bande G par rapport au spectre du Darco KB-G. Le rapport I_D/I_G étant plus important, la taille des plans graphitiques est plus petite. Néanmoins, il n'y a pas de différence significative sur la taille des plans graphitiques entre le Darco KB-G et le Norit SX2, ces 2 charbons actifs de marques différentes possèdent un degré de graphitisation similaire même si la surface spécifique du Darco KB-G est quasiment la double de celle du Norit SX2. D'autre part, le noir de carbone Vulcan XC72 est le matériau le plus graphité parmi les 4 supports en raison de la taille de ses plans graphitiques relativement importante comparée aux autres supports carbonés. Les analyses par spectroscopie Raman montrent qu'il n'y a pas de lien direct entre le degré de graphitisation et la surface spécifique de ces matériaux.

2.4. Spectroscopie Infra-Rouge

Des analyses FT-IR ont été réalisées dans le but d'identifier les fonctions présentes dans les supports carbonés commerciaux (**Figure 46**). Le Norit et le Vulcan disposent de bandes caractéristiques beaucoup moins significatives que celles du Darco probablement à cause de leurs surfaces spécifiques inférieures à celle du Darco mais aussi à l'opacité de ces matériaux aux rayonnements infra-rouge. Mis à part des signatures aux alentours de 1800 – 1600 cm⁻¹ correspondant à la présence des cycles aromatiques, les bandes caractéristiques présentes dans les supports sont peu visibles et interprétables.

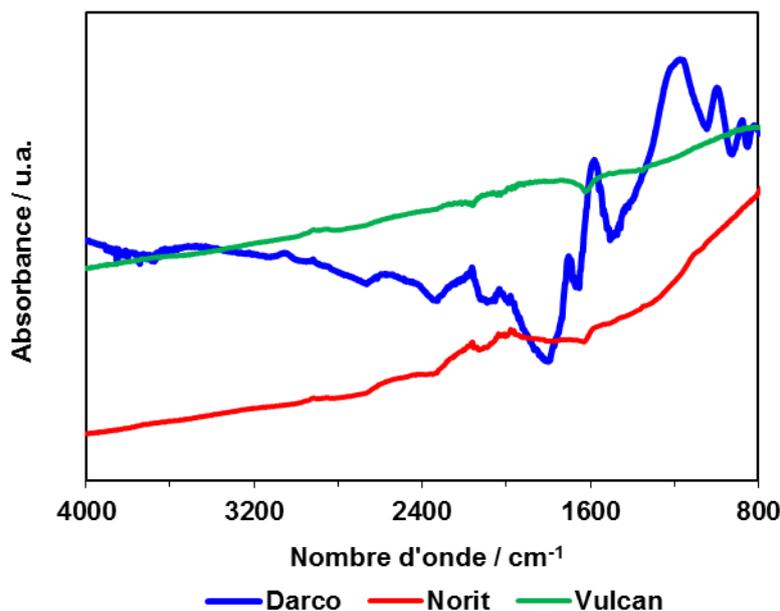


Figure 46 : Spectre IR des supports carbonés

2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La caractérisation microstructurale de chaque support carboné commercial a été réalisée par la microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à l'EDX (**Figure 47**). Ces analyses permettent d'obtenir à la fois des renseignements relatifs à la morphologie et à la répartition des constituants, et des informations cristallographiques et compositionnelles. Le cliché MEB du Darco montre que la surface de ce support carboné était hétérogène et que des parties lisses et rugueuses peuvent être observées en surface. En revanche, les surfaces du Norit et du Vulcan sont considérées rugueuses puisque de nombreux « creux » sont présents sur la surface.

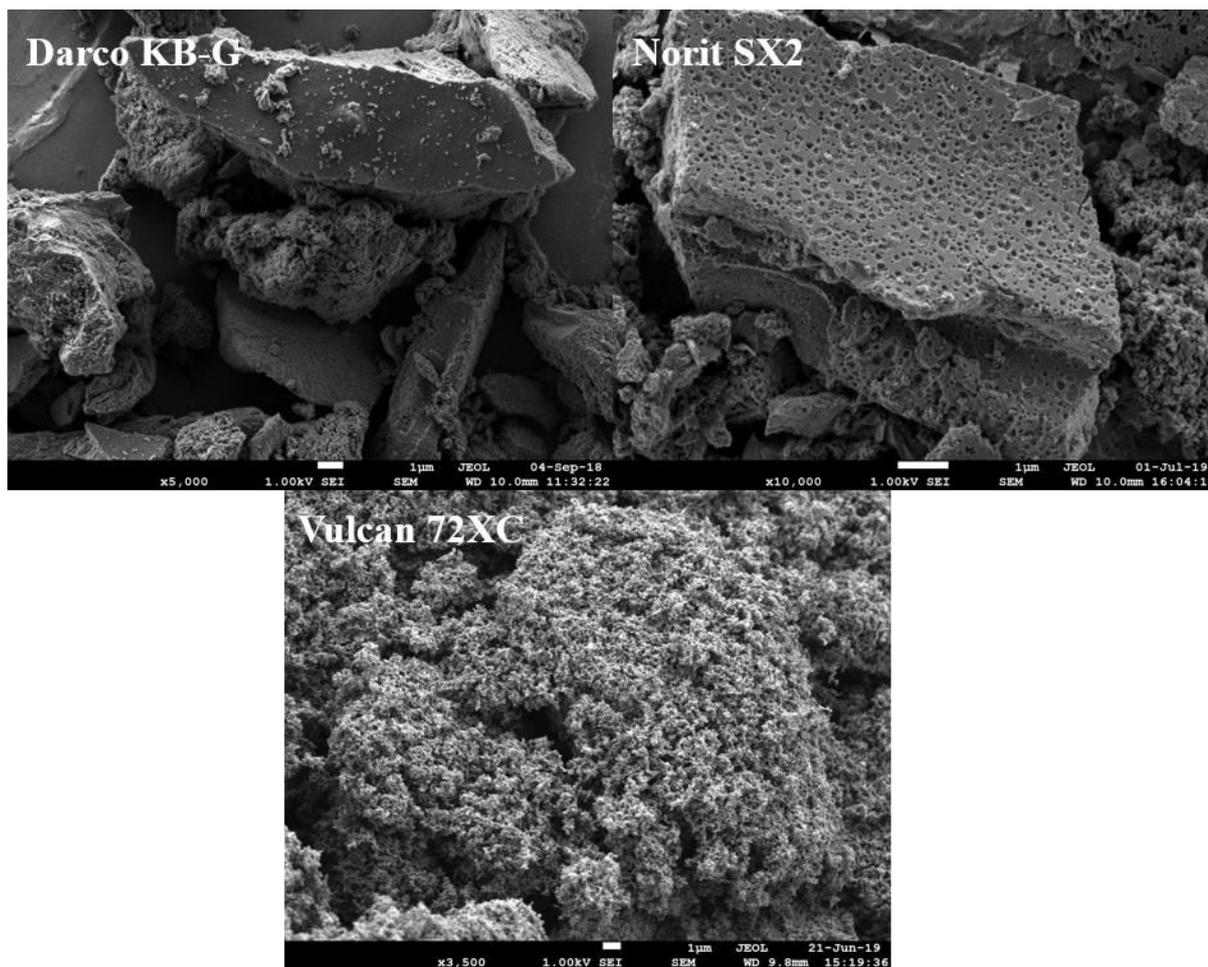


Figure 47 : Images MEB des supports carbonés commerciaux

3. Procédure de fonctionnalisation des matériaux carbonés

3.1. Synthèse des solides acides carbonés en milieu aqueux

Le support carboné est choisi entre le Darco KB-G, le Norit SX2 and le Vulcan XC72, tous obtenus via Sigma Aldrich. La masse du précurseur l'acide sulfanilique (abrégié **ASFL**) en gramme est noté *n* pour 1 g de support carboné. Une série de solides acides carbonés peut être notée avec la nomenclature suivante : *Support-nASFL*. Le schéma ci-dessous illustre la fonctionnalisation du Darco en solide acide carboné Darco-0.5ASFL.

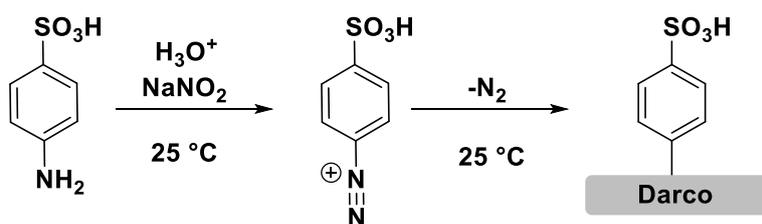


Schéma 11 : Fonctionnalisation du Darco conduisant au solide acide Darco-0.5ASFL

Typiquement, 0,5 g d'acide sulfanilique (1 équivalent ; 2,86 mmol) et 0,4 g de nitrite de sodium (2 équivalents ; 5,72 mmol) sont solubilisés dans 100 mL d'eau distillée à température ambiante sous agitation vigoureuse. 1 g de support carboné, Darco KB-G par exemple, est ensuite dispersé dans la solution, suivi par une addition d'acide chlorhydrique concentré (HCl aq. 37%, 4 mL) goutte à goutte. La suspension est laissée sous agitation pendant 16 h à 25 °C, puis filtrée sous vide sur un support EMD Millipore avec une membrane de filtration en nylon (0,22 μm, 47 mm, hydrophile). La poudre de carbone fonctionnalisée est lavée par l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Finalement, le carbone fonctionnalisé est séché à 120°C pendant 16 h et nommé dans cet exemple **Darco-0.5ASFL**.

3.2. Modification des HLB des solides acides carbonés

La balance hydrophilie-lipophilie (HLB) d'un solide acide carboné peut être modulée en incorporant des groupements Ph-NO₂ ou Ph-CF₃ sur sa surface à l'aide de la chimie du diazonium dans l'acétonitrile. Le solide acide carboné Darco-0.25ASFL est choisi pour réaliser la modification de la balance HLB.

3.2.1. Hydrophilisation du Darco-0.25ASFL

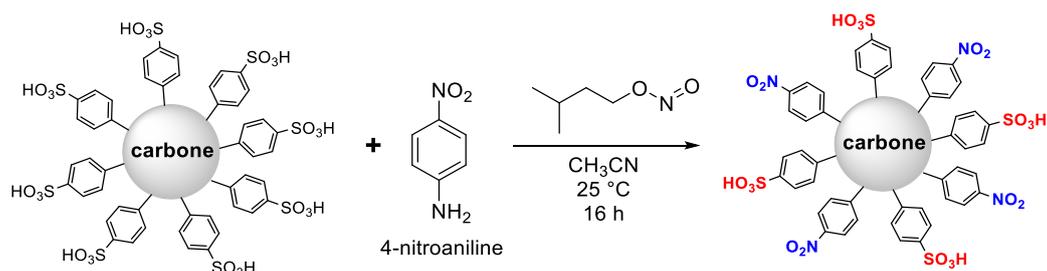


Schéma 12 : Hydrophilisation du Darco-0.25ASFL

Typiquement, 0,25 g de 4-nitroaniline (1 équivalent ; 1,79 mmol) sont solubilisés dans 100 mL d'acétonitrile à température ambiante sous agitation vigoureuse. 0,5 g du Darco-0.25ASFL sont ensuite dispersés dans la solution, suivi par une addition de nitrite d'isopentyle (3 équivalents ; 5,38 mmol ; 0,7 mL) goutte à goutte. La suspension est laissée sous agitation pendant 16 h à 25°C puis filtrée sous vide sur un support EMD Millipore avec une membrane de filtration en nylon (0,22 μm , 47 mm, hydrophile). La poudre de carbone fonctionnalisée est lavée par l'acétonitrile plusieurs fois jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Finalement, le carbone fonctionnalisé est séché à 120 °C pendant 16 h et noté **Darco-0.25ASFL@NO₂**.

3.2.2. Lipophilisation du Darco-0.25ASFL

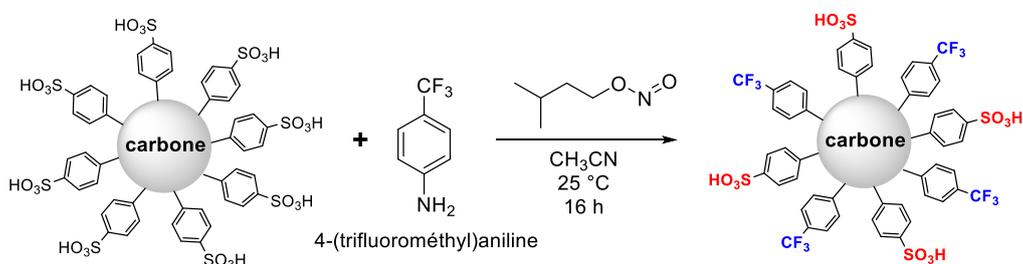


Schéma 13 : Lipophilisation du Darco-0.25ASFL

Typiquement, 0,25 g de 4-(trifluorométhyl)aniline (1 équivalent ; 1,54 mmol ; 0,2 mL) sont solubilisés dans 100 mL d'acétonitrile à température ambiante sous agitation vigoureuse. 0,5 g du Darco-0.25ASFL sont ensuite dispersés dans la solution, suivi par une addition de nitrite d'isopentyle (3 équivalents ; 4,61 mmol ; 0,6 mL) goutte à goutte. La suspension est laissée sous agitation pendant 16 h à 25 °C puis filtrée sous vide sur un support EMD Millipore avec une membrane de filtration en nylon (0,22 μm , 47 mm, hydrophile). La poudre de carbone fonctionnalisée est lavée par l'acétonitrile plusieurs fois jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Finalement, le carbone fonctionnalisé est séché à 120 °C pendant 16 h et noté **Darco-0.25ASFL@CF₃**.

3.3. Synthèse des solides basiques carbonés

Le Darco KB-G fourni par Sigma Aldrich est choisi comme le support carboné de référence. 4 composés aminés dérivés *para* de l'aniline sont sélectionnés comme précurseurs des solides fonctionnalisés. Parmi ces 4 précurseurs, la 4-(1*H*-imidazol-1-yl)aniline est notée **IM**, la 4-morpholinoaniline est notée **MPLA**, la *N,N*-dimethylaniline est notée **DMA** et la *p*-phénylènediamine est notée **PDA**. La masse du précurseur est fixée à 0,5 g pour 1 g de support carboné. Une série de solides basiques carbonés peut être notée avec la nomenclature suivante : Darco-0.5Précurseur. Les réactifs ainsi que leurs quantités molaires engagées dans la synthèse de chaque solide fonctionnalisé sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des quantités des réactifs utilisés dans la fonctionnalisation

Solide basique	m (Précurseur)	n (Précurseur)	V (<i>i</i> PeNO ₂)
Darco-0.5PDA	0,5 g	3,09 mmol	1,3 mL
Darco-0.5MPLA		2,75 mmol	1,1 mL
Darco-0.5DMA		3,56 mmol	1,4 mL
Darco-0.5IM		4,58 mmol	0,6 mL

Typiquement, 0,5 g de précurseur (1 équivalent molaire) sont solubilisés dans 100 mL d'acétonitrile à température ambiante sous agitation vigoureuse. 1 g de Darco KB-G est ensuite dispersé dans la solution, suivi par une addition de nitrite d'isopentyle (1 équivalent molaire pour la PDA pour ne pas consommer les 2 fonctions amine primaire; et 3 équivalents molaires pour les amines tertiaires : MPLA, DMA et IM) goutte à goutte. La suspension est laissée sous agitation pendant 16 h à 25 °C puis filtrée sous vide sur un support EMD Millipore avec une membrane de filtration en nylon (0,22 µm, 47 mm, hydrophile). La poudre de carbone fonctionnalisée est lavée par l'acétonitrile plusieurs fois jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Finalement, le carbone fonctionnalisé est séché à 120 °C pendant 16 h.

4. Mesure des activités des catalyseurs dans les réactions modèles

4.1. Mode opératoire général de l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol

4.1.1. Condition expérimentale de l'acétalisation

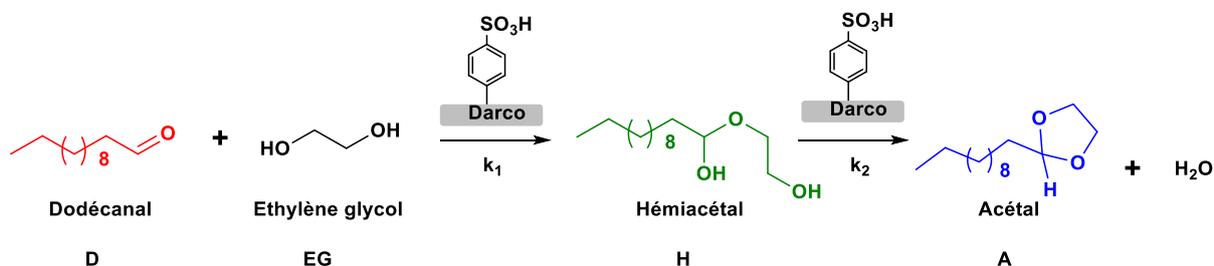


Schéma 14 : Acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol en présence d'un solide acide

Dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau aimanté sont ajoutés le dodécanal (1 équivalent ; 10 mmol ; 2,27 mL) et l'éthylène glycol (2 équivalents ; 20 mmol ; 1,12 mL). Le catalyseur hétérogène (0,5% massique par rapport à la masse totale des réactifs ; 15 mg) est ensuite ajouté dans le ballon lorsque la température du milieu est stabilisée à 60 °C. L'émulsion est créée par l'homogénéisateur Ultraturax pendant une minute (10 000 TPM). L'acétalisation est réalisée à 60 °C pendant une durée de 30 à 120 minutes sous agitation magnétique afin de tracer le profil cinétique de la réaction. A la fin de la réaction, 5 mL de 2-méthyltétrahydrofurane (2-MTHF) sont ajoutés dans le ballon pour former une phase liquide homogène. Ensuite, la suspension (catalyseur hétérogène + la phase liquide homogène) est transférée dans une fiole jaugée de 25 mL suivi de l'ajout du toluène en tant qu'étalon interne (10 mmol ; 1,07 mL). Le ballon est rincé immédiatement par du 2-MTHF complémentaire (5 mL * 3 fois) et le liquide est recueilli dans la fiole jaugée. Après avoir complété la fiole jaugée au trait de jauge, 1 mL de suspension est prélevée et le catalyseur solide est éliminé à l'aide d'un filtre à seringue. La solution limpide est ensuite analysée par HPLC.

4.1.2. Méthode analytique pour l'identification des composés

L'identification des composés dans le mélange réactionnel se fait par la détermination du temps de rétention de chaque composé pur par HPLC. Les temps de rétention de chaque composé dans le milieu réactionnel sont listés dans le tableau suivant (**Tableau 7**). Le calcul du coefficient de réponse est présenté en détail dans la section quantification des réactifs.

Tableau 7 : Temps de rétention de chaque composé pour la quantification de l'acétalisation

Nom du composé	Nature du composé	Temps de rétention (min)	Coefficient de réponse
Ethylène glycol	Réactif en excès	7,90	Non concerné
2-MTHF	Solvant	9,50	Non concerné
Toluène	Etalon interne	10,74	1
Hémiacétal	Produit intermédiaire	14,02	0,714 ^a
Dodécanal	Réactif limitant	16,38	0,732 ^b
Acétal	Produit final	23,10	0,714 ^b

a) : Coefficient de réponse estimé b) : Coefficient de réponse déterminé par étalonnage

Les chromatogrammes HPLC du milieu réactionnel avant et après l'ajout du catalyseur sont présentés ci-dessous. Il est important de remarquer que la réaction d'acétalisation n'a pas lieu en l'absence du catalyseur. En conséquence, l'hémiacétal intermédiaire et l'acétal gras ne sont observés qu'en présence du catalyseur acide.

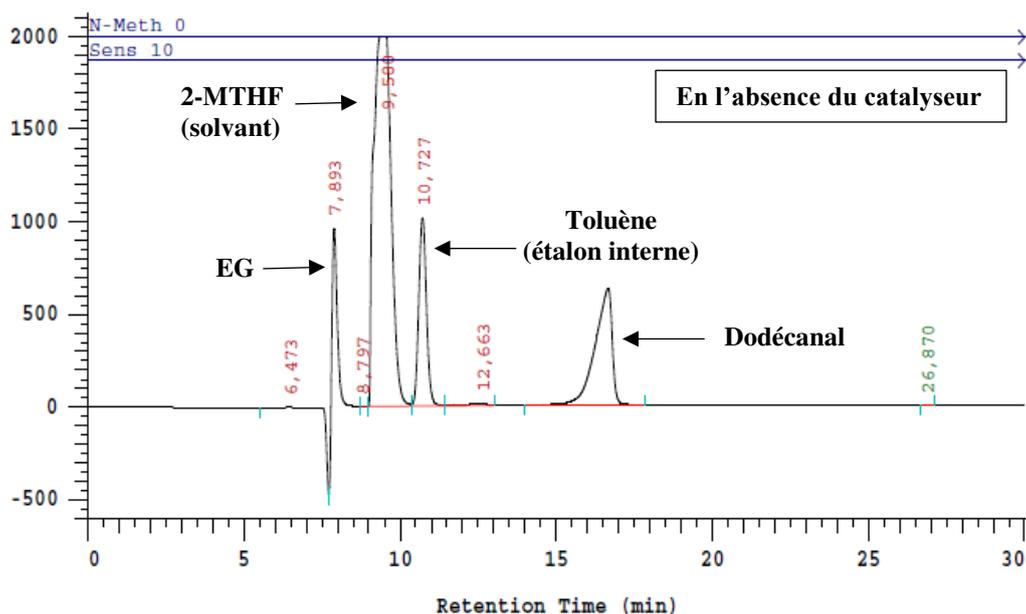


Figure 48 : Chromatogramme de la réaction d'acétalisation en l'absence du catalyseur

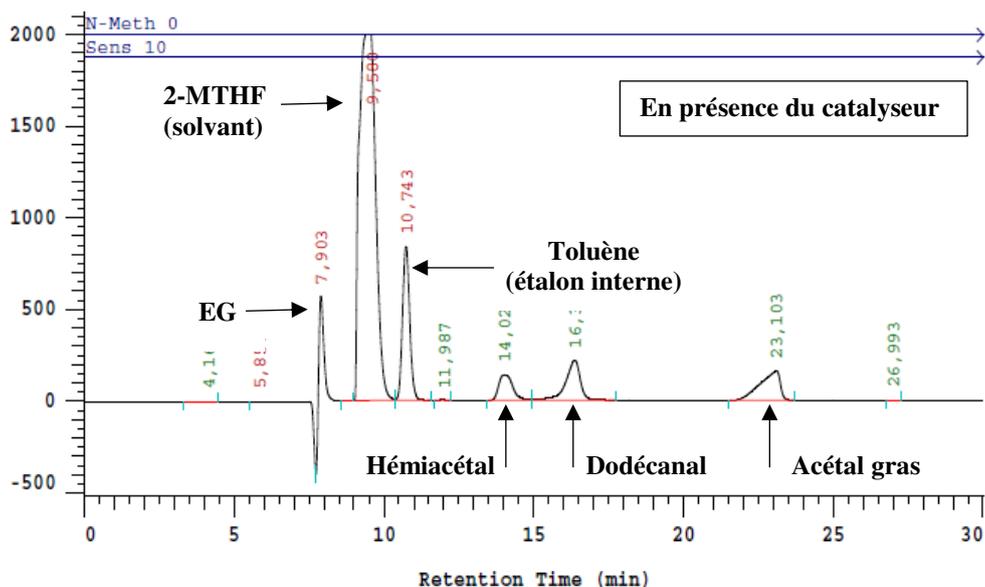


Figure 49 : Chromatogramme de la réaction d'acétalisation en présence du catalyseur

4.1.3. Recyclage du catalyseur de référence Darco-0.50ASFL

Un test de recyclage est réalisé sur le catalyseur de référence Darco-0.50ASFL afin d'évaluer sa stabilité catalytique. A la fin de la réaction, le solide acide est lavé avec du 2-MTHF (30 ml * 4 fois) puis filtré. Après séchage à 100 °C pendant 6 heures, le catalyseur est engagé dans le cycle suivant.

4.2. Mode opératoire général de la condensation de Knœvenagel

4.2.1. Condition expérimentale de la condensation de Knœvenagel

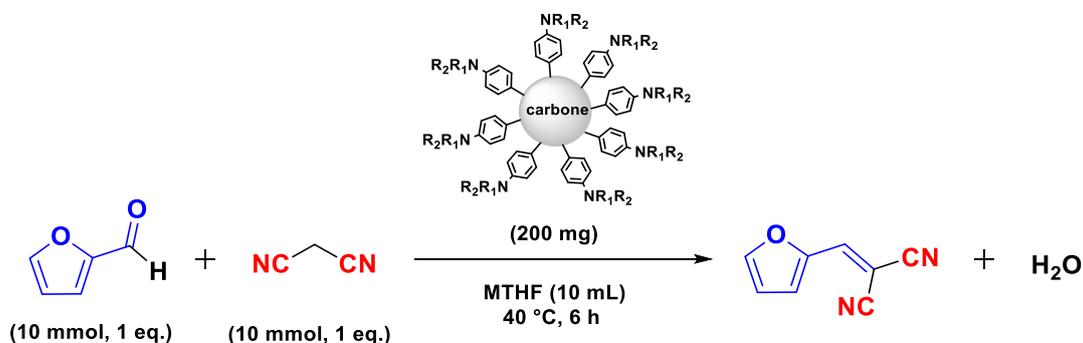


Schéma 15 : Schéma réactionnel de la réaction de Knœvenagel entre le furfural et le malononitrile

Dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau aimanté sont ajoutés le furfural préalablement distillé (1 équiv ; 10 mmol ; 0,84 mL), le malononitrile (1 équiv ; 10 mmol ; 0,66 g) et l'heptane (1 équiv ; 10 mmol ; 1,47 mL). Les réactifs et l'étalon interne sont dilués dans 10 mL de 2-méthyltétrahydrofurane (2-MTHF). Le catalyseur hétérogène (30% massique par rapport à la masse du malononitrile ; 200 mg) est ensuite ajouté dans le ballon lorsque la température du milieu est stabilisée à 40 °C. La condensation de Knoevenagel est réalisée à 40 °C pendant une durée de 0,5 à 6 heures afin de tracer le profil cinétique de la réaction. Le milieu réactionnel est prélevé au cours du temps à l'aide d'une seringue et d'un filtre à seringue. La solution limpide est analysée par GC.

4.2.2. Méthode analytique pour l'identification des composés

L'identification des composés dans le mélange réactionnel se fait par la détermination du temps de rétention de chaque composé pur par GC. Les temps de rétention de chaque composé dans le milieu réactionnel sont listés dans le tableau suivant (**Tableau 8**). Le calcul du coefficient de réponse est présenté en détail dans la section quantification des réactifs.

Tableau 8 : Tableau récapitulatif des composés à analyser après la condensation de Knoevenagel

Nom du composé	Nature du composé	Temps de rétention	Coefficient de réponse
2-MTHF	Solvant	6,77	Non concerné
Heptane	Etalon interne	7,27	1
Malononitrile	Réactif	8,30	5,20
Furfural	Réactif	9,06	1,96
2-FMMN	Produit	20,62	1,78

4.2.3. Etude sur le recyclage du catalyseur de référence

- Test de lixiviation

Dans un ballon de 25 mL muni d'un barreau aimanté sont ajoutés le furfural préalablement distillé (1 équiv ; 10 mmol ; 0,84 mL), le malononitrile (1 équiv ; 10 mmol ; 0,66 g) et l'heptane (1 équiv ; 10 mmol ; 1,47 mL). Les réactifs et l'étalon interne sont dilués dans 10 mL de 2-méthyltétrahydrofurane (2-MTHF). Le catalyseur hétérogène (30% massique par rapport à la masse du malononitrile ; 200 mg) est ensuite ajouté dans le ballon lorsque la température du milieu est stabilisée à 40 °C. Le catalyseur est laissé en contact avec le milieu réactionnel

pendant 30 minutes puis il est filtré. Le filtrat est ensuite laissé dans les mêmes conditions de réaction (40 °C, 6 h) mais en l'absence du catalyseur.

- Test de recyclage

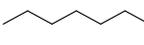
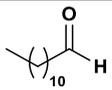
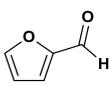
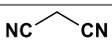
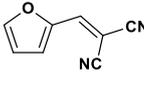
Le test de recyclage est réalisé sur les catalyseurs de référence Darco-0.5PDA et Darco-0.5IM afin d'évaluer leurs stabilités catalytiques au cours de la réaction. A la fin de la réaction, le catalyseur de référence est filtré puis lavé avec du 2-MTHF (30 ml * 4 fois). Après séchage à 100 °C pendant 4 heures, le catalyseur est engagé dans le cycle suivant.

5. Quantification des réactifs et produits

5.1. Données commerciales des réactifs et produits

Les composés chimiques utilisés dans la quantification de la conversion d'un réactif ou du rendement en produit final sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Données commerciales des réactifs et produits

Nom du composé	N° CAS	Fournisseur	Structure	État physique	Pureté
2-méthyltétrahydrofurane	96-47-9	Merck		Liquide	>99%
Toluène anhydre	108-88-3	Sigma-Aldrich		Liquide	99,8%
Heptane	142-82-5	VWR		Liquide	>99%
Dodécanal	112-54-9	Merck		Liquide	98%
Furfural	98-01-1	Sigma-Aldrich		Liquide	Distillation avant utilisation
Malononitrile	109-77-3	Sigma-Aldrich		Solide	>99%
2-furanylméthylènemalononitrile	3237-22-7	Alfa Aesar		Solide	>98%

5.2. Étalonage par chromatographie en phase liquide à haute performance

5.2.1. Procédure

Le dodécanal acheté chez Merck est utilisé sans purification préalable. Le 2-undecyl-1,3-dioxolane (acétal gras) est synthétisé via l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol puis purifié pour analyse quantitative. 4 solutions de concentrations différentes en dodécanal et en acétal gras sont préparées dans une fiole jaugée de 5 mL afin d'établir la droite d'étalonage correspondante. Le toluène anhydre (220 μ L ; 2 mmol ; 0,41 M) est utilisé comme étalon interne. L'hémiacétal intermédiaire n'a pas été isolé et son coefficient de réponse est estimé à la même valeur que celui de l'acétal gras. Tous les échantillons sont analysés par l'instrument HPLC Hitachi Chromaster équipé d'une colonne Touzard & Matignon Nucleosil C8 (250 mm

* 4,6 mm) et un détecteur réfractomètre différentiel. Un mélange méthanol / eau (78/22, volumique) est utilisé comme éluant avec un débit de 0,4 mL min⁻¹ pendant 30 minutes. Les temps de rétention du toluène, du dodécanal et de l'acétal gras sont de 10,7 minutes, 16,5 minutes et 23,5 minutes respectivement.

Le coefficient de réponse (K_i) de l'échantillon à analyser par rapport au toluène est déterminé en reportant le rapport entre la concentration molaire du composé à étalonner (C_i) et celle du toluène (C_T) en fonction du rapport entre l'aire du pic de l'échantillon à étalonner (A_i) et celui du pic du toluène (A_T).

$$\frac{C_i}{C_T} = K_i \frac{A_i}{A_T}$$

5.2.2. Droites d'étalonnage

Les droites d'étalonnage du dodécanal et de l'acétal sont présentées dans l'annexe.

5.3. Étalonnage par chromatographie en phase gazeuse

5.3.1. Procédure

Les coefficients de réponse du furfural, du malononitrile et du 2-furanylméthylènemalononitrile (FMMN) sont déterminés par chromatographie gazeuse. Le furfural est distillé avant l'étalonnage tandis que le malononitrile et le FMMN sont utilisés directement sans purification préalable. 4 solutions de concentrations différentes en furfural, malononitrile et FMMN sont préparées dans une fiole jaugée de 5 mL afin d'établir la droite d'étalonnage correspondante. Le n-heptane (1,1 mL ; 7,5 mmol ; 1,5 M) est utilisé comme étalon interne. Les temps de rétention du furfural, du malononitrile et du FMMN sont de 9,0 minutes, 8,5 minutes et 20,6 minutes respectivement.

Les réactifs et produits issus de la réaction de Knœvenagel entre le furfural et le malononitrile sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur l'instrument Varian 430. Un volume de 0,3 µL de chaque échantillon est introduit dans un injecteur relié à une colonne CPSIL-5CB capillaire (longueur 50 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur du film 0,40 µm) permettant la séparation des différents produits. Le chromatographe est équipé d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). Le gaz vecteur est l'hydrogène et les températures de l'injecteur et du détecteur sont programmées respectivement à 250 et 280 °C. Le programme de température de la colonne est présenté par la figure suivante :

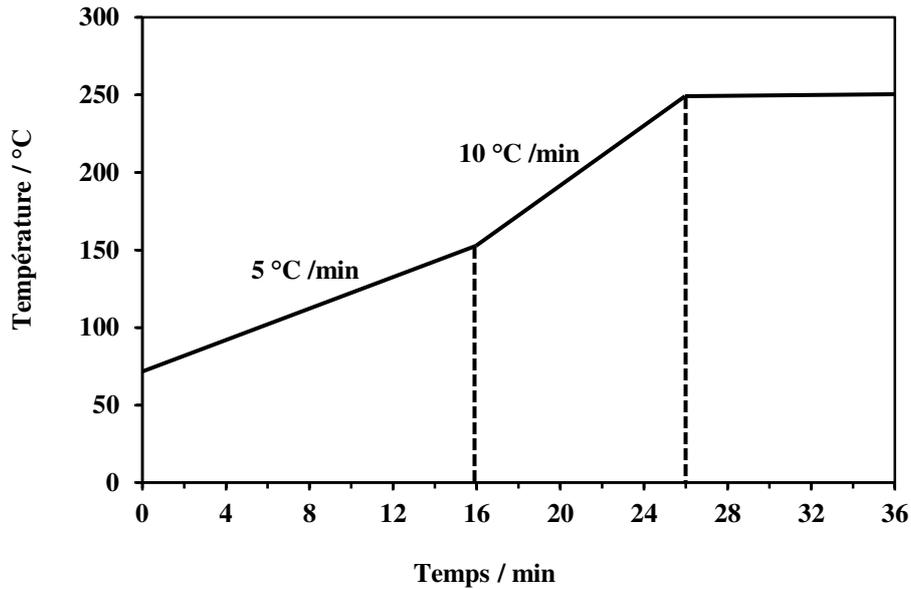


Figure 50 : Programme de température de la colonne

Le coefficient de réponse (K_i) de l'échantillon à analyser par rapport à l'heptane est déterminé en reportant le rapport entre la concentration molaire du composé à étalonner (C_i) et celle de l'heptane (C_H) en fonction du rapport entre l'aire du pic de l'échantillon à étalonner (A_i) et celui du pic du toluène (A_H).

$$\frac{C_i}{C_H} = K_i \frac{A_i}{A_H}$$

5.3.2. Droites d'étalonnage

Les droites d'étalonnage du furfural, du malononitrile et du FMMN sont présentées dans l'annexe.

6. Mesure du volume des émulsions de Pickering

La stabilité des émulsions créées par les différents solides acides carbonés a été évaluée par observation de l'évolution du volume des émulsions de Pickering pendant 30 minutes. Pour cela, 3 mL de dodécanal et 3 mL d'éthylène glycol sont introduits dans un tube à essai premièrement. Ensuite, 30 mg de solide acide carboné sont ajoutés dans le tube. Le système bi-phasique est mélangé par l'homogénéisateur Ultraturax pendant une minute afin de créer les émulsions de Pickering. Néanmoins, il est impossible de bien visualiser la zone d'émulsion sans un faisceau de lumière derrière le tube à essai (**Figure 51**).

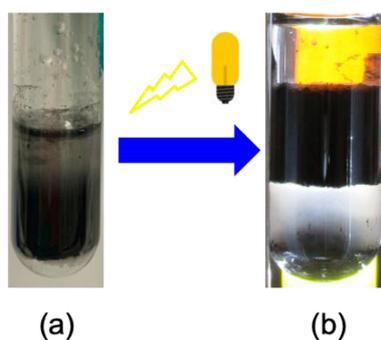


Figure 51 : Observation de la zone d'émulsion (a) sans faisceau de lumière et (b) avec faisceau de lumière

Un montage a donc été conçu pour bien observer la zone d'émulsions et mesurer le volume d'émulsion (**Figure 52**). Le tube à essai est fixé en arrière de la fente. Un faisceau de lumière puissante derrière le tube à essai est nécessaire pour bien visualiser les émulsions. Un appareil photo est installé devant la fente en position fixe pour une bonne reproductibilité de la prise de photo. Une lampe est placée en position diagonale vis-à-vis de la fente pour que l'image prise soit nette. Dans la zone d'émulsion, le solide amphiphile se trouve à l'interface du dodécanal et de l'éthylène glycol; il stabilise les émulsions et catalyse la réaction entre deux phases.

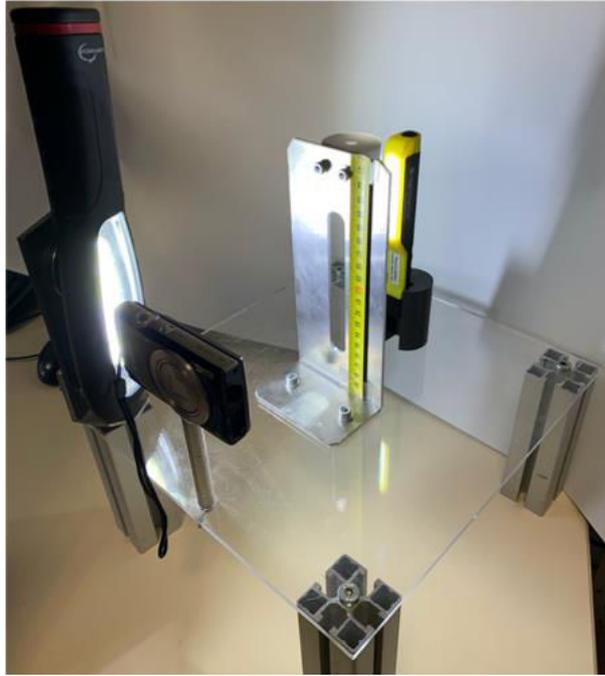


Figure 52 : Montage pour observer la zone d'émulsions

La photo ci-dessous montre que le volume des émulsions de Pickering à l'interface des deux phases liquides non miscibles peut être mesuré à l'aide d'une règle (**Figure 53**).

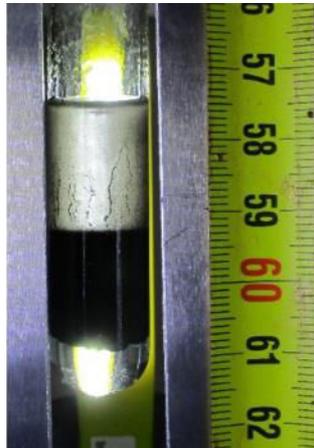


Figure 53 : Illustration des émulsions de Pickering créées par un solide acide carboné

Les volumes des émulsions à $t = 0, 5, 10, 15, 20, 25$ et 30 minutes sont notés pour tracer la courbe d'évolution du volume. Le volume des émulsions est calculé à partir de l'épaisseur de la couche noire (notée e) en connaissant le rayon interne du tube à essai (noté r), et il est déterminé par l'équation suivante :

$$V = \pi r^2 * e$$

**Chapitre 3. Synthèses et caractérisations
des solides acides carbonés et leurs
applications dans l'acétalisation du
dodécanal par l'éthylène glycol**

1. Synthèses et caractérisations

1.1. Darco fonctionnalisé avec différents rapports massiques précurseur / support

Le support carboné Darco est choisi pour réaliser une série de fonctionnalisation avec différents rapports massiques précurseur / support en raison de sa plus grande surface spécifique parmi les 4 supports carbonés et son volume mésoporeux important. Les rapports massiques entre l'acide sulfanilique (ASFL) et le support Darco KB-G sont fixés à 0,1 ; 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1,00 dans l'objectif d'évaluer le nombre de sites acides et la densité des sites acides. Un greffage a été réalisé sur le Darco traité à 850 °C sous azote avec un rapport massique précurseur / support égal à 0,5. Le solide obtenu noté DarcoTherm-0.50ASFL a été comparé avec le Darco-0.50ASFL pour vérifier si les fonctions oxygénées présentes sur la surface du Darco ont une influence sur le taux de greffage.

1.1.1. Propriété physico-chimiques des solides acides carbonés

Le nombre de sites acides est calculé à partir de la teneur en soufre suivie essentiellement par analyse élémentaire du soufre. Les modifications induites au niveau des propriétés texturales par les fonctionnalisations sont analysées à partir des isothermes d'adsorption- désorption d'azote. (**Tableau 10**).

Tableau 10 : Propriétés physico-chimiques des solides acides

Solide	Sites acides ^a (mmol g ⁻¹)	S _{BET} ^b (m ² g ⁻¹)	V _p ^c (cm ³ g ⁻¹)	Densité de sites ^d (nm ⁻²)
Darco	0	1345	1,11	0
Darco traité à 850 °C	0	1157	0,94	0
Darco-0.10ASFL	0,59	1206	0,98	0,29
Darco-0.25ASFL	0,86	1021	0,83	0,51
Darco-0.50ASFL	1,10	935	0,76	0,71
DarcoTherm-0.50ASFL	1,16	578	0,52	1,21
Darco-0.75ASFL	1,13	807	0,65	0,84
Darco-1.00ASFL	1,17	747	0,61	0,94

[a] Valeur calculée à partir de la teneur en azote déterminée par analyse élémentaire; [b] Surface spécifique calculée par la méthode BET [c] Volume poreux total déterminé à P/P₀ = 0,99 [d] Nombre de sites acides par nm² de surface spécifique

Les solides acides synthétisés par notre méthode de greffage ont des volumes mésoporeux compris entre 0,52 et 0,98 cm³ g⁻¹ et des surfaces spécifiques élevées comprises entre 747 et 1206 m² g⁻¹. Le diamètre moyen des pores déterminé par la méthode BJH est d'environ 6 nm pour tous les matériaux, y compris celui du Darco et du Darco traité à 850 °C sous azote. La distribution de la taille des pores indique que les diamètres de pores se situent majoritairement à 4 nm (**Figure 54**).

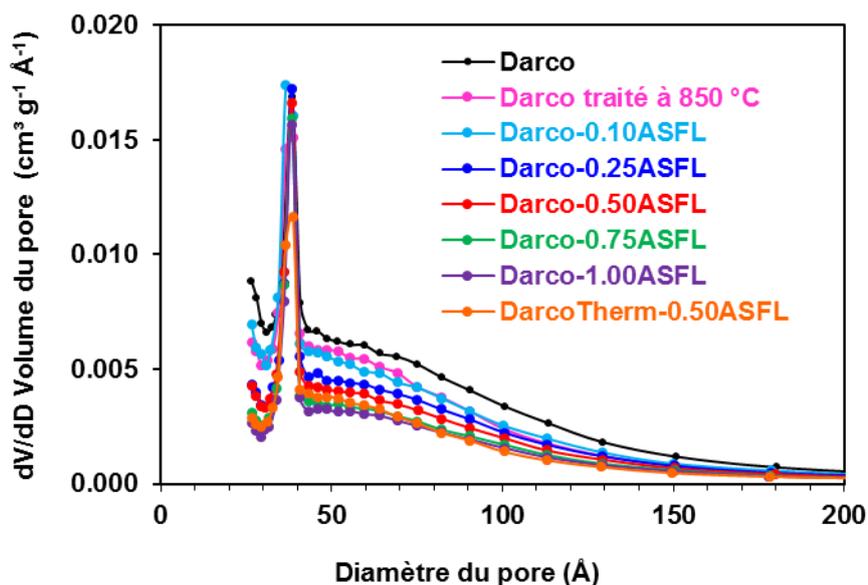


Figure 54 : Distribution de la taille des pores des solides acides et celle des deux supports carbonés

Pour mieux illustrer le contenu du **Tableau 10** et en tirer des conclusions intéressantes, plusieurs graphiques ont été préparés sur la base du **Tableau 10**. Dans un premier temps, un isotherme de type IV conforme à la classification IUPAC a été observé pour tous les solides fonctionnalisés, quel que soit le rapport massique ASFL/Darco. Les isothermes complets des solides acides carbonés montrent que leur surface spécifique diminue avec l'augmentation du rapport massique ASFL/Support (**Figure 55**). Il est donc judicieux de fixer le rapport précurseur / support à 0,5 afin d'avoir suffisamment de sites acides sans perdre trop de surface spécifique. La **Figure 55** illustre également que les isothermes d'adsorption-désorption des deux supports carbonés et des solides fonctionnalisés possèdent des boucles d'hystérésis évidentes dans la plage P/P₀ allant de 0,44 à 0,99.

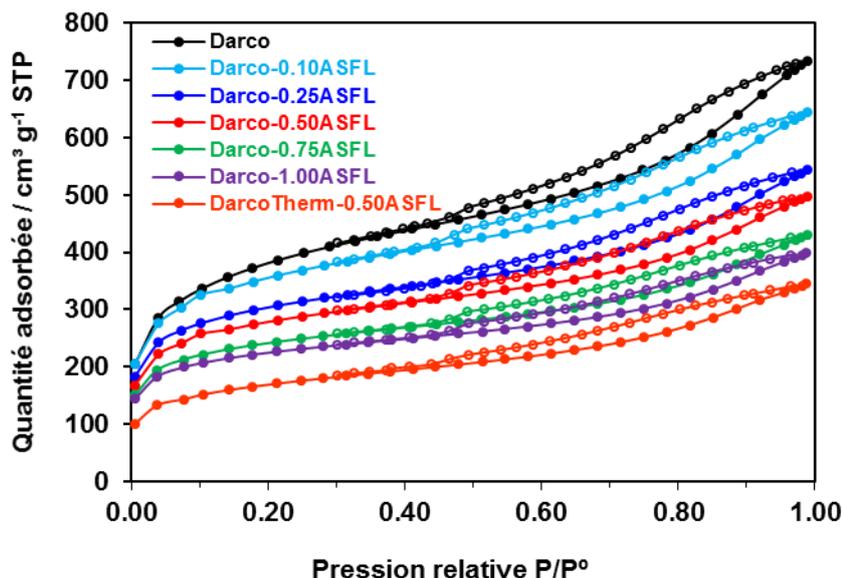


Figure 55 : Isothermes complets des solides acides fonctionnalisés ainsi que le support Darco

Malgré le fait que le support Darco traité à 850 °C sous azote ($S_{\text{BET}} = 1157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) possède une surface spécifique similaire à celle du Darco ($S_{\text{BET}} = 1345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), avec le même rapport massique précurseur / support fixé à 0,5, le Darco traité à 850 °C sous azote a perdu environ 50% de sa surface spécifique pour devenir le DarcoTherm-0.50ASFL. Cette diminution de la surface spécifique après greffage est considérable notamment comparée à celle du Darco qui a perdu simplement 30% de surface spécifique pour devenir le Darco-0.50ASFL. En plus, le DarcoTherm-0.50ASFL dispose de la surface spécifique la plus faible parmi la série des solides fonctionnalisés. Néanmoins, le nombre de sites acides du DarcoTherm-0.50ASFL est proche de celui du Darco-0.50ASFL. Il semble qu'avec le même rapport massique précurseur / support, le nombre de sites acides du solide fonctionnalisé dépend de la surface spécifique du support de départ et si les surfaces spécifiques de deux supports de départs sont proches, les nombres des sites acides respectivement obtenus après greffage le sont également. Toutefois, la surface spécifique du solide fonctionnalisé dépend plus de la nature du support de départ. Etant donné que le Darco traité à 850 °C sous azote ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}} = 3,19$) est moins structuré que le Darco ($I_{\text{D}}/I_{\text{G}} = 2,20$), son solide fonctionnalisé correspondant dispose d'une surface spécifique plus petite que celle du Darco.

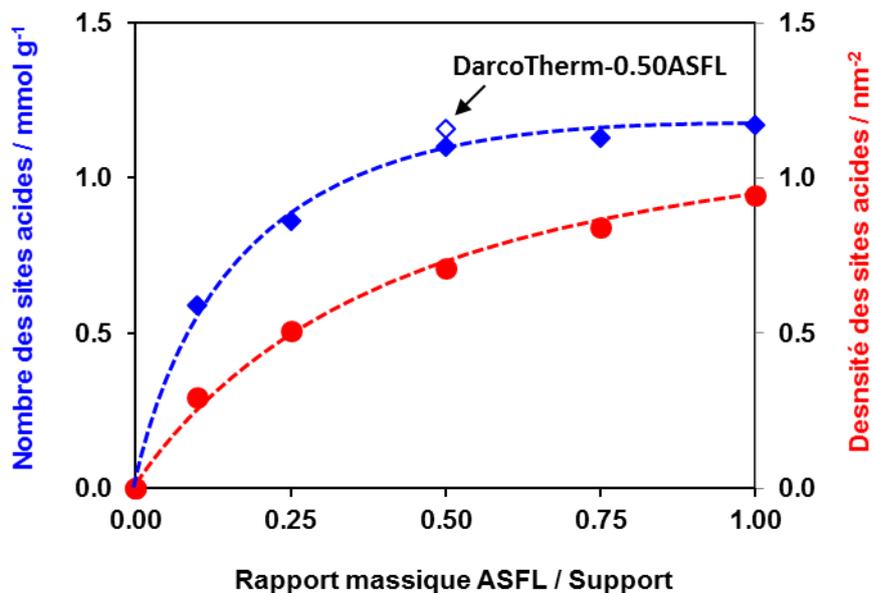


Figure 56 : Nombre et densité des sites actifs en fonction du rapport massique précurseur / support

La Figure 56 indique que le nombre de sites acides est limité à 1,2 mmol g⁻¹ à partir d'un rapport massique précurseur (ASFL) / support égal à 0,50. Néanmoins, la densité des sites acides augmente de manière continue en raison de la diminution de la surface spécifique. D'après la Figure 56, utiliser un rapport massique au-delà de 0,5 semble inutile car des ajouts supplémentaires du précurseur ne permettent pas d'augmenter le nombre de sites acides et au contraire diminuent la surface spécifique du solide fonctionnalisé. Le Darco-0.50ASFL est bien l'optimum de la série des solides acides carbonés.

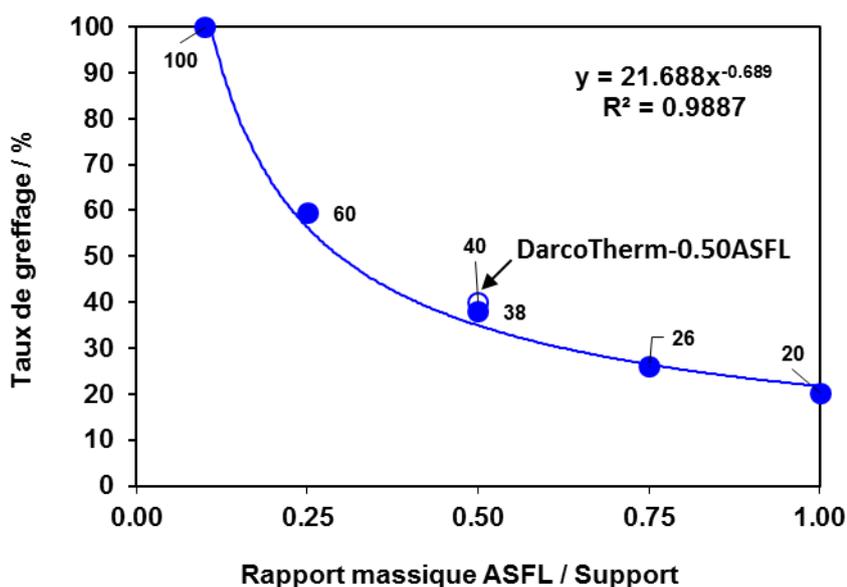


Figure 57 : Taux de greffage en fonction du rapport massique précurseur (ASFL) / support

La **Figure 57** montre que le taux de greffage diminue avec l'augmentation du rapport massique précurseur (ASFL) / support. Une faible quantité de l'acide sulfanilique (100 mg) peut être greffée à 100% sur un gramme de Darco tandis qu'au-delà d'une limite, la surface du support carboné ne permet plus de recueillir tous les motifs en présence. En conséquence, même si 1 g de l'acide sulfanilique (5,78 mmol) est ajouté dans le milieu réactionnel, la quantité greffée est toujours plafonnée à 1,1 mmol avec un rendement du greffage égal à 20%.

1.1.2. Morphologie et propriétés structurales du Darco-0.50ASFL

Les images MEB du Darco-0.50ASFL montrent que sa surface est hétérogène comme celle du Darco. Le greffage des motifs Ph-SO₃H sur le support carboné n'a pas changé la morphologie du support carboné de départ (**Figure 58**) puisque des surfaces lisses et rugueuses sont également présentes dans le Darco-0.50ASFL. L'homogénéité du greffage est attestée par l'analyse EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie). En effet, la présence de soufre a été décelée à la fois du côté lisse et du côté rugueux et cette observation a indiqué que les sites acides se dispersaient aléatoirement sur la surface totale du support carboné sans aucune préférence (**Figure 59**).

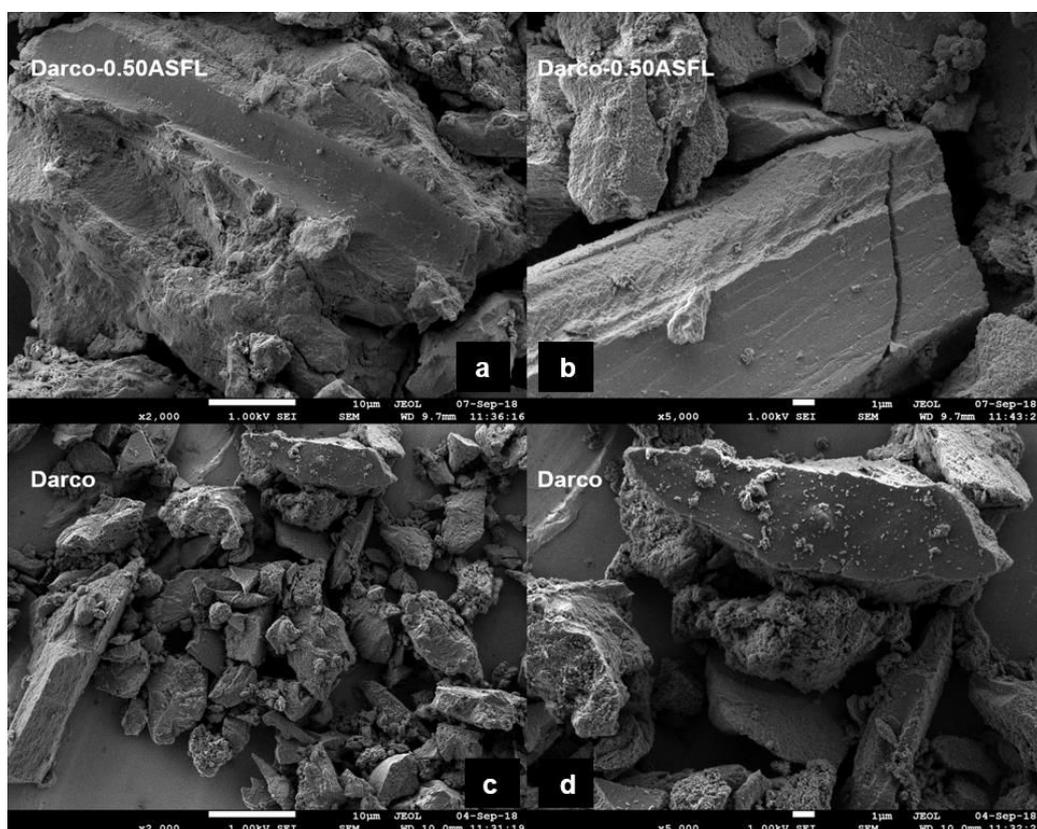


Figure 58 : Images MEB du Darco-0.50ASFL (a et b) et du Darco (c et d)

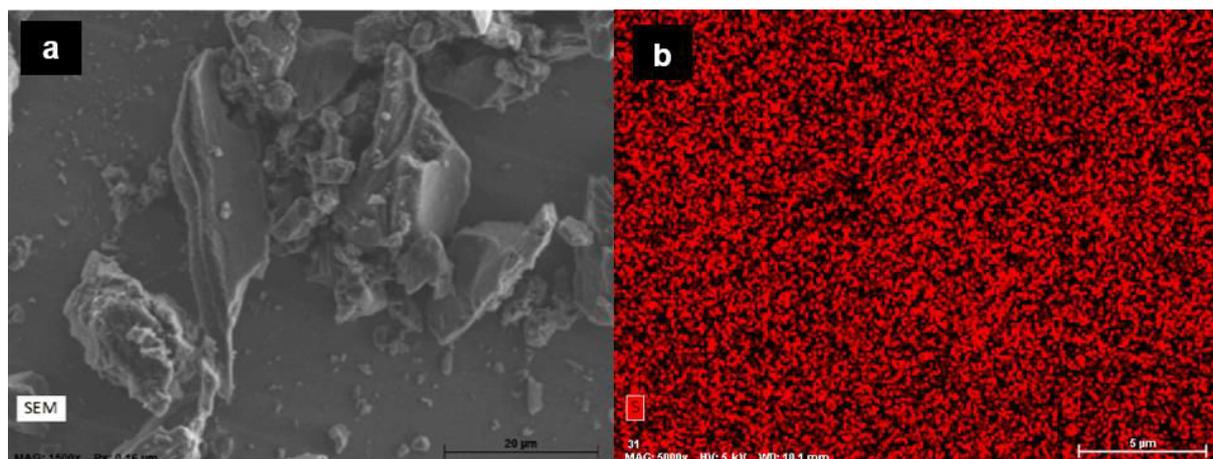


Figure 59 : Images EDS montrant la présence de soufre sur l'ensemble de la surface

En ce qui concerne la propriété structurale du Darco-0.50ASFL, son rapport I_D/I_G déterminé par la spectroscopie Raman ne donne pas de différence significative avec celui du Darco et du mélange mécanique préparé à partir du Darco et de l'acide sulfanilique (**Tableau 11**). La structure carbonée n'a donc pas été modifiée après fonctionnalisation et elle reste la même pour chaque échantillon.

Tableau 11 : Analyses par spectroscopie Raman du Darco, du Darco-0.50ASFL et du mélange mécanique composé du Darco et de l'acide sulfanilique

Solide	Nombre d'onde (cm^{-1})				I_D/I_G	L_a (nm)
	Mode 1	Mode D	Mode 3	Mode G		
Darco	1162	1358	1525	1598	2,20	8,75
Darco-0.50ASFL	1164	1357	1524	1597	2,02	9,54
Mélange mécanique	1163	1361	1525	1599	2,07	9,33

1.1.3. Identification des bandes caractéristiques du motif Ph-SO₃H par IR

Les compositions de la surface du Darco et du Darco-0.50ASFL ont été examinées par la spectroscopie infra-rouge en comparaison avec l'acide p-toluènesulfonique (PTSA) (**Figure 60**). Le support carboné Darco n'a pas de signature IR importante par rapport au Darco-0.50ASFL. Les bandes caractéristiques attribuées au groupe -SO₃H à 1004, 1031, 1132 et 1163 cm^{-1} sont observées à la fois pour le PTSA et pour le Darco-0.50ASFL [102,120,121]. Ce résultat indique que les fonctions -SO₃H ont été incorporées sur le Darco avec succès. La bande caractéristique à 1592 cm^{-1} apparaissant à la fois dans le spectre du Darco et celui du Darco-

0.50ASFL pourrait être attribuée à l'étirement du cycle aromatique, indiquant la présence des cycles aromatiques dans le charbon actif [122].

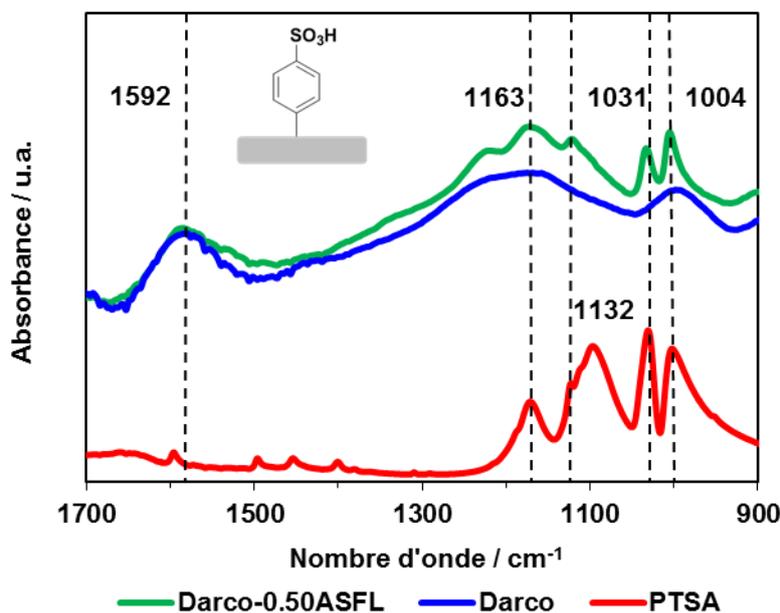


Figure 60 : Spectre IR du Darco, du Darco-0.50ASFL et de l'acide p-toluènesulfonique (PTSA)

1.1.4. Analyse XPS des solides fonctionnalisés

Les analyses élémentaires montrent que les solides fonctionnalisés possèdent bien du soufre alors que cet élément est absent du support Darco. Des analyses par XPS ont été réalisées sur le support carboné Darco et le solide fonctionnalisé de référence Darco-0.50ASFL afin de vérifier si la procédure de fonctionnalisation a permis de former une nouvelle liaison covalente C-C entre le support carboné et le motif Ph-SO₃H ou s'il s'agit simplement d'une adsorption de l'acide sulfanilique par le charbon actif Darco.

D'après le schéma de transformation, le précurseur (l'acide sulfanilique) perd sa fonction amine primaire sous forme du dégagement gazeux de N₂ si la fonctionnalisation a lieu (**Figure 61**). Et par conséquent, l'absence du pic photoélectronique d'azote qui correspond à la fonction amine primaire dans le spectre du niveau de cœur N 1s du Darco-0.50ASFL devrait être confirmée si le greffage a eu lieu.

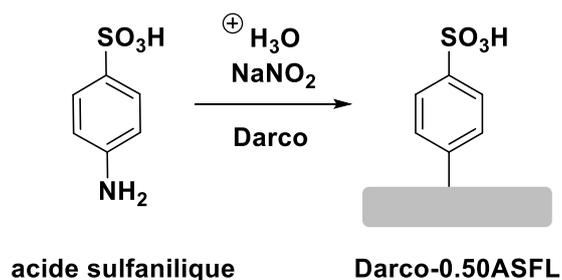


Figure 61 : Schéma de transformation de l'acide sulfanilique au solide acide carboné

Tout d'abord, le spectre XPS global du Darco-0.50ASFL montre que ce dernier est essentiellement composé de carbone (85,54% de concentration atomique) et d'oxygène (13,27% de concentration atomique) et confirme la présence de l'élément soufre (1,54% de concentration atomique) après greffage (**Figure 62**). Mis à part ces trois éléments principaux, des traces de l'élément azote et de de l'élément sodium sont également observées à concentration atomique identique égale à 0,22%.

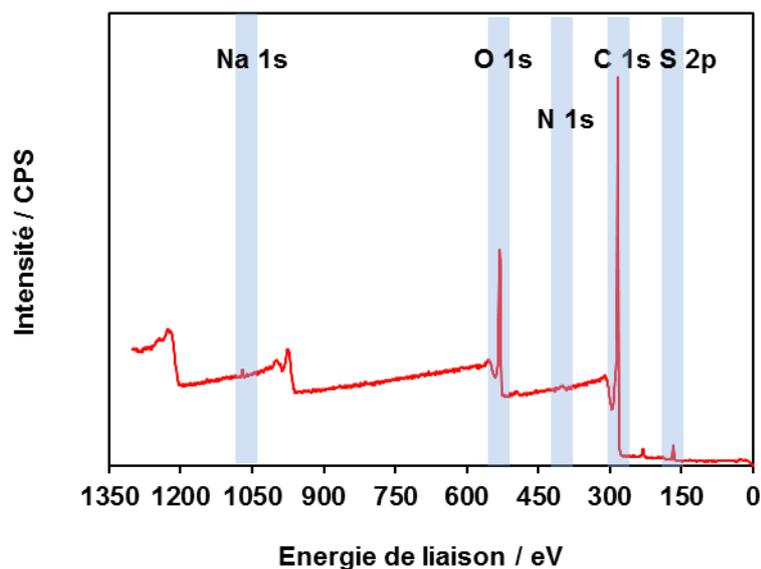


Figure 62 : Spectre XPS global du Darco-0.50ASFL

Lorsque nous nous intéressons aux spectres XPS du niveau de cœur N 1s du Darco-0.50ASFL et celui de l'acide sulfanilique, la **Figure 63** montre que l'énergie de liaison à 399,8 eV correspondant à la fonction amine primaire est uniquement observée dans le spectre de l'acide sulfanilique alors que ce pic photoélectrique est absent dans le spectre du Darco-0.50ASFL. Ce qui démontre clairement que la fonction amine primaire a réagi avec NaNO_2 lors du greffage et que la fonctionnalisation a réussi à créer une nouvelle liaison covalente C-C entre le support Darco et le motif $\text{Ph-SO}_3\text{H}$.

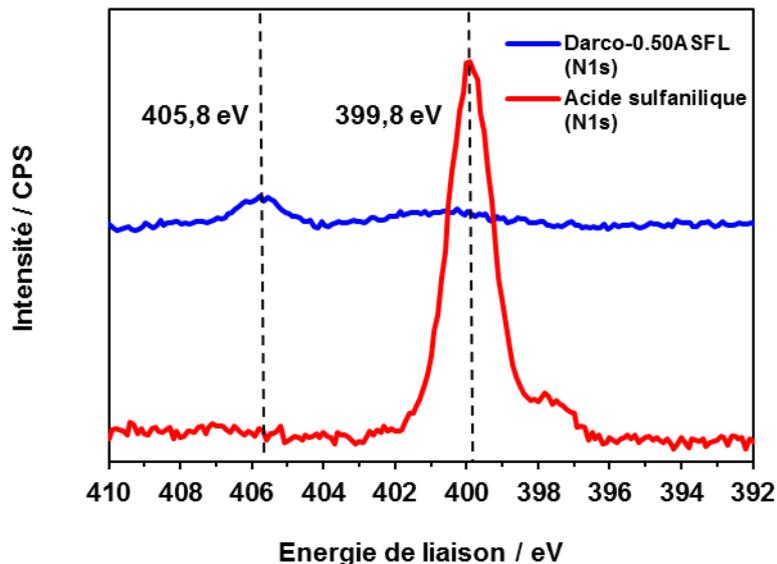


Figure 63 : Spectres XPS du niveau de cœur N 1s de l'acide sulfanilique et du Darco-0.50ASFL

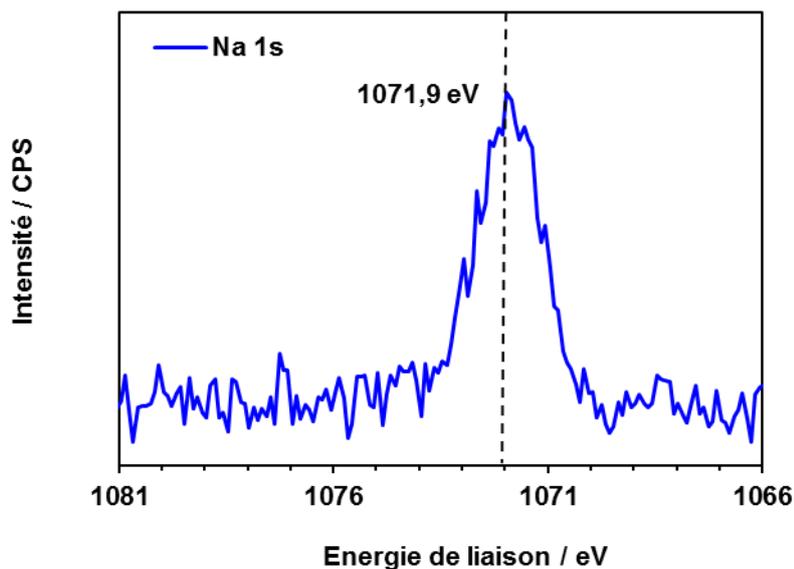


Figure 64 : Spectre XPS du niveau de cœur Na 1s du Darco-0.50ASFL

Néanmoins, un pic photoélectrique d'azote à 405,8 eV correspondant au groupement nitro ($-\text{NO}_2$) est observé dans le spectre du Darco-0.50ASFL en complément avec le pic photoélectronique de sodium à 1071,9 eV (**Figure 64**). Il est donc possible d'avoir une faible quantité de l'initiateur de la diazotation (NaNO_2) adsorbée par le charbon actif durant le greffage, malgré de nombreux lavages successifs après filtration du solide fonctionnalisé. Enfin, l'XPS confirme la présence de soufre dans le spectre XPS du niveau de S 2p du Darco-0.50ASFL par le pic photoélectrique à 168,5 eV attribué à SO_3H (**Figure 65**) [121,123,124].

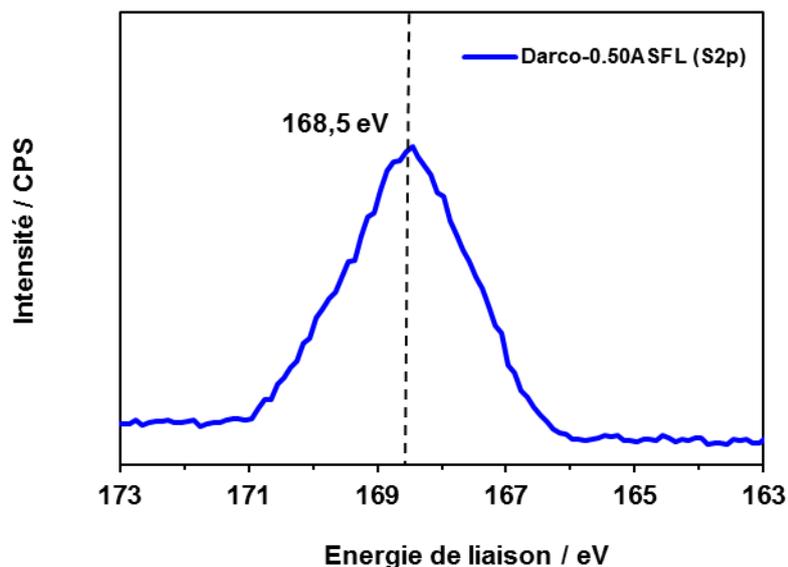


Figure 65 : Spectre XPS du niveau de cœur S 2p du Darco-0.50ASFL

1.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique est une analyse complémentaire pour mettre en évidence la formation d'une nouvelle liaison covalente C-C entre la surface du support carboné et le motif à greffer. Pour cela, un mélange mécanique composé du Darco et de l'acide sulfanilique a été analysé par ATG puis nous avons comparé son comportement thermique avec celui du Darco-0.50ASFL (**Figure 66**). Dans le thermogramme du mélange mécanique, il est possible d'observer la décomposition du Darco à 501 °C et la combustion de l'acide sulfanilique à 322 °C. Néanmoins, cette dernière est absente dans le thermogramme du Darco-0.50ASFL. Une perte de masse importante (20,95%) est observée à 413 °C dans le thermogramme du Darco-0.50ASFL et elle correspond probablement au départ du motif Ph-SO₃H greffé sur la surface du support carboné. En ramenant le pourcentage du perdu au nombre de sites acides, les 20,95% de perte correspondent à environ 1,3 mmol g⁻¹ de sites phénylsulphoniques (Ph-SO₃H); ce qui est cohérent avec le résultat obtenu par analyse élémentaire. Les résultats de l'ATG confirment que la présence de soufre provient bien d'un greffage covalent au lieu d'une adsorption du précurseur sur le charbon actif.

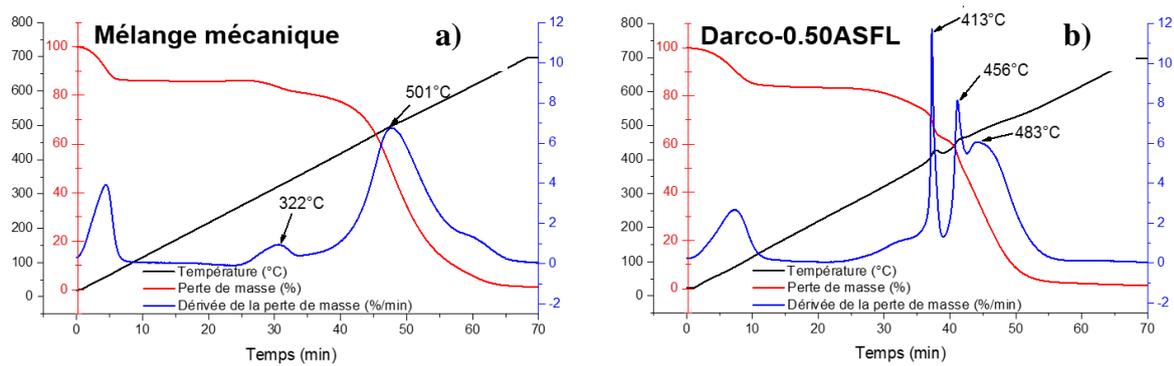


Figure 66 : Thermogramme du mélange mécanique composé de l'acide sulfanilique et du Darco (a); Thermogramme du Darco-0.50ASFL (b)

1.2. Solides fonctionnalisés à base de différents supports carbonés

Après avoir identifié le rapport massique précurseur (ASFL) / support optimal pour réaliser la fonctionnalisation, l'effet de la surface spécifique du support carboné sur le taux de greffage est étudié dans cette section. La spectroscopie Raman a montré que le Vulcan était plus graphitisé que les deux charbons actifs (Darco et Norit) et qu'il n'y a pas de différence significative sur la taille des plans graphitiques entre le Darco et le Norit. Toutefois, leurs surfaces spécifiques présentent un grand écart. Comme nous l'avons montré précédemment, la surface spécifique du Darco ($S_{\text{BET}} = 1345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) est deux fois plus importante que celle du Norit ($S_{\text{BET}} = 593 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et quatre fois plus importante que celle du Vulcan ($S_{\text{BET}} = 233 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Le greffage des motifs Ph-SO₃H sur le Norit et le Vulcan a été réalisé en prenant un rapport massique précurseur (ASFL) / support égal à 0,5. Les données physico-chimiques du Norit-0.50ASFL et du Vulcan-0.50ASFL sont présentées dans le **Tableau 12** en comparaison avec celles du Darco-0.50ASFL et du DarcoTherm-0.50ASFL.

Tableau 12 : Données physico-chimiques des solides acides sur différents supports carbonés

Solide	Sites acides ^a (mmol g ⁻¹)	$S_{\text{BET}}^{\text{b}}$ (m ² g ⁻¹)	Taux de greffage (%)	V_{p}^{c} (cm ³ g ⁻¹)	Densité de sites ^d (nm ⁻²)
Darco-0.50ASFL	1,10	935	38	0,76	0,71
DarcoTherm-0.50ASFL	1,16	578	40	0,52	1,21
Norit-0.50ASFL	0,86	347	30	0,36	1,49
Vulcan-0.50ASFL	0,58	131	20	0,25	2,67

[a] Valeur calculée à partir de la teneur en azote déterminée par analyse élémentaire; [b] Surface spécifique calculée par la méthode BET [c] Volume poreux total déterminé à $P/P_0 = 0,99$ [d] Nombre de sites acides par nm² de surface spécifique

Tout comme le Darco, le Norit et le Vulcan ont perdu leurs surfaces spécifiques après fonctionnalisation mais ils ont gardé tout de même une grande surface spécifique (>130 m²g⁻¹) et des volumes mésoporeux importants (**Figure 67**). L'analyse élémentaire montre que le nombre de sites acides obtenu avec un rapport massique précurseur (ASFL) / support égal à 0,5 n'est pas identique pour chaque solide fonctionnalisé en raison de leurs différentes surfaces spécifiques.

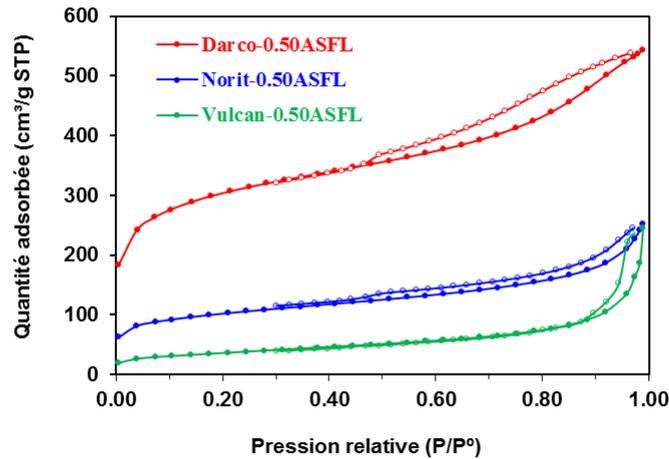


Figure 67 : Isothermes complets des trois solides acides fonctionnalisés à base de différents supports

En faisant le rapport entre le nombre de sites acides expérimental et le nombre de sites acides maximal ($2,89 \text{ mmol g}^{-1}$) qui correspond au nombre de mole dans les 0,5 g d'acide sulfanilique, il est possible de déterminer le taux de greffage pour chaque solide fonctionnalisé. Une corrélation est établie entre le taux de greffage et la surface spécifique du support carboné de départ (**Figure 68**). Visiblement, le nombre de sites acides augmente lorsque la surface spécifique du support carboné de départ devient plus importante. Cette tendance illustre la nécessité d'utiliser un support carboné de grande surface spécifique pour favoriser le taux de greffage. Ayant la plus grande surface spécifique, le Darco a permis un taux de greffage proche de 40%, contrairement au Vulcan, qui n'a donné que 20% de taux de greffage. Etant donné que la surface spécifique du Darco ($1345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) et similaire à celle du Darco traité à $850 \text{ }^\circ\text{C}$ sous azote ($1157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), la différence entre le taux de greffage du Darco-0.50ASFL et celui du DarcoTherm-0.50ASFL devient minime.

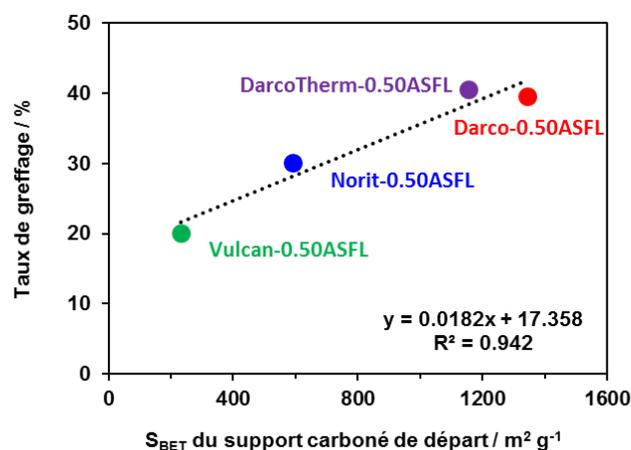


Figure 68 : Corrélation entre le taux de greffage et la surface spécifique du support carboné de départ

1.3. Modulation du caractère lipophile et hydrophile

La balance lipophilie et hydrophilie (HLB) du Darco-0.25ASFL dont le taux de couverture en motifs Ph-SO₃H est incomplet est modulable en réalisant une seconde fonctionnalisation en milieu organique en raison de l'insolubilité des précurseurs dans l'eau (**Figure 69**). La 4-nitroaniline et la 4-(trifluorométhyl)aniline sont utilisées comme initiateur de la diazotation afin de rendre le Darco-0.25ASFL plus hydrophile et hydrophobe respectivement. Les solides après la seconde fonctionnalisation sont nommés Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ et Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃.

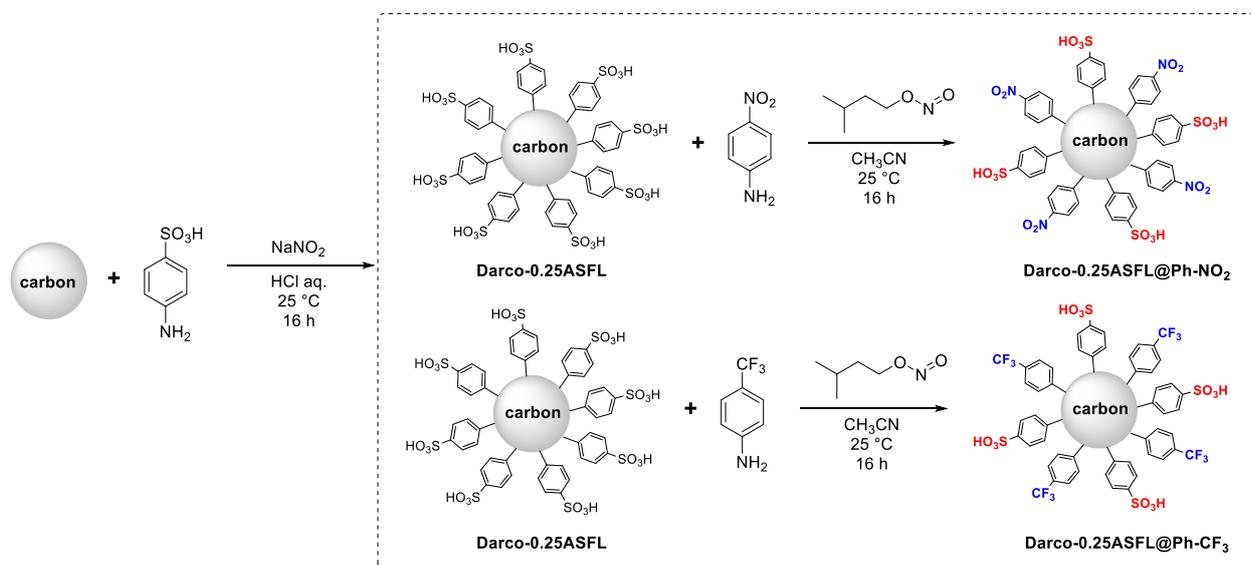


Figure 69 : Modification de la balance HLB du Darco-0.25ASFL

1.3.1. Identification des motifs greffés par FT-IR

Le spectre IR du Darco-0.25ASFL@NO₂ est bien la superposition du spectre du nitrobenzène (Ph-NO₂) et celui de l'acide para-toluènesulfonique (PTSA) (**Figure 70**). La bande caractéristique à 1516 cm⁻¹ est attribuée à l'élongation asymétrique de la fonction -NO₂ liée à un cycle aromatique car ce type de fonction est généralement observé entre 1555 et 1485 cm⁻¹. En plus, l'élongation symétrique de la fonction -NO₂ liée à un cycle aromatique qui apparaît généralement entre 1380 et 1310 cm⁻¹ est également observée à 1314 cm⁻¹ [122]. Entre 1166 et 1000 cm⁻¹, les bandes caractéristiques du motif phénylsulphonique sont également observées dans le Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ car l'hydrophilisation a été réalisée sur le Darco-0.25ASFL ayant des motifs Ph-SO₃H greffés.

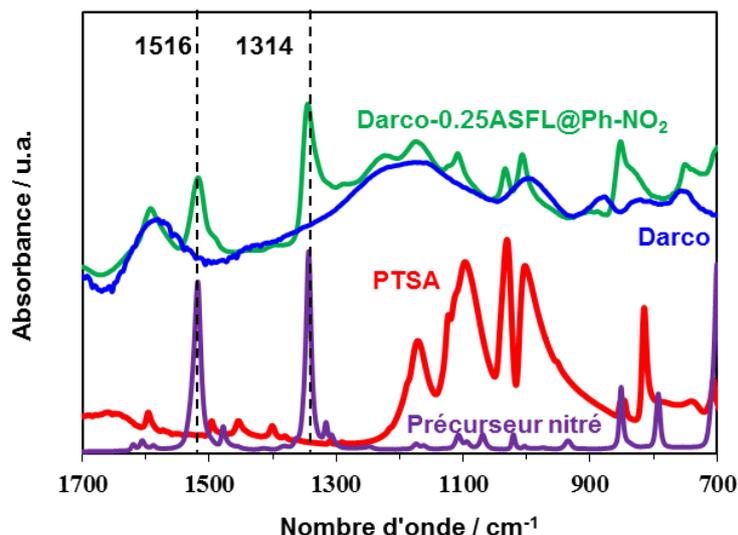


Figure 70 : Spectre FT-IR du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂

En ce qui concerne l'hydrophobisation, il s'agit de greffer des motifs Ph-CF₃ sur le Darco-0.25ASFL. Le spectre du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃ est cette fois la superposition du spectre du (trifluorométhyl)benzène (Ph-CF₃) et celui de l'acide para-toluènesulfonique (PTSA) (**Figure 71**). En générale, l'étirement C-F des composés fluorés organiques donne lieu à des bandes IR d'intensité forte. Pour les composés trifluorés (CF₃), ils possèdent de multiples bandes fortes comprises entre 1350 et 1050 cm⁻¹, impliquant l'étirement hors phase du motif CF₃ [122]. De ce fait, les bandes caractéristiques à 1322, 1163 et 1122 cm⁻¹ observées dans le spectre confirment bien la présence des motifs Ph-CF₃ après l'hydrophobisation.

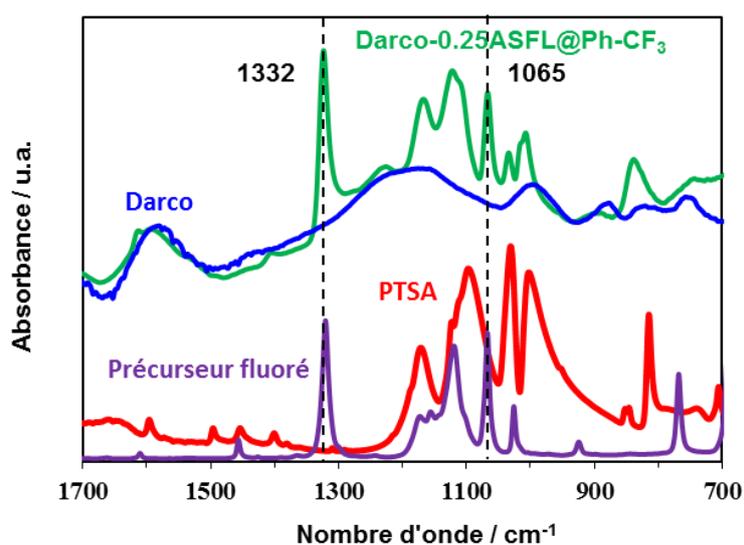


Figure 71 : Spectre FT-IR du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃

1.3.2. Propriétés physico-chimiques des solides acides de HLB modifiés

La modulation du caractère hydrophile lipophile en greffant respectivement des motifs Ph-NO₂ et Ph-CF₃ a considérablement diminué la surface spécifique (**Figure 72**) et le volume total des pores du Darco-0.25ASFL. En revanche, le diamètre moyen de pores reste toujours proche de 6 nm et la majorité des pores ont un diamètre proche de 4 nm (**Figure 73**).

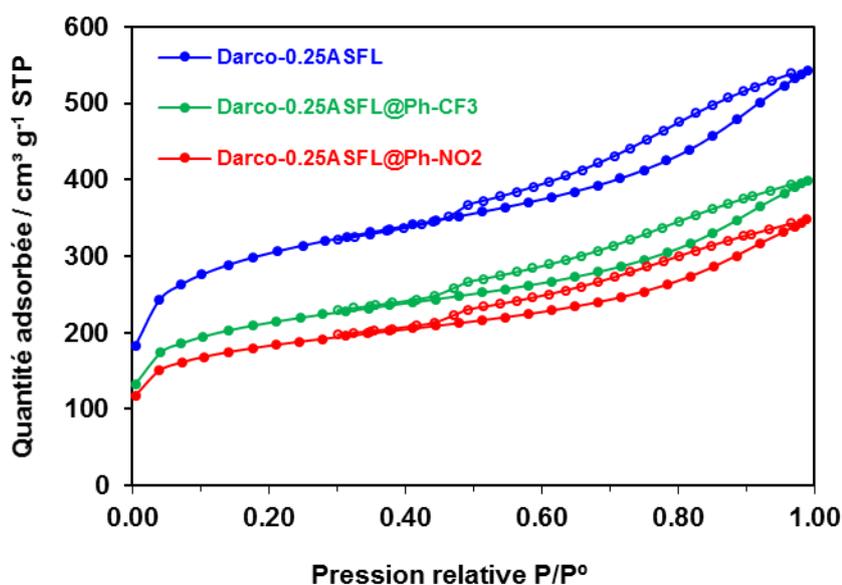


Figure 72 : Isothermes complets des solides acides de HLB modifiées

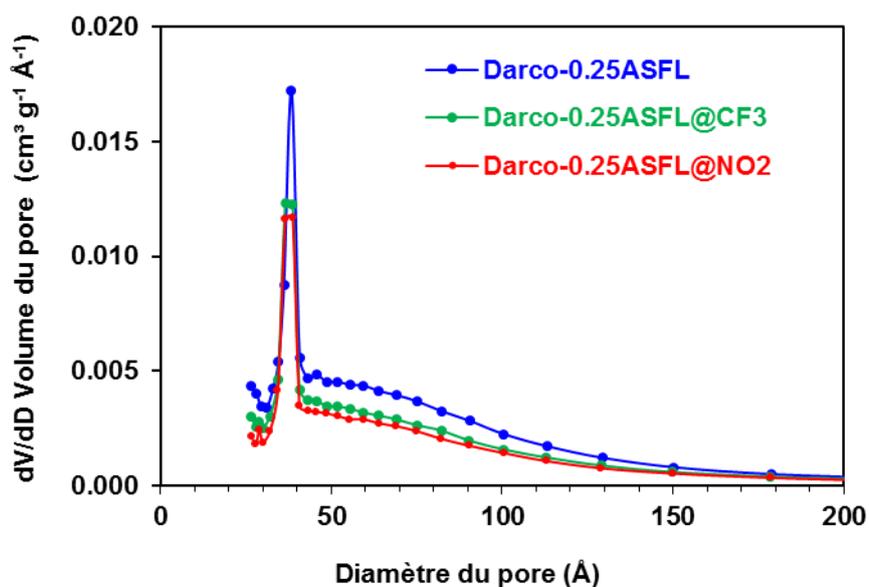


Figure 73 : Distribution du diamètre de pore des solides acides de HLB différents

Après modification de la HLB, les deux nouveaux solides disposent de très larges surfaces spécifiques s'élevant respectivement à 612 et 715 m² g⁻¹ (**Tableau 13**). En ce qui concerne la teneur en soufre après modulation du caractère hydrophile lipophile, le Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ possède quasiment la même proportion de soufre massique par rapport au Darco-0.25ASFL alors que le Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃ en perd un quart. Ce qui a conduit à un nombre de sites acides relativement plus faible pour le Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃.

Tableau 13 : Données physico-chimiques des solides acides de HLB modifiées

Solide	S % ^[a]	N % ^[b]	Sites acides ^[c] (mmol g ⁻¹)	S _{BET} ^[d] (m ² g ⁻¹)	V _p ^[e] (cm ³ g ⁻¹)	D _p ^[f] (Å)
Darco-0.25ASFL	2,74	0	0,86	1021	0,83	64
Darco-0.25ASFL@Ph-NO ₂	2,71	3,24	0,86	612	0,52	63
Darco-0.25ASFL@Ph-CF ₃	2,06	0	0,65	715	0,60	63

[a] Teneur massique en soufre ; [b] Teneur massique en azote ; [c] Nombre de sites acides calculé à partir de l'analyse élémentaire du soufre ; [d] Surface spécifique déterminée par la méthode BET ; [e] Volume total des pores calculé à P/P₀ égal à 0,99 ; [f] Diamètre moyen des pores calculé avec la méthode BJH en prenant la branche de désorption

Tout comme les autres solides fonctionnalisés à base du charbon actif Darco, la fonctionnalisation n'a pas d'influence sur la morphologie du solide greffé. Toutefois, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) a donné des résultats intéressants. En effet, les images EDS montrent la présence de l'élément azote et fluore dans les solides Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ et Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃. Ces éléments sont présents dans les solides fonctionnalisés de manière aléatoire (**Figure 74**).

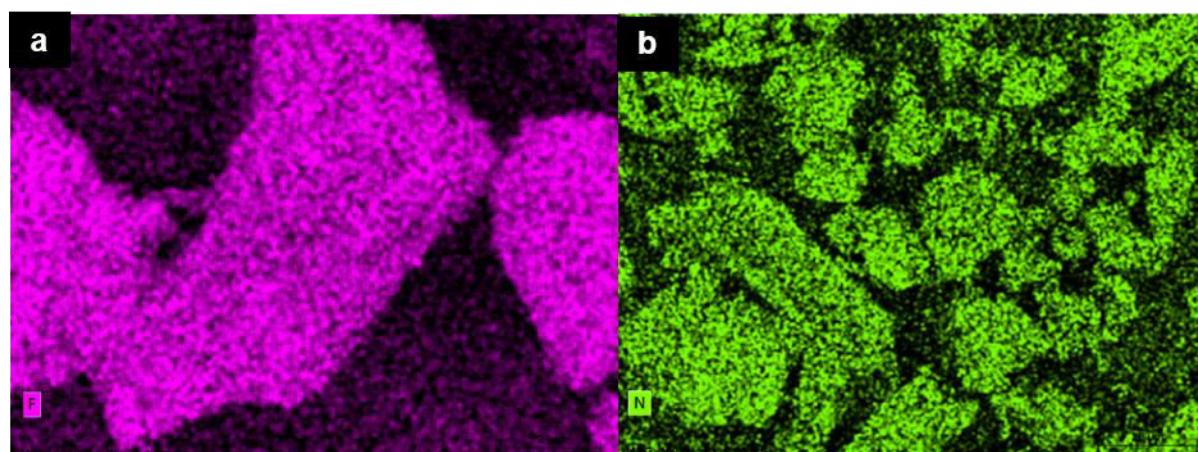


Figure 74 : Images EDS montrant la présence du fluor dans le Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃ (a) et de l'azote dans le Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ (b)

2. Propriétés catalytiques dans la réaction d'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol

2.1. Modélisation du profil cinétique de l'acétalisation

Le schéma de transformation du dodécanal (D) par l'éthylène glycol (EG) est présenté dans le **Schéma 16**. Il est connu que cette réaction conduit à la formation d'un hémiacétal (H) et d'un acétal (A) [101].

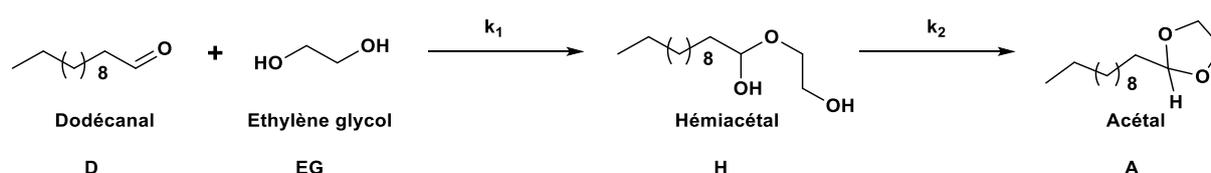


Schéma 16 : Schéma de transformation du dodécanal par l'éthylène glycol

Afin de déterminer les constantes de vitesse k_1 (réaction conduisant à l'hémiacétal) et k_2 (réaction conduisant à la formation d'acétal), un modèle cinétique a été proposé en supposant que la première étape est une réaction de second ordre (k_1 exprimée en mmol h^{-1}) et la seconde étape une réaction de premier ordre (k_2 exprimée en h^{-1}). La masse du catalyseur est fixée à 15 mg dans tous les essais catalytiques. Selon ce modèle, la vitesse de transformation du dodécanal (r_D) peut donc s'écrire (équation 1) :

$$r_D = k_1 * D * EG \quad (1)$$

Avec D, quantité de matière en dodécanal et EG, quantité de matière en éthylène glycol.

Les deux réactifs sont introduits en quantité stœchiométrique donc :

$$EG = 2 * D \quad (2)$$

L'équation (1) devient donc :

$$r_D = 2 * k_1 * D^2 = -\frac{dD}{dt} \quad (3)$$

Après la résolution de l'équation différentielle 3, il est possible de déterminer la quantité molaire du dodécanal à l'instant t (équation 4)

$$D = \frac{D_0}{2 * k_1 * t * D_0 + 1} \quad (4)$$

Avec D_0 , la quantité initiale en dodécanal

Comme indiqué précédemment, on peut considérer que la formation de l'acétal A obéit à une loi de vitesse d'ordre 1, la vitesse de formation de A peut donc s'écrire :

$$r_A = k_2 * H \quad (5)$$

On peut donc en déduire que la vitesse de formation de l'hémiacétal est :

$$r_H = 2 * k_1 * D^2 - k_2 * H = \frac{dH}{dt} \quad (6)$$

La quantité molaire de l'hémiacétal **H** à différents temps de réaction peut être obtenue par la résolution mathématique de l'équation (6) ci-dessous où le variable x représente le temps **t** et Ei signifie l'intégration exponentielle.

$$\frac{4 * D_0^2 * k_1^2 * x^2 * \exp(-k_2 * x) + 2 * D_0 * k_1 * k_2 * x * \text{Ei}\left(\frac{2 * D_0 * k_1 * k_2 * x + k_2}{k_1 * D_0^2}\right) * \exp(-k_2 * x) * \exp\left(-\frac{k_2}{2 * D_0 * k_1}\right) - 2 * D_0 * k_1 * k_2 * x * \text{Ei}\left(\frac{k_2}{k_1 * D_0^2}\right) * \exp(-k_2 * x) * \exp\left(-\frac{k_2}{2 * D_0 * k_1}\right) + 2 * D_0 * k_1 * \exp(-k_2 * x) - 2 * D_0 * k_1 + k_2 * \text{Ei}\left(\frac{2 * D_0 * k_1 * k_2 * x + k_2}{k_1 * D_0^2}\right) * \exp(-k_2 * x) * \exp\left(-\frac{k_2}{2 * D_0 * k_1}\right) - k_2 * \text{Ei}\left(\frac{k_2}{k_1 * D_0^2}\right) * \exp(-k_2 * x) * \exp\left(-\frac{k_2}{2 * D_0 * k_1}\right)}{4 * D_0 * k_1^2 * x + 2 * k_1}$$

Les deux constantes de vitesse (k_1 et k_2) sont alors déterminées à partir de ce modèle par comparaison aux profils cinétiques expérimentaux l'aide de la fonction solveur dans Microsoft Excel.

2.2 Condition conventionnelle avec solvant vs Condition PIC

2.2.1. Stabilité des émulsions de Pickering en présence du Darco et du Darco-0.50ASFL

Avant de déterminer les activités du Darco-0.50ASFL dans les deux conditions expérimentales (en présence ou l'absence du solvant), l'évolution du volume des émulsions de Pickering en fonction du temps a été tracée pour le Darco-0.50ASFL en comparaison avec celle obtenue en présence du Darco. Le Darco-0.50ASFL se situe à l'interface de la phase du dodécanal (phase supérieure) et la phase de l'éthylène glycol (phase inférieure) avant l'agitation par Ultraturax (10 000 TPM) (**Figure 75**). Cette observation illustre bien le caractère amphiphile du Darco-0.50ASFL et démontre que le Darco-0.50ASFL a une affinité avec le réactif lipophile (dodécanal) et le réactif hydrophile (éthylène glycol) et peut créer des émulsions de Pickering à l'interface de deux phases.

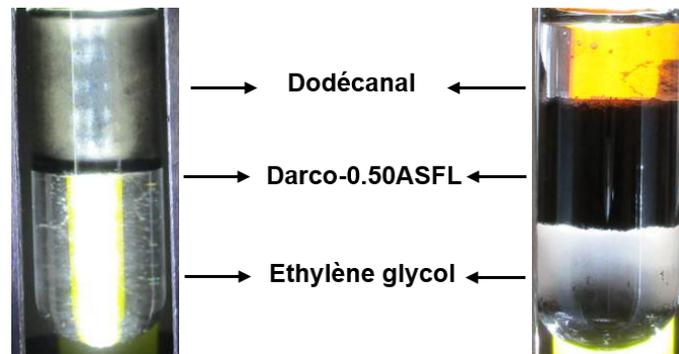


Figure 75 : Darco-0.50ASFL à l'interface de deux phases non miscibles avant et après agitation

La **Figure 76** montre que le volume des émulsions créées par le Darco-0.50ASFL a perdu la moitié en 5 minutes et commencé à se stabiliser à partir de 20 minutes. L'évolution du volume des émulsions créées par le Darco suivait la même tendance mais le Darco n'a pas permis de stabiliser les émulsions de Pickering aussi efficacement que le Darco-0.50ASFL même si l'écart entre les deux courbes de tendance n'est pas significatif. Il aurait été intéressant de corrélérer la stabilité des émulsions avec les angles de contact de nos solides mais cela n'a pas été possible.

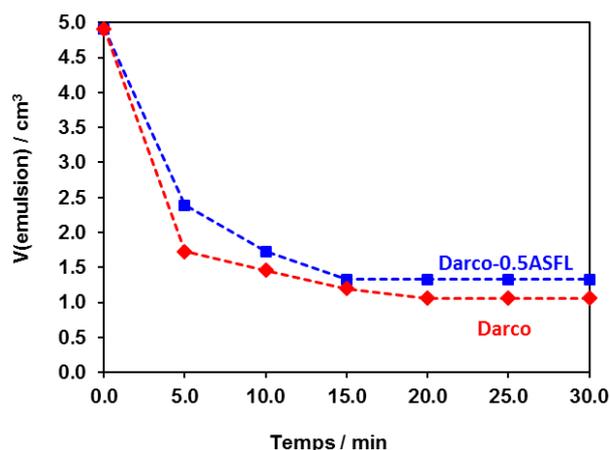


Figure 76 : Evolution du volume des émulsions de Pickering créées par le Darco-0.50ASFL et le Darco en fonction du temps

En effet, pour mesurer les angles de contact d'un solide, il faut d'abord préparer une pastille à base de la poudre de ce solide puis déposer une gouttelette d'un liquide dont la balance hydrophile/lipophilie est bien connue et ensuite mesurer l'angle de contact entre la surface du solide et la tangente de la surface de la goutte à l'interface (**Figure 77**). Dans notre cas, la gouttelette déposée a été immédiatement absorbée par le Darco et le Darco-0.50ASFL; ce qui rend toute mesure impossible.

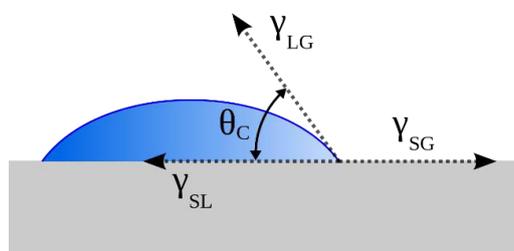


Figure 77 : Exemple d'angle de contact (θ_c) d'un liquide avec un substrat

2.2.2. Activités déterminées en condition avec solvant et en condition PIC

Dans un premier temps, l'activité catalytique du Darco-0.50ASFL a été évaluée dans l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol à 60 °C pendant 2 heures en condition biphasique sans solvant avec la technique PIC. Cette réaction modèle conduit dans un premier temps à l'hémiacétal en présence du Darco-0.50ASFL (0,5% massique, 15 mg, 17 μ mol de sites acides) puis à l'acétal gras en faisant une cyclisation intramoléculaire (**Schéma 17**). Au titre de

comparaison, le Darco non greffé (15 mg) et le PTSA (17 μ mol) ont été également testés en condition bi-phasique sans solvant.

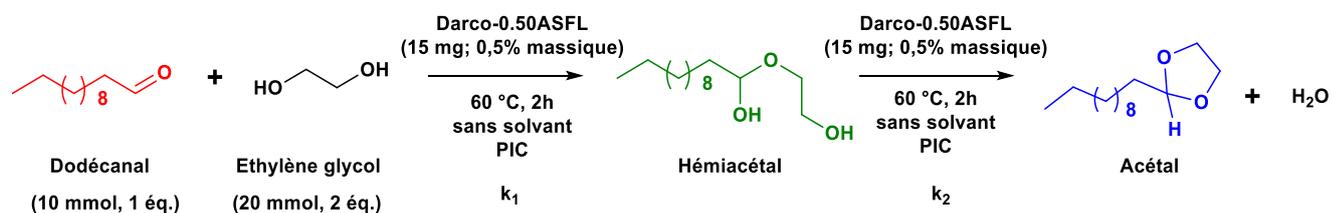


Schéma 17 : Condition opératoire de l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol via PIC

Dans un second temps, l'activité catalytique du Darco-0.50ASFL en condition conventionnelle en présence du solvant : 2-méthyltétrahydrofurane (2-MTHF) a été comparée avec celle obtenue en condition bi-phasique sans solvant avec la technique PIC. Pour chaque condition opératoire, la conversion du dodécanal, la sélectivité en hémiacétal et en acétal après 2 h de réaction sont listées dans le **Tableau 14**.

Tableau 14 : Acétalisation du dodécanal (10 mmol) par l'éthylène glycol (20 mmol) en présence ou l'absence du solvant

Entrée	Catalyseur	Condition ^a	Conversion ^b (% mol.)	Sélectivité ^c (%)	
				Hémiacétal	Acétal
1	Blanc	Bi-phasique	0	-	-
2	Darco	Bi-phasique	0	-	-
3	Darco-0.50ASFL	Bi-phasique PIC	80	4	96
4	Darco-0.50ASFL	Avec solvant	66	35	65
5	PTSA	Bi-phasique	74	19	81

[a] Condition sans solvant : les 2 phases non-miscibles sont mélangés par Ultraturax (10 000 TPM) pendant 1 minute puis agitées par un barreau aimanté pendant 2 h ; Condition avec solvant : les 2 phases non-miscibles sont diluées dans le solvant 2-méthyltétrahydrofurane puis la phase homogène est agitée par un barreau aimanté pendant 2 h. [b] Conversion du dodécanal déterminée après 2 h de réaction. [c] Sélectivité finale après 2 h de réaction.

D'après les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'avoir des sites acides pour déclencher la réaction car l'essai à blanc sans catalyseur et le Darco non-greffé ne conduisent ni à l'hémiacétal ni à l'acétal (**Tableau 14**, entrée 1 et 2).

Afin de comparer l'activité du Darco-0.50ASFL avec celle de l'acide para-toluène sulfonique (PTSA) en condition PIC, une quantité molaire identique du PTSA vis-à-vis du nombre de sites

acides présents dans les 15 mg de Darco-0.50ASFL est ajoutée dans le milieu bi-phasique. Les deux phases sont mélangées à l'aide de l'homogénéisateur Ultraturax. Les résultats expérimentaux montrent que le Darco-0.50ASFL était légèrement plus actif que le PTSA en termes de conversion du dodécanal et qu'il était plus sélectif en acétal par rapport au PTSA (**Tableau 14**, entrée 3 et 5).

En condition bi-phasique, la technique PIC a permis de convertir 80% de dodécanal alors qu'en condition conventionnelle en présence du 2-MTHF seulement 66% de dodécanal ont été convertis (**Tableau 14**, entrée 3 et 4). En termes de sélectivité, la technique PIC a favorisé davantage la formation de l'acétal tandis que l'acétal est beaucoup moins sélectif en condition conventionnelle en présence du solvant. En effet, la sélectivité en acétal est de 96% après 2 h de réaction via la technique PIC alors que seulement deux tiers du dodécanal converti ont été transformés en acétal en présence du solvant.

Les profils cinétiques montrent que l'évolution de la conversion du dodécanal est plus significative en condition bi-phasique avec la technique PIC par rapport à celle obtenue en condition conventionnelle en présence du solvant (**Figure 78**).

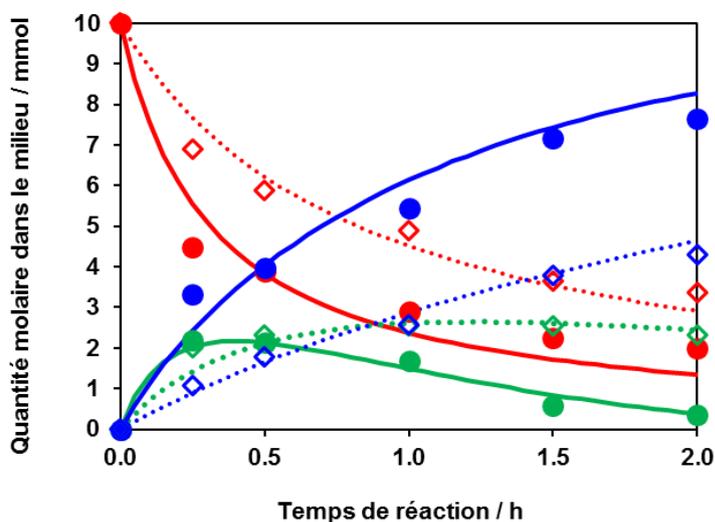


Figure 78 : Profils cinétiques expérimentaux de l'acétalisation en conditions PIC et conventionnelles en présence du Darco-0.50ASFL (●) valeurs expérimentales obtenues en condition PIC sans solvant, (◇) valeurs expérimentales obtenues en condition conventionnelle avec solvant; (-) trait plein pour la quantité molaire modélisée en condition PIC ; (...) ligne pointillée pour la quantité molaire modélisée en condition conventionnelle. Quantité molaire du dodécanal surlignée en rouge, d'hémiacétal en vert et d'acétal en bleu.

D'après les profils cinétiques, la conversion du dodécanal en condition avec solvant est moins rapide que celle en condition bi-phasique avec la technique PIC. Nous pouvons constater que la quantité du dodécanal résiduelle est d'environ 3 mmol après une heure de réaction en condition PIC alors qu'elle est d'environ 5 mmol en condition avec le solvant. Cette observation peut s'expliquer la différence des constantes de vitesse obtenues. En effet, la constante k_1 s'élève à $0,15 \text{ mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ en condition PIC alors que la valeur de k_1 obtenue en condition avec solvant est presque 2,5 fois plus petite (**Tableau 15**). En plus, la formation de l'acétal semble plus rapide si la technique PIC est employée. La constante de vitesse k_2 obtenue en condition PIC est 3 fois plus importante que celle obtenue en présence du solvant. Ces résultats illustrent clairement que la technique PIC permet non seulement de favoriser la conversion du dodécanal et la formation de l'acétal mais aussi d'éviter l'utilisation du solvant.

Nous avons vu précédemment que la sélectivité en acétal pouvait être améliorée en condition PIC (**Tableau 14**, entrée 3 et 4). Toutefois, le **Tableau 15** montre qu'à iso-conversion du dodécanal proche de 60%, il n'y a pas de différence significative entre la sélectivité en acétal dans ces deux conditions opératoires.

Tableau 15 : Constantes de vitesse de l'acétalisation et la sélectivité en acétal à iso-conversion du dodécanal proche de 60%

Catalyseur	Condition	k_1^a ($\text{mmol}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	k_2^b (h^{-1})	Conversion ^c (% mol.)	S(Acétal) ^d (%)
Darco-0.50ASFL	Avec solvant	0,06	0,23	63	60
Darco-0.50ASFL	Bi-phasique PIC	0,15	0,75	61	65

[a] Constante de vitesse de la conversion du dodécanal ; [b] Constante de vitesse de la cyclisation intramoléculaire ; [c] Conversion du dodécanal déterminée par HPLC ; [d] Sélectivité en acétal à iso-conversion du dodécanal proche de 60%

Afin de corréliser la sélectivité des produits avec la conversion du dodécanal, le rapport des sélectivités (hémiacétal sur acétal) est tracé en fonction de la conversion du dodécanal pour les 3 essais catalytiques : (1) Darco-0.50ASFL en condition bi-phasique avec la technique PIC ; (2) Darco-0.50ASFL en condition avec le solvant ; (3) PTSA en condition bi-phasique. La relation entre le rapport des sélectivités et la conversion du dodécanal est illustrée par la **Figure 79**.

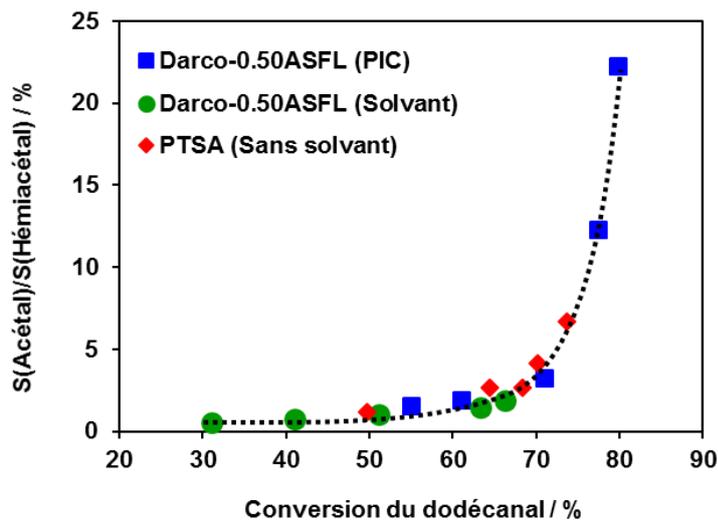


Figure 79 : Rapport des sélectivités en fonction de la conversion du dodécanal

D'après la **Figure 79**, la conversion du dodécanal est dépendante du catalyseur utilisé et de la condition expérimentale. D'ailleurs, le rapport des sélectivités (hémiacétal sur acétal) augmente d'autant plus que la conversion du dodécanal est importante. Les points expérimentaux des trois essais catalytiques se joignent sur la même courbe de tendance entre 30% et 70% de conversion du dodécanal. Ce qui est concordant avec les sélectivités en acétal similaires à iso-conversion mentionnées dans le **Tableau 15** et signifie que la sélectivité en acétal est directement liée à la conversion du dodécanal mais indépendante de la condition expérimentale à iso-conversion du dodécanal que ce soit en condition PIC ou en condition avec solvant.

2.3. Activités des solides à base de Darco de teneurs différentes en Ph-SO₃H

Une série de solides acides à base de Darco a été testée en condition iso-massique (15 mg de catalyseur solide) dans l'acétalisation du dodécanal en condition bi-phasique avec la technique PIC. Le profil cinétique modélisé de chaque essai catalytique peut être obtenu à partir du profil cinétique expérimental correspondant grâce à notre modèle cinétique. Il est important de préciser que notre modèle cinétique s'agit d'une modélisation de la cinétique formelle et ne tient pas compte les aspects physico-chimiques des émulsions.

Les résultats expérimentaux montrent que tous les solides acides donnent une conversion du dodécanal aux alentours de 80% malgré leurs différents taux de couverture en motif Ph-SO₃H et que la sélectivité en acétal est supérieure à 90% pour la plupart des solides acides à l'exception du Darco-0.10ASFL (taux de couverture en Ph-SO₃H le plus faible) et du DarcoTherm-0.50ASFL (moins de fonctions oxygénées présentes sur la surface du support carboné) dont leurs caractères hydrophiles sont considérés moins importants que les autres solides acides. (**Tableau 16**).

Tableau 16 : Résultats catalytiques de la série des solides acides carbonés à base de Darco

Entrée	Solide	Conversion ^a (%)	Sélectivité ^b (%)	TON ^c	k ₁ ^d (mmol ⁻¹ h ⁻¹)	k ₂ ^e (h ⁻¹)
1	Darco-0.10ASFL	75	75	847	0,13	0,41
2	Darco-0.25ASFL	83	97	643	0,22	1,07
3	Darco-0.50ASFL	80	96	485	0,15	0,75
4	DarcoTherm-0.50ASFL	73	69	420	0,10	0,34
5	Darco-0.75ASFL	78	92	460	0,17	0,69
6	Darco-1.00ASFL	87	93	496	0,12	0,55

[a] Conversion finale du dodécanal après 2 h de réaction ; [b] Sélectivité final en acétal gras après 2 h de réaction ; [c] Nombre de mole du dodécanal converti sur nombre de sites acides [d] Constante de vitesse global ; [e] Constante de vitesse de la cyclisation

La modélisation de la cinétique formelle nous permet de dénombrer les constantes de vitesse et d'évaluer la propriété catalytique de chaque solide acide. Néanmoins, elle présente également des défauts non négligeables car les paramètres physico-chimiques impactant la qualité des émulsions ne sont pas pris en compte dans le modèle.

Par exemple, notre modèle modélise moins bien l'évolution de la quantité des composés après 1 h de réaction pour le Darco-0.10ASFL et entre 0 et 0,5 h de réaction pour le Darco-0.50ASFL.

Une étude plus approfondie sur la modélisation d'une réaction en milieu bi-phasique pourra être réalisée dans le futur en tenant compte des aspects physico-chimiques des émulsions pour mieux tracer le profil cinétique.

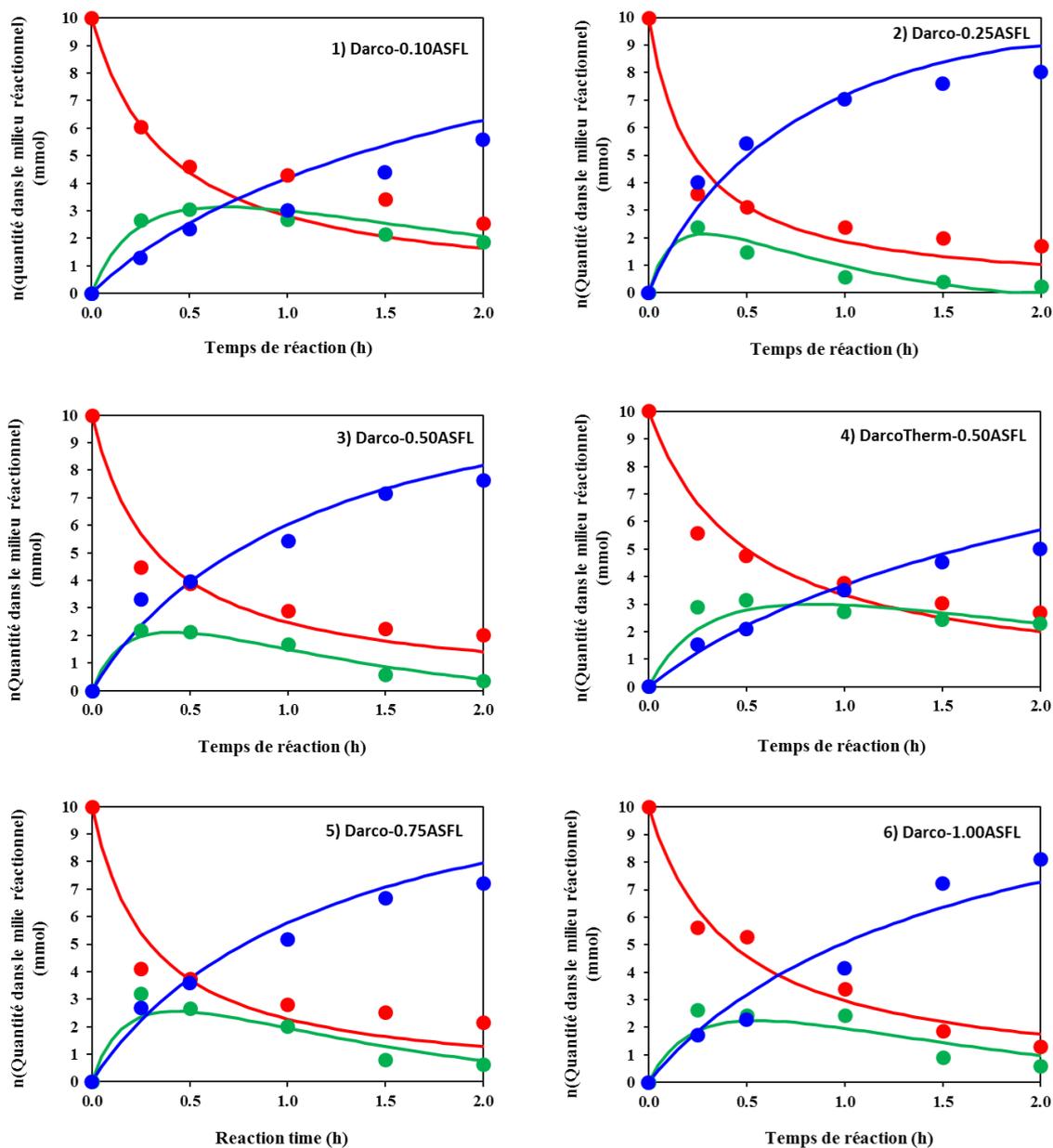


Figure 80 : Profil cinétique du réactif et des produits de l'acétalisation. (●) Dodécanal ; (●) Hémiacétal ; (●) Acétal ; (-) Valeur modélisée pour le dodécanal ; (-) Valeur modélisée pour l'hémiacétal ; (-) Valeur modélisée pour l'acétal.

A partir des constantes de vitesse listées dans le **Tableau 16**, nous pouvons corréliser la constante de vitesse globale (k_1) avec le rapport massique précurseur (ASFL) / support de chaque solide acide (**Figure 81**). La constante de vitesse k_1 augmente entre un rapport massique allant de 0 à 0,25 tandis qu'elle suit une tendance de décroissance entre un rapport massique allant de 0,25 à 1,00. Un optimum est donc observé pour le Darco-0.25ASFL. Il faut souligner que la constante de vitesse k_1 obtenue par le DarcoTherm-0.50ASFL est bien inférieure à celle obtenue par le Darco-0.50ASFL malgré le fait que leurs nombres sites acides sont très proches. Ce résultat montre qu'un traitement thermique préalable du support avant greffage est au détriment de l'activité du catalyseur car le DarcoTherm-0.50ASFL est à la fois moins actif et sélectif que le Darco-0.50ASFL.

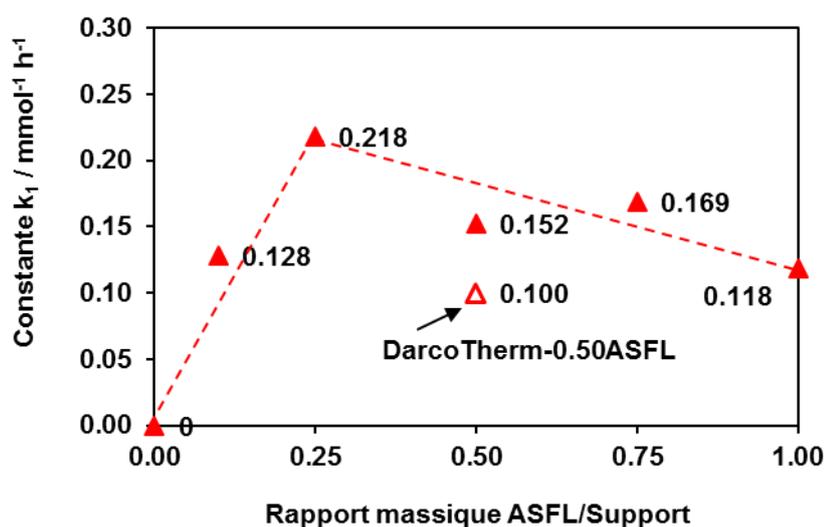


Figure 81 : Corrélation entre la constante de vitesse k_1 et le rapport massique ASFL/Support

La même tendance est également observée lorsque la relation entre la constante de vitesse k_2 et le rapport massique précurseur (ASFL) / support est établie (**Figure 82**). Le Darco-0.25ASFL s'avère donc le solide acide qui permet non seulement de convertir le dodécanal efficacement mais aussi favoriser la formation de l'acétal. Etant donné que le nombre de sites acides du Darco-0.25ASFL est proche de celui du Darco-0.50ASFL, du Darco-0.75ASFL et du Darco-1.00ASFL, son caractère hydrophile lipophile est probablement le plus approprié pour réaliser cette réaction parmi la série des solides acides. Malheureusement, comme évoqué précédemment, il est impossible de déterminer le caractère hydrophile lipophile de chaque solide acide carboné par la mesure des angles de contact car le support carboné absorbe rapidement la gouttelette du liquide déposée et aucune mesure n'est donc possible.

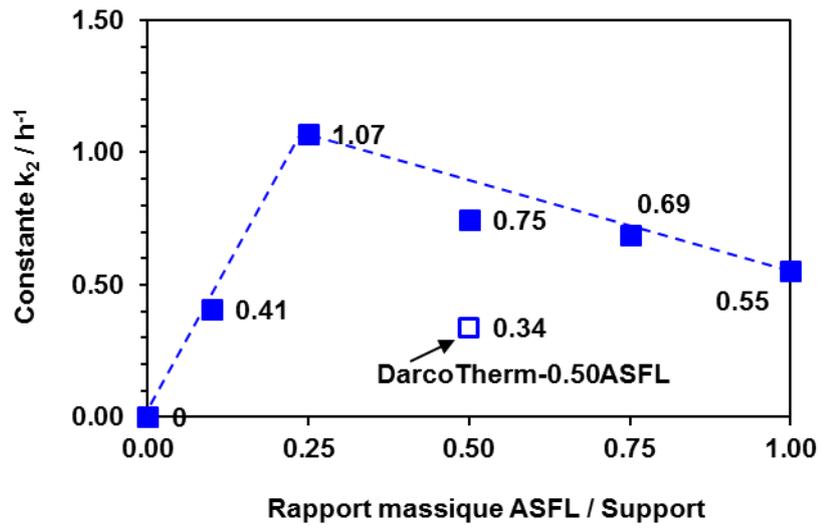


Figure 82 : Corrélation entre la constante de vitesse k_2 et le rapport massique ASFL/Support

2.4. Modulation du caractère hydrophile lipophile du Darco-0.25ASFL

2.4.1. Stabilité des émulsions de Pickering en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ et du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃

L'évolution du volume des émulsions de Pickering en fonction du temps a été tracée pour le Darco-0.50ASFL@NO₂ et le Darco-0.50ASFL@CF₃ en comparaison avec celles obtenues en présence du Darco et du Darco-0.50ASFL (**Figure 83**). Le Darco-0.25ASFL avec le caractère hydrophile renforcé (Darco-0.25ASFL@NO₂) est le meilleur stabilisant des émulsions de Pickering car, avec ce solide, seulement 10% de volume d'émulsions ont été perdu après 30 minutes alors que dans le cas du Darco, nous avons perdu 80% de volume d'émulsions après 30 minutes. En ce qui concerne le Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃, il a permis de mieux stabiliser les émulsions de Pickering par rapport au Darco et au Darco-0.50ASFL même si l'écart de leurs volumes d'émulsions n'était pas significatif à chaque temps donné. A partir de la **Figure 83**, nous pouvons classer la capacité à stabiliser les émulsions de Pickering de nos solides en comparant leurs volumes d'émulsions résiduels. Etant donné que le Darco-0.25ASFL@NO₂, le Darco-0.50ASFL@CF₃, le Darco et le Darco-0.50ASFL donnent respectivement environ 80%, 40%, 30% et 20% de volume d'émulsions de Pickering après 30 minutes, l'ordre de la capacité à stabiliser les émulsions est le suivant :

Darco-0.25ASFL@NO₂ >> Darco-0.50ASFL@CF₃ > Darco > Darco-0.50ASFL

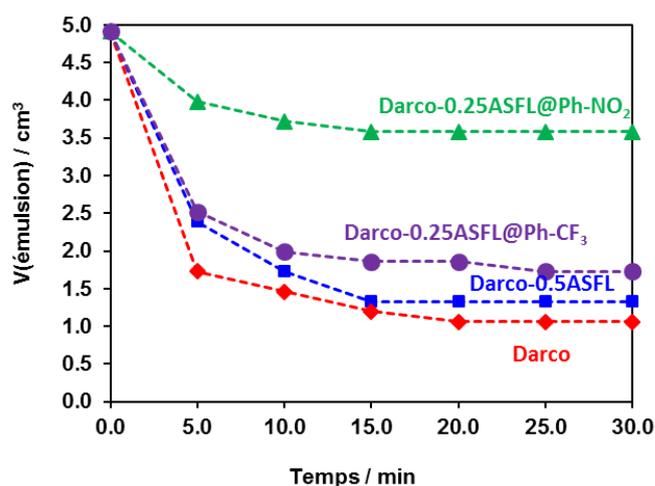


Figure 83 : Evolution du volume des émulsions de Pickering créées par le Darco-0.50ASFL@Ph-NO₂ et le Darco-0.25ASFL@CF₃ en fonction du temps

2.4.2. Activités du Darco-0.50ASFL@Ph-NO₂ et du Darco-0.25ASFL@CF₃ déterminées en condition PIC

Dans la partie précédente, nous avons vu que la stabilité des émulsions de Pickering est influencée par le caractère hydrophobe/hydrophile du solide. Nous souhaitons maintenant déterminer les activités du Darco-0.50ASFL@Ph-NO₂ et du Darco-0.25ASFL@CF₃ en condition PIC afin de comprendre si la modulation du caractère hydrophobe/hydrophile a un impact sur la catalyse. Il faut préciser que les essais catalytiques se font en condition iso-massique (15 mg) mais la différence du nombre de sites acides entre les 2 solides est négligeable : le nombre de sites acides présent dans 15 mg de solide est respectivement 13 μmol pour le Darco-0.50ASFL@Ph-NO₂ et 10 μmol pour le Darco-0.25ASFL@CF₃.

Tableau 17 : Résultats catalytiques du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ et du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃

Entrée	Solide	Nombre de sites acides (μmol)	Conv. ^a (%)	Sélectivité ^b (%)	k_1^d ($\text{mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$)	k_2^e (h^{-1})
1	Darco-0.25ASFL	13	83	97	0,22	1,07
2	Darco-0.25ASFL@Ph-NO ₂	13	77	91	0,13	0,67
3	Darco-0.25ASFL@Ph-CF ₃	10	82	94	0,22	1,13

[a] Conversion finale du dodécanal après 2 h de réaction ; [b] Sélectivité final en acétal gras après 2 h de réaction ; [c] Constante de vitesse global ; [e] Constante de vitesse de la cyclisation

Le **Tableau 17** montre que le renforcement du caractère hydrophile du Darco-0.25ASFL n'a pas permis d'améliorer son activité catalytique, au contraire, le solide nitré de caractère hydrophile renforcé est devenu moins actif et sélectif que le Darco-0.25ASFL. En effet, les valeurs de la conversion du dodécanal et de la sélectivité en acétal obtenues en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ sont moins importantes par rapport à celles obtenues en présence du Darco-0.25ASFL. D'ailleurs, les constantes de vitesse montrent que les vitesses de la conversion du dodécanal et de la formation de l'acétal sont plus lentes en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂. Ceci est en accord avec la **Figure 84**.

Le **Tableau 17** montre également que le renforcement du caractère hydrophobe du Darco-0.25ASFL n'a pas permis d'améliorer son activité catalytique mais cette fois la différence en termes de conversion du dodécanal et sélectivité en acétal est minime entre le Darco-0.25ASFL et le Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃. En plus, les constantes de vitesse obtenues en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃ sont similaires à celles obtenues en présence du Darco-0.25ASFL.

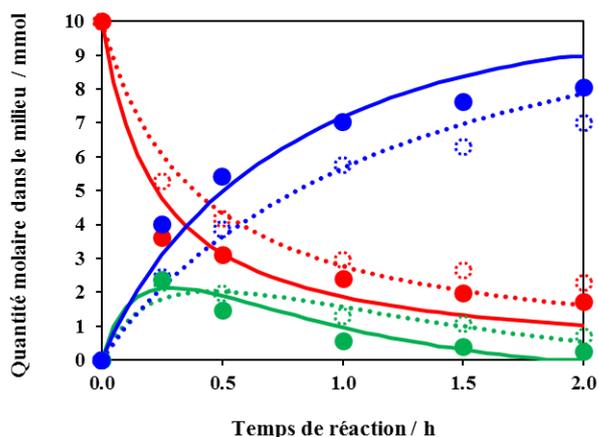


Figure 84 : Profils cinétiques expérimentaux de l'acétalisation en conditions PIC en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂ et du Darco-0.25ASFL ; (-) trait plein pour la quantité molaire modélisée en présence du Darco-0.25ASFL; (...) ligne pointillée pour la quantité molaire modélisée en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-NO₂. Quantité molaire du dodécane surlignée en rouge, d'hémiacétal en vert et d'acétal en bleu.

Ceci est en accord avec la **Figure 85**. La similitude des résultats catalytiques obtenus en présence de ces deux solides peut s'expliquer par le fait qu'un petit incrément de l'hydrophobie sur le Darco-0.25ASFL, un solide à base de charbon actif qui est déjà très hydrophobe, n'a pas impact sur la catalyse avec un nombre de sites acides quasi identique vis-à-vis de celui du Darco-0.25ASFL.

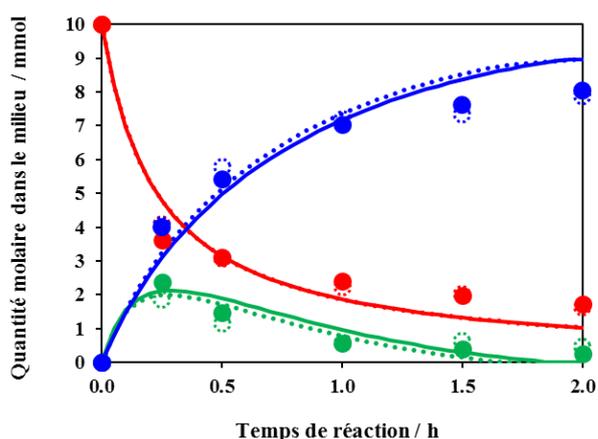


Figure 85 : Profils cinétiques expérimentaux de l'acétalisation en conditions PIC en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃ et du Darco-0.25ASFL ; (-) trait plein pour la quantité molaire modélisée en présence du Darco-0.25ASFL; (...) ligne pointillée pour la quantité molaire modélisée en présence du Darco-0.25ASFL@Ph-CF₃. Quantité molaire du dodécane surlignée en rouge, d'hémiacétal en vert et d'acétal en bleu.

2.5. Recyclage du Darco-0.50ASFL

Cinq cycles de réaction ont été effectués pour évaluer la stabilité du Darco-0.50ASFL. Comme on ne peut pas récupérer l'intégralité du solide, les quantités des réactifs ont été réduites dans les cycles de recyclage ultérieurs afin de maintenir un rapport molaire H⁺/dodécanal égal à 0,17% en supposant qu'aucune lixiviation catalytique des espèces ne se produise. Par ailleurs, le rapport molaire dodécanal/ éthylène glycol a été fixé à 1: 2. Après chaque cycle, le catalyseur hétérogène a été récupéré par filtration et lavé avec de grandes quantités de 2-MTHF et séché à 100 °C pendant 4 heures avant le prochain essai catalytique. La conversion du dodécanal, les rendements en hémiacétal et en acétal ainsi que la teneur en soufre après chaque utilisation sont illustrés dans la **Figure 86**.

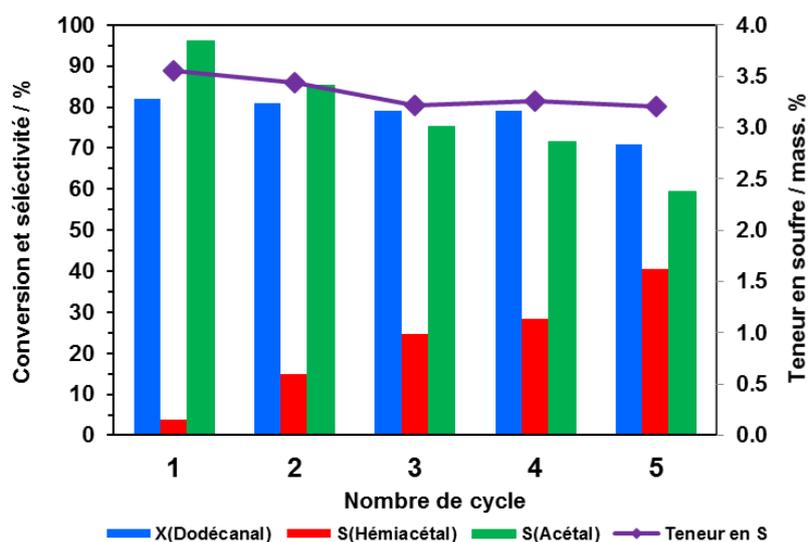


Figure 86 : Recyclage du Darco-0.50ASFL après 2 h de réaction à 60 °C

La lixiviation progressive des groupements phénylesulfoniques après chaque cycle de réaction d'acétalisation a été observée et la teneur en soufre a diminué de près de 10%, passant de 3,55% à 3,21% après le cinquième recyclage. Nous pouvons en conclure que la plupart des groupes d'acide sulfonique greffés par la chimie du diazonium sont restés attachés au support carboné dans nos conditions expérimentales. Cependant, comme décrit dans les études précédentes, la lixiviation des groupes acide sulfonique est le principal problème des substances solides à base de carbone [125,40,38]. La désactivation modérée du catalyseur due à l'effet de lixiviation n'a eu qu'une légère influence sur la conversion du dodécanal car les 5 essais catalytiques ont permis une conversion très similaire du dodécanal autour de 80%. Néanmoins, la sélectivité en acétal a diminué de manière continue de 96% à 60% et la réaction a eu la tendance de ralentir pendant la première étape, car on trouve de plus en plus d'hémiacétal, le produit intermédiaire,

dans le mélange réactionnel. La sélectivité en hémiacétal était initialement de 4% et a augmenté à 40% après 5 essais catalytiques consécutifs.

Il est possible que la lixiviation des motifs Ph-SO₃H rende le solide fonctionnalisé de moins en moins hydrophile et réduit ainsi l'affinité du solide recyclé avec la phase éthylène glycol. Par conséquent, le transfert de la molécule d'eau formée durant la cyclisation intramoléculaire dans la phase d'éthylène glycol devient de plus en plus difficile et cet inconvénient empêche de déplacer l'équilibre de la réaction vers le sens de la formation de l'acétal.

2.6. Profils cinétiques de la série des solides acides sur différents supports carbonés

Les solides obtenus par fonctionnalisation des 3 différents supports carbonés ont été testés dans l'acétalisation par la technique PIC en quantité iso-molaire. La masse du catalyseur engagée est différente mais le nombre de sites acides présents dans la masse du catalyseur pesée reste toujours identique. Pour chaque essai catalytique, 17 μmol de motifs $\text{Ph-SO}_3\text{H}$ sont engagés dans le milieu réactionnel pour catalyser l'acétalisation en milieu bi-phasique avec la technique PIC. Il faut souligner que les constantes de vitesse ne peuvent être déterminées dans cette partie car notre modèle cinétique est construit en condition iso-massique en présence de 15 mg de solide. Néanmoins, nous pouvons tout de même comparer les activités des solides fonctionnalisés à base de différents supports carbonés grâce au TON. D'après les résultats, le Norit-0.50ASFL est le catalyseur le moins actif dans la réaction car la conversion du dodécanal obtenue par ce solide est de 10% de moins par rapport aux deux autres solides, ce qui induit que le TON du Norit-0.50ASFL est le plus faible (**Tableau 18**). En ce qui concerne la sélectivité finale en acétal, le Darco-0.50ASFL s'avère le catalyseur le plus sélectif ayant 96% de dodécanal converti en acétal suivi par le Vulcan-0.50ASFL. Quant au Norit-0.50ASFL, seulement 66% de dodécanal convertis sont transformés en acétal.

Tableau 18 : Résultats catalytiques de la série des solides acides carbonés de 3 supports différents

Entrée	Solide	Nombre de sites acides (mmol g ⁻¹)	Conversion ^a (%)	Sélectivité ^b (%)	TON ^c
1	Darco-0.50ASFL	1,10	80	96	485
2	Norit-0.50ASFL	0,86	68	66	400
3	Vulcan-0.50ASFL	0,58	79	80	465

[a] Conversion du dodécanal après 2 h de réaction ; [b] Sélectivité finale en acétal gras après 2 h de réaction ; [c] Nombre de mole du dodécanal converti sur nombre de sites acides

Les profils cinétiques montrent que la conversion du dodécanal ainsi que la formation de l'acétal n'évoluent pas de la même manière pour ces trois solides acides (**Figure 87**). Même si le Vulcan-0.50ASFL est aussi actif que le Darco-0.50ASFL pour convertir le dodécanal, il est beaucoup moins efficace pour former l'acétal. D'après les profils cinétiques, le Darco-0.50ASFL a permis d'obtenir plus de 7 mmol de l'acétal en 2 heures alors que le Norit-0.50ASFL et le Vulcan-0.50ASFL étaient moins sélectifs en acétal. Plus particulièrement pour le Norit-0.50ASFL, le dodécanal converti reste sous forme de l'hémiacétal, le produit intermédiaire, et la cyclisation intramoléculaire n'a pas pu avancer aussi efficacement que sur

le Darco-0.50ASFL. Ces résultats montrent que les propriétés intrinsèques d'un solide acide telles que la surface spécifique et le volume mésoporeux ainsi que des paramètres physico-chimiques des émulsions de Pickering jouent un rôle important sur l'activité et la sélectivité car les trois solides acides ne donnent pas les même activités et sélectivités en condition iso-molaire.

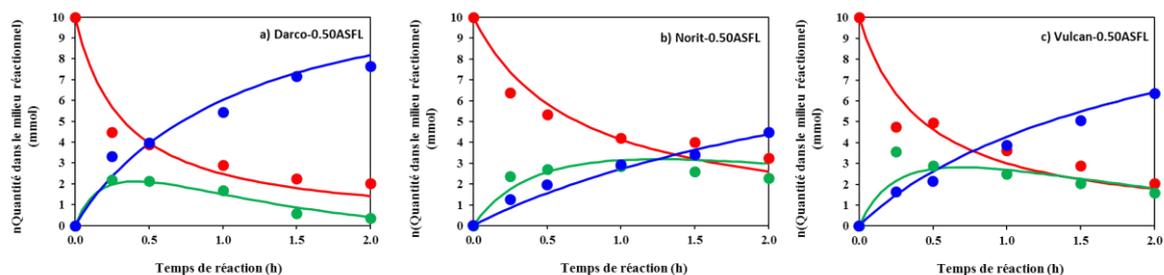


Figure 87 : Profil cinétique du réactif et des produits de l'acétalisation. (●) Dodécanal ; (●) Hémiacétal ; (●) Acétal ; (-) Valeur modélisée pour le dodécanal ; (-) Valeur modélisée pour l'hémiacétal ; (-) Valeur modélisée pour l'acétal.

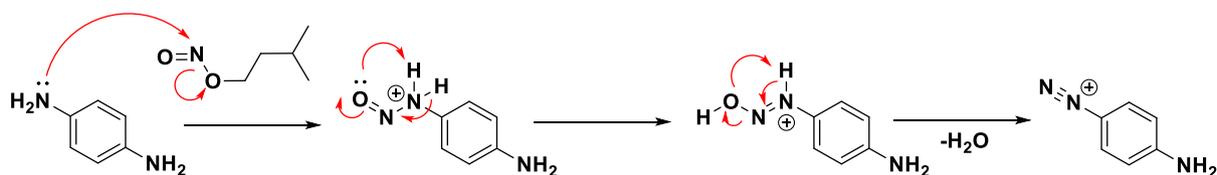
**Chapitre 4 : Synthèses, caractérisation
solides basiques carbonés et leurs
applications dans la condensation de
Knœvenagel du furfural avec le
malononitrile**

1. Solides basiques greffés avec le motif Ph-NH₂

1.1. Introduction

Nous avons déjà abordé la fonctionnalisation des matériaux carbonés afin d'obtenir des solides acides en greffant des motifs phénylesulphoniques (Ph-SO₃H) sur la surface du carbone en milieu aqueux. Dans cette section, nous parlerons de la fonctionnalisation des matériaux carbonés pour obtenir des solides basiques en greffant des motifs aminés à la surface du carbone. Le groupement Ph-NH₂, étant le motif le plus simple parmi toutes les fonctions aminées, a été choisi pour commencer l'étude de fonctionnalisation. Etant donné que la plupart des amines aromatiques ne sont pas solubles dans l'eau, nous privilégions cette fois un solvant organique afin d'éviter les problèmes de solubilité des précurseurs. Dans la littérature, la fonctionnalisation en milieu organique se fait généralement dans un mélange composé d'orthodichlorobenzène (ODCB) et d'acétonitrile [30–32,44] mais dans notre cas, l'orthodichlorobenzène est évité à cause de sa toxicité pour l'environnement et le greffage est réalisé dans l'acétonitrile. Le greffage se compose de deux étapes comme illustré dans le **Schéma 18**. Dans un premier temps, la paraphénylènediamine (PDA) réagit avec le nitrite d'isopentyle pour former un cation diazonium puis ce dernier est réduit par la surface réductrice du carbone pour former une nouvelle liaison C-C reliant le motif et le support carboné.

Etape 1: Diazotation initiée par la réaction entre le précurseur et le nitrile d'isopentyle



Etape 2: Greffage covalent par la réduction du cation diazonium à la surface du support carboné

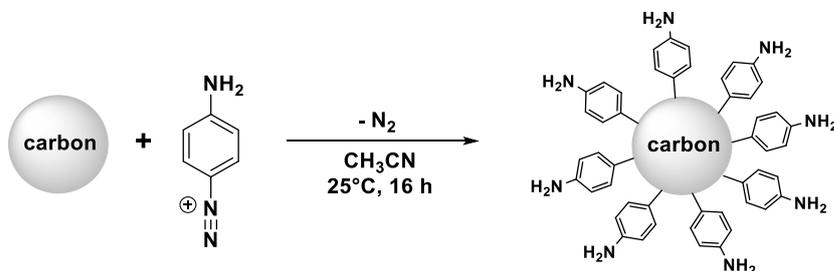


Schéma 18 : Schéma de la transformation, du précurseur au solide basique fonctionnalisé

1.2. Caractérisations

1.2.1. Propriétés physico-chimiques

La fonctionnalisation des trois supports carbonés (Darco, Norit et Vulcan) a été réalisée en deux étapes consécutives comme illustré par le **Schéma 18** afin d'avoir un nombre de sites basiques maximal égal à $4,6 \text{ mmol g}^{-1}$. Comme prévu, tous les solides fonctionnalisés obtenus par cette méthode de greffage possèdent l'élément azote mais en teneurs différentes, dépendant du support carboné de départ comme indiqué dans le **Tableau 19**. Le solide basique dont la teneur en azote est la plus importante est greffé sur le Darco (5,14% massique en azote).

Tableau 19 : Données physico-chimiques des solides basiques carbonés ayant le motif Ph-NH₂ et des supports carbonés

Solide	Teneur en azote ^a (% mass.)	Sites basiques ^b (mmol g ⁻¹)	Taux de greffage (%)	D _p ^c (nm)	S _{BET} ^d (m ² g ⁻¹)	V _p ^e (cm ³ g ⁻¹)
Darco KB-G	0,00	-	/	6,4	1345	1,08
Norit SX2	0,00	-	/	7,9	593	0,52
Vulcan XC72	0,00	-	/	13,2	233	0,32
Darco-0.5PDA	5,14	3,7	80	6,6	609	0,55
Norit-0.5PDA	2,46	1,8	39	8,7	245	0,31
Vulcan-0.5PDA	0,82	0,6	13	14,6	142	0,24

[a] Valeur obtenue à partir des analyses élémentaires; [b] Valeur calculée à partir de la teneur en azote ; [c] Diamètre moyen des pores déterminé par la méthode BJH en utilisant la branche de désorption [d] Surface spécifique calculée par la méthode BET ; [e] Volume poreux total déterminé à P/P₀ = 0,99

A partir de la teneur en azote, le nombre de sites basiques exprimé en mmol g⁻¹ peut être déterminé en supposant que tous les azotes soient sous forme de NH₂. Ainsi, le Darco-0.5PDA dispose du nombre de sites basiques le plus important (proche de $3,7 \text{ mmol g}^{-1}$) suivi par le Norit-0.5PDA et le Vulcan-0.5PDA. Ces observations supposent que le nombre de sites basiques maximal et le taux de greffage dépendent fortement de la surface spécifique du support carboné. En effet, une corrélation linéaire peut être trouvée entre le taux de greffage de chaque solide basique et la surface spécifique du support carboné initial (**Figure 88**).

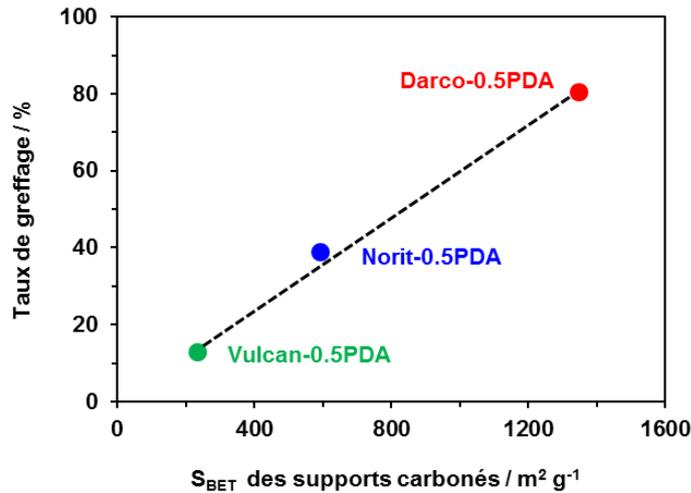


Figure 88 : Corrélation entre le taux de greffage et la surface spécifique du support carboné

D'après le tableau récapitulatif, le charbon actif Darco possède la surface spécifique la plus importante parmi les trois supports et par conséquent le Darco-0.5PDA obtient le taux de greffage le plus élevé par rapport aux autres solides basiques. En conséquence, il apparaît que le taux de greffage d'un solide fonctionnalisé peut être directement proportionnel à la surface spécifique du support carboné avant la saturation de la surface. Cette tendance indique qu'il est préférable de choisir un support dont la surface spécifique est grande pour réaliser la fonctionnalisation dans l'espoir de maximiser le nombre de sites basiques.

La forme des isothermes obtenue par adsorption-désorption d'azote des supports carbonés et des solides fonctionnalisés présente tous un isotherme de type IV (**Figure 89**).

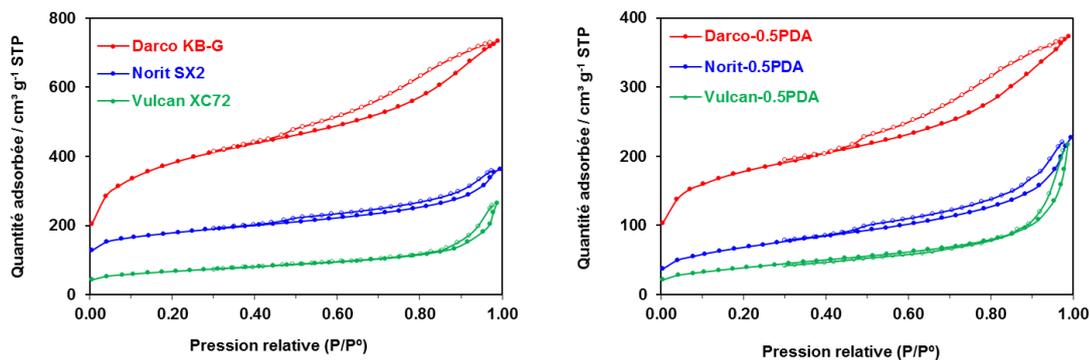


Figure 89 : Isothermes complets des trois supports carbonés et trois solides fonctionnalisés

Néanmoins, les supports carbonés et les solides fonctionnalisés ont des surfaces spécifiques et volumes mésoporeux bien différents. Par exemple, le Darco possède les valeurs les plus élevées pour les deux caractéristiques texturales ($S_{BET} = 1345 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $V_p = 1,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), ce qui

explique en partie sa teneur en azote la plus élevée, comme indiqué dans le **Tableau 19**. En effet, la surface spécifique du Darco-0.5PDA est environ 2,5 fois plus grande que celle du Norit-0,5PDA et plus de 4 fois plus importante que celle du Vulcan-0,5PDA. Indépendamment du support carboné, la fonctionnalisation a conduit à une diminution non seulement de la surface spécifique mais aussi du volume total des pores ; mais aussi une légère augmentation du diamètre moyen des pores (**Figure 90** et **Tableau 19**).

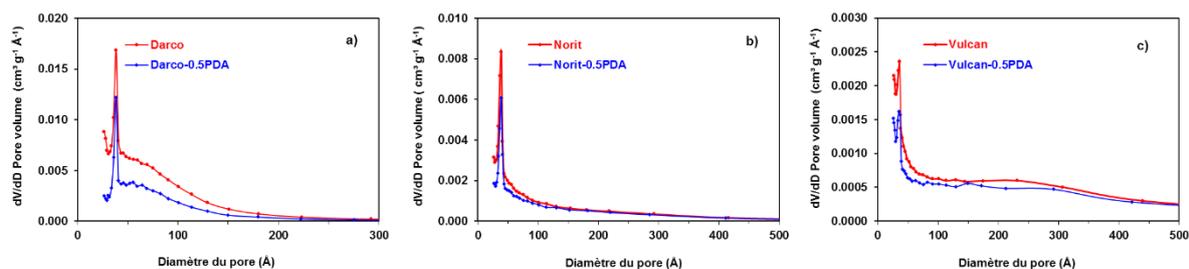


Figure 90 : Distribution du diamètre de pore (a) Darco et Darco-0.5PDA ; (b) Norit et Norit-0.5PDA et (c) Vulcan et Vulcan-0.5PDA

1.2.2. Identifications des bandes caractéristiques par FT-IR

Des analyses FT-IR ont été réalisées afin de confirmer la présence des motifs Ph-NH₂ greffés à la surface des solides fonctionnalisés. Les spectres IR (dans la région comprise entre 1000 et 1700 cm⁻¹) du Darco-0.5PDA et du support carboné Darco montrent une différence significative. A titre de comparaison, des bandes caractéristiques de l'aniline ont également été indiquées sur le spectre du Darco-0.5PDA (**Figure 91**).

Toutefois, un léger décalage vers des valeurs plus élevées, en particulier pour la bande à 1496 cm⁻¹ (vibration d'étirement aromatique C=C), peut être attribué à une modification de l'environnement chimique du cycle aromatique due à son greffage sur le Darco par rapport à l'aniline [122]. L'élongation C-N d'une amine primaire aromatique est généralement observée entre 1350 et 1250 cm⁻¹, sa position étant utilisée pour distinguer les amines saturées des amines aromatiques [126]. La bande à 1267 cm⁻¹ peut donc être attribuée à la vibration d'étirement C-N de l'amine aromatique. De plus, les bandes entre 1616 et 1598 cm⁻¹ dans les spectres IR de l'aniline peuvent être attribuées à la vibration de cisaillement du motif NH₂ de l'amine primaire. Toutefois, pour le Norit-0.5PDA et le Vulcan-0.5PDA, une différence négligeable entre le solide fonctionnalisé et le support a été observée, probablement en raison de leurs faibles

quantités d'espèces greffées, et à la plus grande opacité de ces supports vis-à-vis du rayonnement infra-rouge [127].

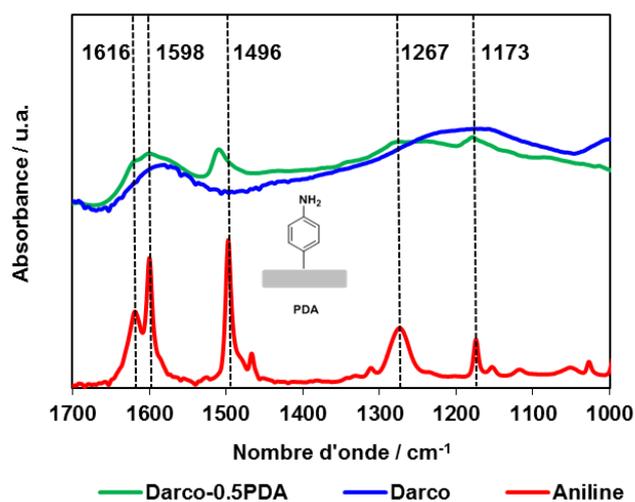


Figure 91 : Spectre FT-IR de l'aniline, du Darco et du Darco-0.5PDA

1.2.3. Morphologie évaluée par MEB

Les images MEB du Darco ont montré que la surface de ce support carboné était hétérogène. Des parties lisses et rugueuses ont pu être observées en surface. La modification chimique de surface par greffage de motifs Ph-NH₂ sur le support ne semble pas changer sa morphologie car la surface du Darco-0.5PDA reste hétérogène (Figure 92).

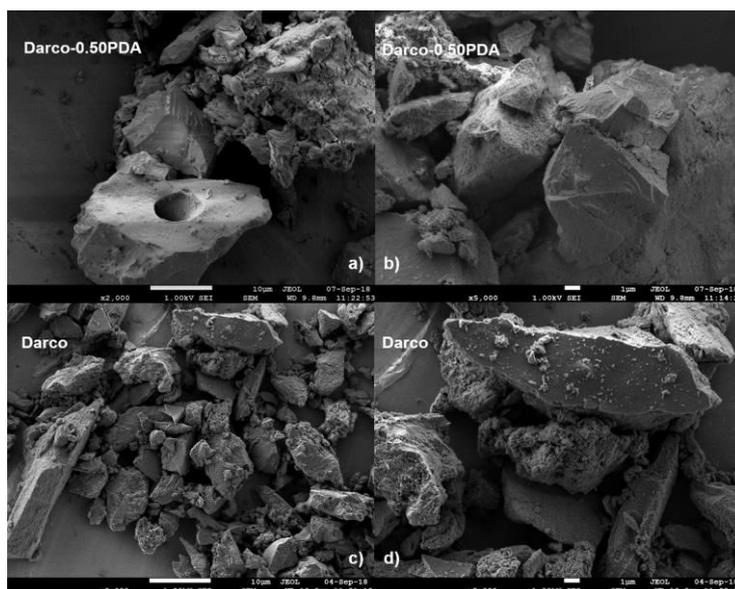


Figure 92 : Images MEB du Darco-0.5PDA (a) image x 2000 ; (b) image x 5000 et du Darco (c) image x 2000 ; (d) image x 5000

La présence d'azote détectée par le détecteur EDS (spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie) a été décelée à la fois sur les parties lisses et rugueuses de la surface de Darco-0.5PDA (**Figure 93**). Ce résultat indique que les motifs greffés sont bien dispersés de manière aléatoire sur toute la surface du support carboné.

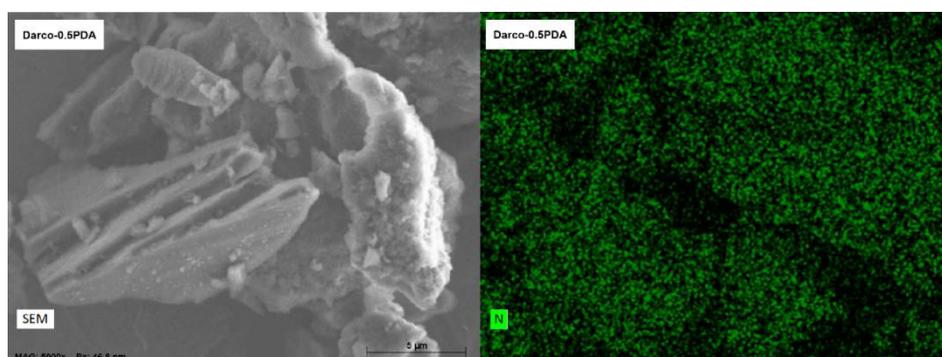


Figure 93 : Images EDS de l'élément azote présent dans le Darco-0.5PDA

1.2.4. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une analyse complémentaire pour mettre en évidence le greffage covalent. D'après le thermogramme du Darco, ce matériau se décompose à 469 et 497 °C respectivement. Ces deux pertes de masse sont également observées dans le thermogramme du Darco-0.5PDA (**Figure 94**). Il faut souligner que le précurseur est absent dans le solide fonctionnalisé car il n'y a pas de perte de masse à 267 °C. En conséquence, le pic de dérivé supplémentaire à 438 °C constaté dans le thermogramme du Darco-0.5PDA ne peut correspondre qu'au départ du motif greffé. De plus, les 22,8% de poids perdus correspondant à 2,45 mmol g⁻¹ de Ph-NH₂; ce qui est concordant avec la teneur en azote déterminée par analyse élémentaire (**Tableau 19**).

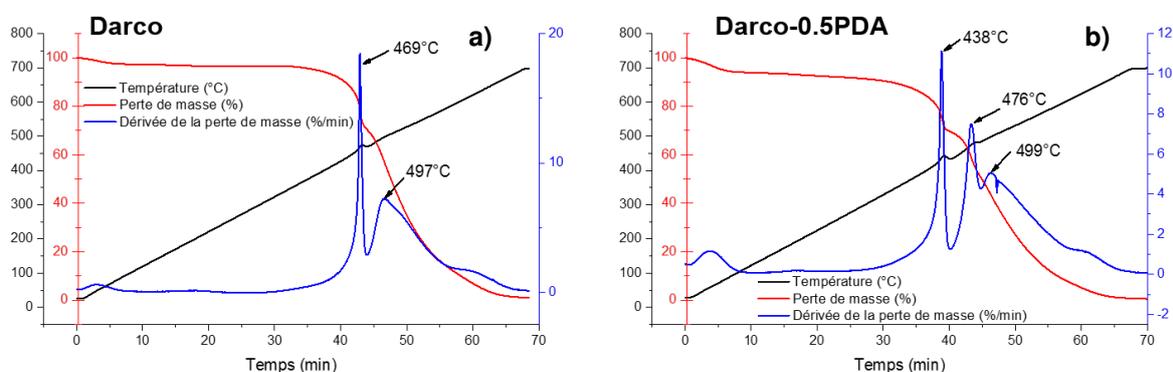


Figure 94 : Thermogramme du Darco (a) et du Darco-0.5PDA (b)

1.2.5 Analyse par XPS

Le précurseur (paraphénylènediamine), le support carboné (Darco) et le solide fonctionnalisé (Darco-0.5PDA) ont été analysés par XPS dans l'objectif de mettre en évidence le greffage covalent. Le spectre XPS global du Darco confirme le résultat de l'analyse élémentaire; ce matériau est essentiellement composé de carbone et d'oxygène et ne dispose pas d'azote ni de soufre. Les concentrations atomiques en carbone et en soufre du Darco s'élèvent respectivement à 89,84% et 9,55%. Étant donné que le précurseur para-phénylènediamine, dont le point d'ébullition est à 267 °C, se vaporise sous ultra-vide lors de l'analyse XPS et il est impossible d'enregistrer son spectre XPS, le pic photoélectronique d'azote observé dans le spectre XPS global du Darco-0.5PDA avec une concentration atomique à 4,98% ne peut correspondre qu'au motif azoté incorporé sur le support par greffage covalent (**Figure 95**).

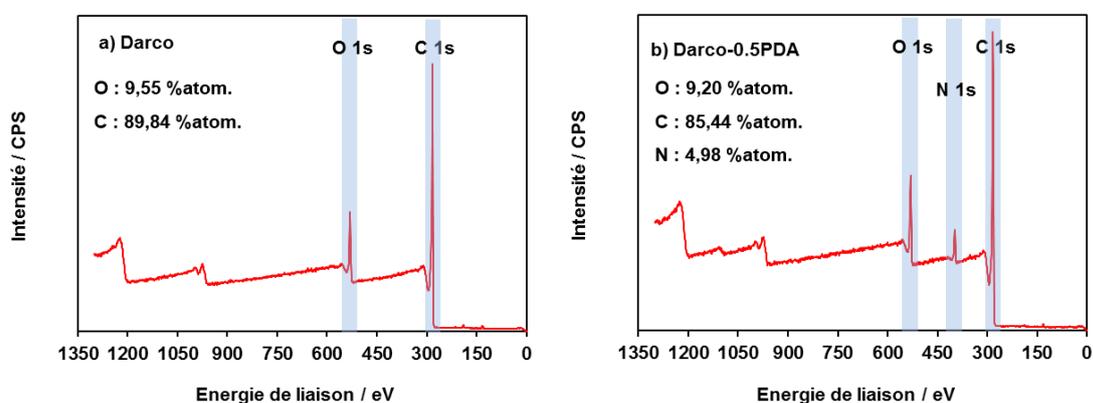


Figure 95 : Spectre XPS global du Darco (a) et du Darco-0.5PDA (b)

Les spectres XPS du niveau C 1s du Darco et du Darco-0.5PDA sont illustrés par la **Figure 96**. L'énergie de liaison et la proportion de chaque fonction carbonée sont présentées dans le **Tableau 20** pour comparer le Darco et le Darco-0.5PDA. Tout d'abord, le support carboné Darco et le solide fonctionnalisé Darco-0.5PDA ont tous montré une forte composante de graphite à environ 284,3 eV [47]. Les autres pics à des énergies de liaison plus élevées (entre 286 et 290 eV) ont été attribués à la présence de composants oxydes de surface [43]. Le pic à 286 eV, relativement intense dans le cas du Darco-0.5PDA, peut être attribué à la présence de la liaison C-N [128]. En plus, la proportion C-OH, C-N / C-C passe de 0,32 à 1,34 après fonctionnalisation. Étant donné que le greffage n'introduit pas de fonction alcool, cette augmentation correspond uniquement à la présence d'azote après greffage et ceci indique clairement que la fonctionnalisation a modifié la surface du carbone.

Tableau 20 : Energie de liaison et proportion de chaque fonction carbonée

Fonction	Darco		Darco-0.5PDA	
	Energie de liaison (eV)	% Aire	Energie de liaison (eV)	% Aire
C=C	284,19	42,26	284,32	15,4
C-C, C-H	284,59	33,58	284,72	29,76
C-OH ou C-N	285,94	10,61	286,22	39,97
C-O-C	286,99	0,74	287,64	6,99
C=O	287,59	3,56	288,88	4,84
O-C=O	288,91	5,04	290,69	4,50
$\pi-\pi^*$	290,89	4,22	292,86	1,54

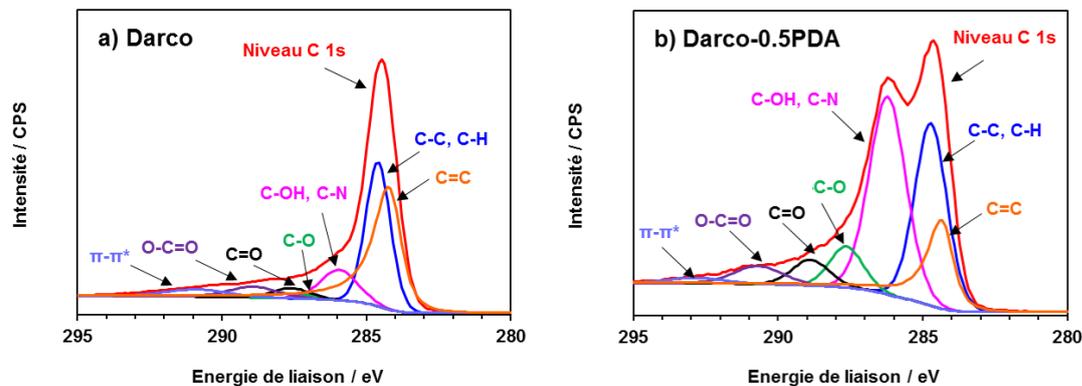


Figure 96 : Spectre XPS du niveau de cœur C 1s du Darco (a) et du Darco-0.5PDA (b)

En utilisant la même méthode de greffage, deux nouveaux solides basiques ont été obtenus en greffant les motifs Ph-NH₂ sur le Norit et le Vulcan. Les solides fonctionnalisés (Norit-0.5PDA et Vulcan-0.5PDA) ont été également analysés par XPS en comparaison avec le Darco-0.5PDA. Les spectres XPS globaux ont confirmé la présence d'azote sur la surface de ces deux solides fonctionnalisés sachant que les deux supports carbonés ne disposent pas d'azote dans leurs compositions initiales avant greffage (**Figure 97**). Les spectres globaux permettent de quantifier la proportion relative N 1s/C 1s et ainsi d'identifier le meilleur support carboné pour réaliser le greffage. En fait, avec un rapport massique précurseur / support carboné identique, le rapport N 1s / C 1s du Darco-0.5PDA (0,058) est le plus important parmi les trois solides fonctionnalisés suivi par celui du Norit-0.5PDA (0,037) et celui du Vulcan-0.5PDA (0,021). Le Darco s'avère le meilleur support pour greffer les motifs Ph-NH₂ car son dérivé greffé possède la plus grande teneur en azote.

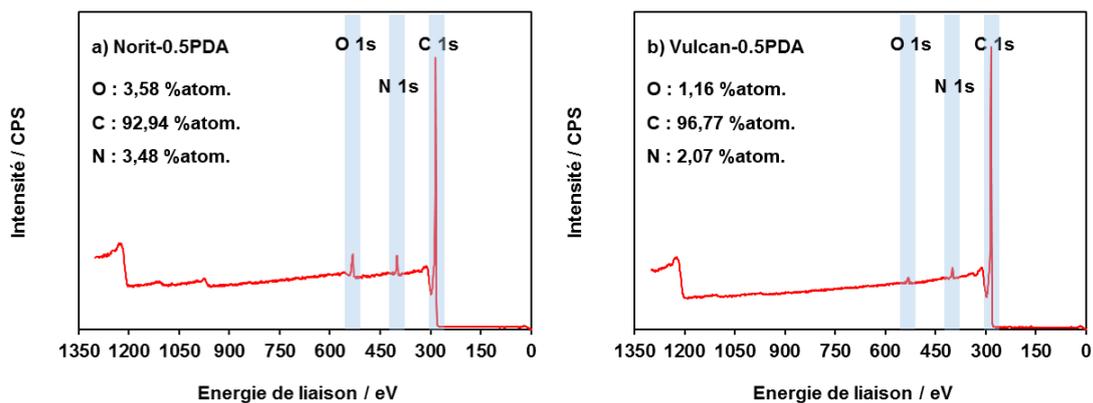


Figure 97 : Spectre XPS global du Norit-0.5PDA (a) et du Vulcan-0.5PDA (b)

Les spectres XPS du niveau N 1s de ces trois solides fonctionnalisés ont tous montré la présence des motifs azotés à 399,9 eV qui pourraient être attribués à la fonction amine primaire (**Figure 98**) [129].

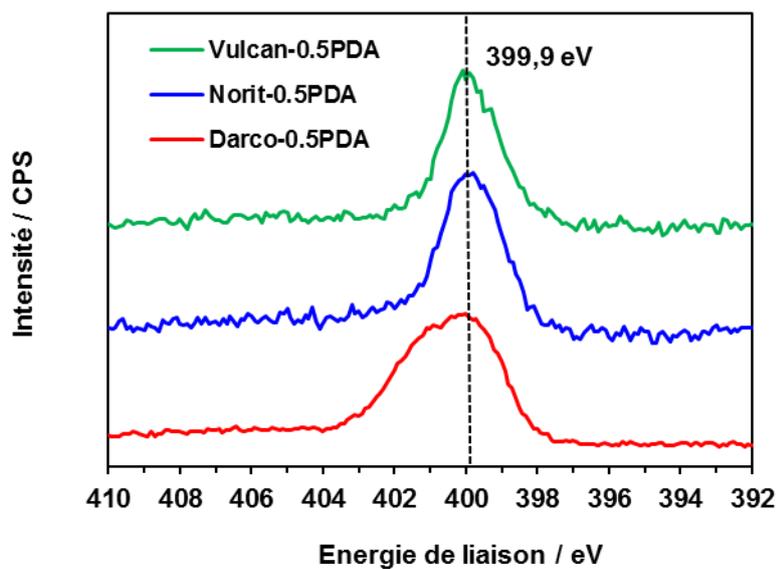


Figure 98 : Spectre XPS du niveau N 1s du Darco-0.5PDA, du Norit-0.5PDA et du Vulcan-0.5PDA

1.3. Applications catalytiques

Les propriétés catalytiques des solides fonctionnalisés par des groupements phénylamine ont été évaluées dans la condensation de Knoevenagel du furfural avec le malononitrile, en donnant le (2-furanylméthylène) malononitrile (FMMN) et l'eau (**Schéma 19**).

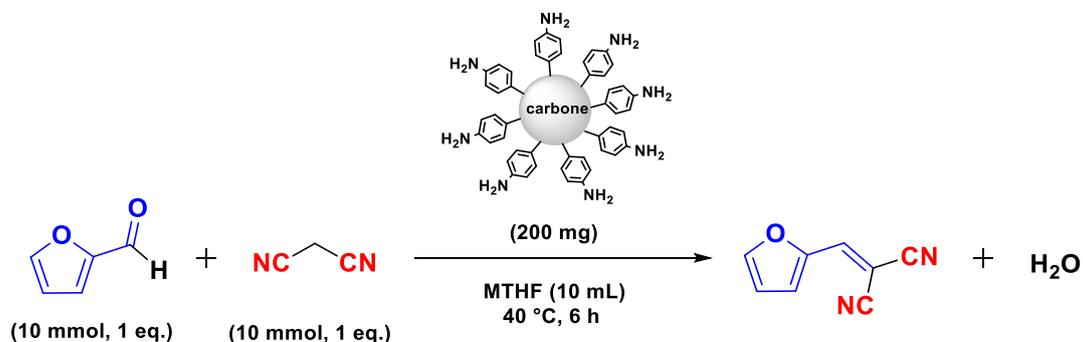


Schéma 19 : Schéma réactionnel de la réaction de Knoevenagel entre le furfural et le malononitrile

La réaction a été réalisée dans des conditions douces (40 °C, P_{atm}) pendant 6 heures en utilisant 200 mg de solide basique. Une étude cinétique a été réalisée pour chaque solide fonctionnalisé. Le rendement en FMMN (le seul produit organique observé dans le mélange réactionnel) déterminé par GC a été tracé en fonction du temps de réaction (**Figure 99**) montrant que chaque solide basique était actif dans cette réaction. Le bilan carbone était précis à 5% près dans tous les tests catalytiques.

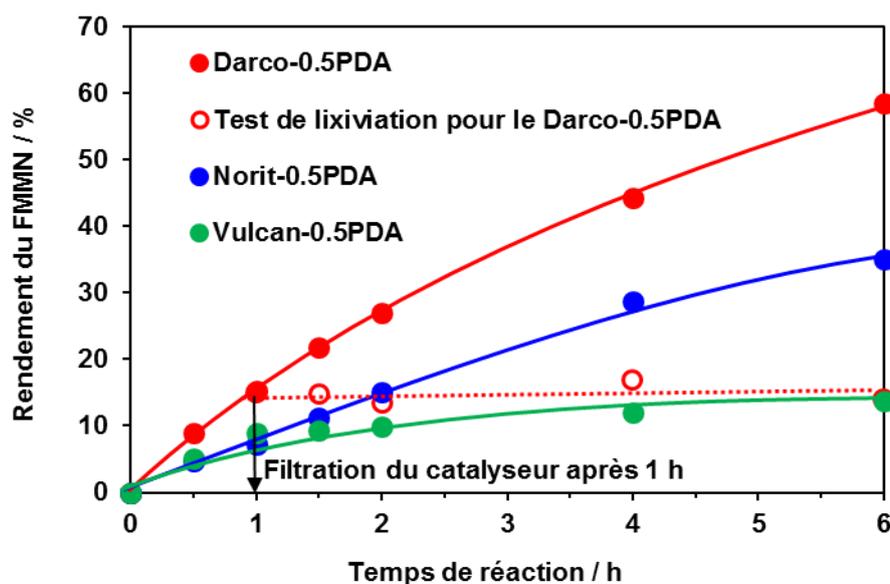


Figure 99 : Profils cinétiques des 3 solides basiques ainsi que le test de lixiviation du Darco-0.5PDA

Apparemment, le Vulcan-0.5PDA a été rapidement désactivé car le rendement en FMMN est resté pratiquement constant (environ 14% mol.) après 2 heures. Au contraire, dans le cas du Darco-0.5PDA et du Norit-0.5PDA, le rendement en FMMN augmente de manière continue avec le temps de réaction. Comme le nombre de sites basiques du Darco-0.5PDA est supérieur à celui du Norit-0.5PDA (**Tableau 19**), le premier présente l'activité la plus élevée. Il est important de noter que le rendement du FMMN double presque si le Norit-0.5PDA est remplacé par le Darco-0.5PDA avec la même quantité du catalyseur (200 mg).

Afin d'évaluer la force de liaison des espèces greffées sur Darco, une expérience sur la lixiviation a été réalisée. Tout d'abord, le Darco-0.5PDA (200 mg) a été ajouté au mélange réactionnel et la composition du mélange réactionnel a été suivie pendant une heure, le rendement du FMMN après 1 h égal à 15% était très proche du rendement déjà obtenu pour le même catalyseur dans les mêmes conditions expérimentales. Après cela, le catalyseur a été éliminé par filtration sous vide, le rendement constant en FMMN pendant le temps de réaction restant a indiqué qu'il n'y avait pas de lixiviation des espèces greffées, comme le montre la **Figure 99** (ligne pointillée rouge). Il a également été vérifié qu'en utilisant 0,45 mmol d'aniline comme catalyseur, 20% mol. de FMMN ont été obtenus après 6 heures. Cela prouve que toute lixiviation d'espèces catalytiques pourrait conduire à un rendement croissant. Il est intéressant de noter que le Darco-0.5PDA fonctionnalisé ne subit pas de lixiviation, inconvénient commun des catalyseurs à base de carbone [125,40,38].

Afin de comprendre davantage le comportement du Darco-0.5PDA lors de la réaction catalytique, une étude sur la recyclabilité du Darco-0.5PDA a été réalisée durant 4 cycles catalytiques consécutifs à 40 °C pendant 6 heures (**Figure 100**).

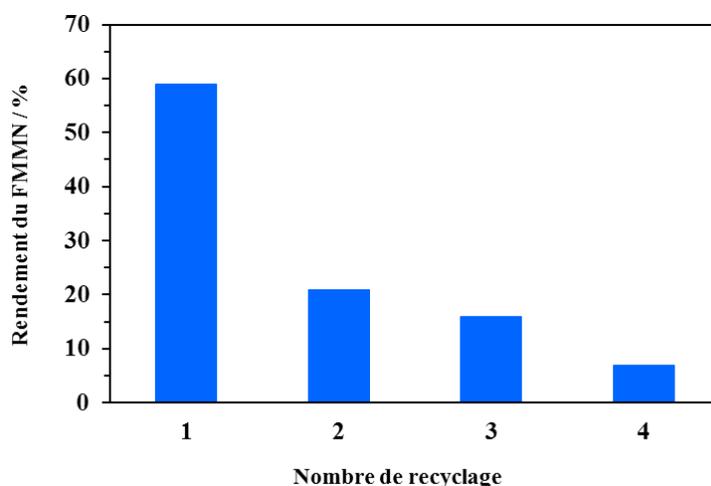


Figure 100 : Etude sur la recyclabilité du Darco-0.5PDA

Après chaque cycle catalytique, le catalyseur est lavé par solvant de synthèse (2-MTHF) et séché à l'étuve avant le prochain cycle. D'après les résultats expérimentaux, une diminution considérable du rendement a été observée entre le premier cycle catalytique et le deuxième cycle. Le rendement en FMMN a chuté de 59% à 21%, soit une perte d'environ 65%. Aussi, à partir du deuxième cycle, le rendement s'est trouvé à moins de 20% jusqu'à ce que l'activité catalytique ait complètement disparu après le quatrième cycle catalytique. Vu que le test de lixiviation a déjà confirmé que les espèces greffées restaient attachées sur le support carboné, l'empoisonnement est la seule hypothèse qui est susceptible d'expliquer la désactivation du catalyseur.

Une étude FT-IR a été réalisée en comparant le Darco, le Darco-0.5PDA non utilisé dans la réaction ainsi que tous les solides usés après recyclage. Les spectres du réactif furfural, du produit FMMN et du motif greffé (aniline) sont normalisés puis superposés sur la même figure (**Figure 101**). D'après cette figure, une augmentation de l'intensité de la bande a été observée respectivement pour les bandes à 1455 cm^{-1} , 1393 cm^{-1} et 1010 cm^{-1} . Ces 3 bandes correspondant aux signatures du cycle furanyl nous incitent à supposer que le cycle furanyle est adsorbé par le solide à base de charbon actif lors de la réaction et empoisonne ainsi le catalyseur. C'est grâce à la bande caractéristique à 1666 cm^{-1} que nous avons pu conclure que le catalyseur s'empoisonne au cours de la réaction par adsorption du produit final FMMN, et non pas le réactif furfural sur les sites actifs en raison de l'absence de cette bande, uniquement présente dans le spectre IR du furfural, dans les spectres des solides usés. Nous pouvons suggérer que les interactions de type liaison hydrogène entre le produit final et la fonction amine primaire du catalyseur sont probablement la cause de cette désactivation (**Figure 102**).

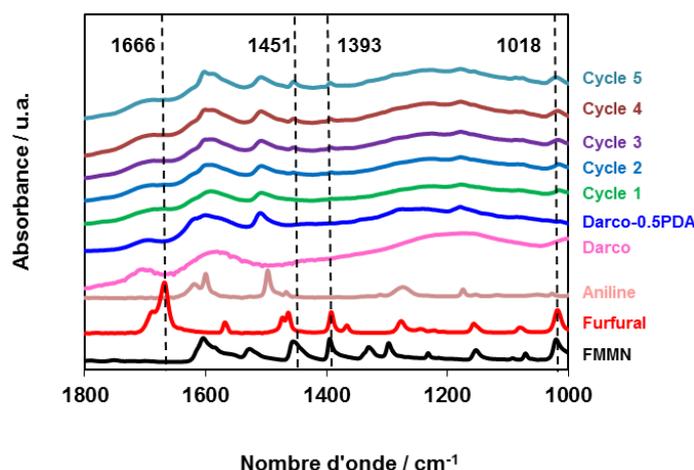


Figure 101 : Analyses FT-IR des solides basiques engagés dans la réaction et des réactifs et produits de la réaction

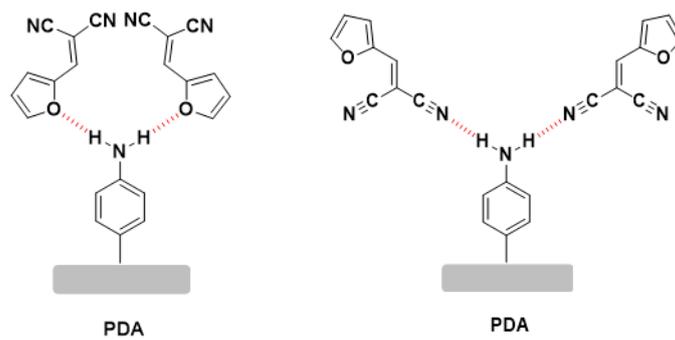


Figure 102 : Désactivation du catalyseur due aux interactions de type liaison hydrogène entre le produit final et la fonction amine primaire

2. Solides basiques greffés avec divers groupements de type amine tertiaire

2.1. Introduction

Dans la section précédente, nous avons expliqué que la désactivation du catalyseur de type amine primaire est due à l'adsorption du FMMN sur les sites actifs par des interactions de type liaison hydrogène. Des précurseurs contenant des motifs de type amine tertiaire ont été recherchés et utilisés dans la fonctionnalisation des matériaux carbonés dans l'espoir d'avoir des motifs catalytiques qui s'empoisonnent moins dans la réaction de Knøevenagel du furfural et qui permettent de limiter des interactions de type liaison hydrogène. Trois précurseurs disponibles sur le marché : 4-(1*H*-imidazol-1-yl)aniline (noté IM), *N,N*-diméthyl-para-phényldiamine (noté DMPPDA) et 4-morpholinoaniline (noté MPLA) ont été utilisés pour réaliser le greffage sur le charbon actif Darco. Les solides fonctionnalisés sont notés respectivement Darco-0.5IM, Darco-0.5DMPPDA et Darco-0.5MPLA (**Figure 103**).

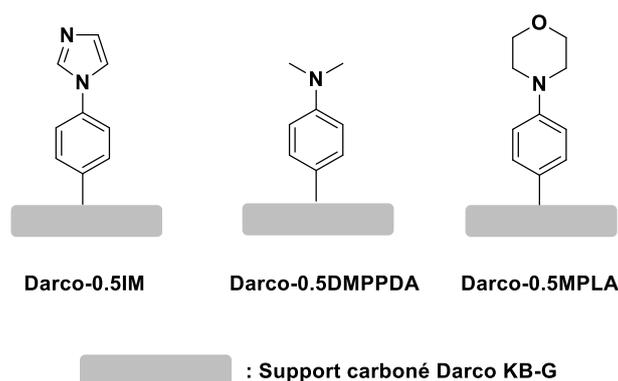


Figure 103 : Structures des solides basiques Darco-0.5IM ; Darco-0.5DMPPDA et Darco-0.5MPLA

2.2 Caractérisations

2.2.1. Propriétés physico-chimiques

0,5 gramme de précurseur aminé par rapport à 1 g de support Darco ont été utilisés pour la fonctionnalisation. Le nombre de sites basiques maximal est égal à 3,14 mmol g⁻¹ pour le motif phénylimodazole (Ph-IM), 2,83 mmol g⁻¹ pour le motif diméthylphényle (Ph-NMe₂) et 3,67 mmol g⁻¹ pour le motif phénylmorpholine (Ph-Mor) respectivement. Le nombre de sites basiques expérimental est calculé à partir de la teneur en azote de chaque solide fonctionnalisé

(Tableau 21). D'après les analyses élémentaires, une augmentation de la teneur en azote a été observée dans tous les solides fonctionnalisés.

Tableau 21 : Données physico-chimiques des solides basiques carbonés ayant des motifs de type amine tertiaire et du support Darco.

Solide	Teneur en azote ^a (% mass.)	Sites basiques ^b (mmol g ⁻¹)	Taux de greffage (%)	D _p ^c (nm)	S _{BET} ^d (m ² g ⁻¹)	V _p ^e (cm ³ g ⁻¹)
Darco KB-G	0	0	/	6,4	1345	1,08
Darco-0.5IM	6,25	2,33	74	3,8	543	0,52
Darco-0.5DMPPDA	3,75	2,51	68	3,6	718	0,65
Darco-0.5MPLA	3,69	2,83	90	3,6	660	0,60

[a] Valeur obtenue à partir des analyses élémentaires; [b] Valeur calculée à partir de la teneur en azote ; [c] Diamètre moyen de pores déterminé par la méthode BJH en utilisant la branche de désorption [d] Surface spécifique calculée par la méthode BET ; [e] Volume poreux total déterminé à P/P₀ = 0,99

Les modifications induites au niveau des propriétés texturales par le greffage sont analysées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote. D'après le tableau récapitulatif, ces 3 nouveaux solides fonctionnalisés possèdent tous de grandes surfaces spécifiques allant de 500 à 700 m² g⁻¹ et des volumes mésoporeux allant de 0,5 à 0,65 cm³ g⁻¹, mais ces valeurs sont moins importantes que celles du Darco. Après fonctionnalisation, les trois solides greffés ont perdu approximativement la moitié de la surface spécifique par rapport à celle du Darco. Même si la teneur en azote est différente vis-à-vis de chaque solide en raison de la différente masse moléculaire des précurseurs, le nombre de sites basiques reste tous proche de 2,5 mmol g⁻¹. D'autre part, ces solides fonctionnalisés disposent d'un volume total des pores et d'un diamètre moyen de pores similaires malgré le fait que la différence entre leurs surfaces spécifiques n'est pas négligeable.

2.2.2. Analyse FT-IR

Une étude IR a été réalisée afin de vérifier si les bandes caractéristiques du motif apparaissent dans les solides fonctionnalisés. Plus particulièrement, le solide Darco-0.5IM présente des bandes caractéristiques nettement comparables avec celles du motif phénylimidazole (**Figure 104**, a). Il est possible d'observer l'élongation C=C à 1503 cm⁻¹, l'élongation de C-N et C=N

respectivement à 1302 et 1246 cm^{-1} sur le spectre IR de manière très claire. De plus, la vibration du noyau aromatique représentée par une bande intense à 1054 cm^{-1} est également visible.

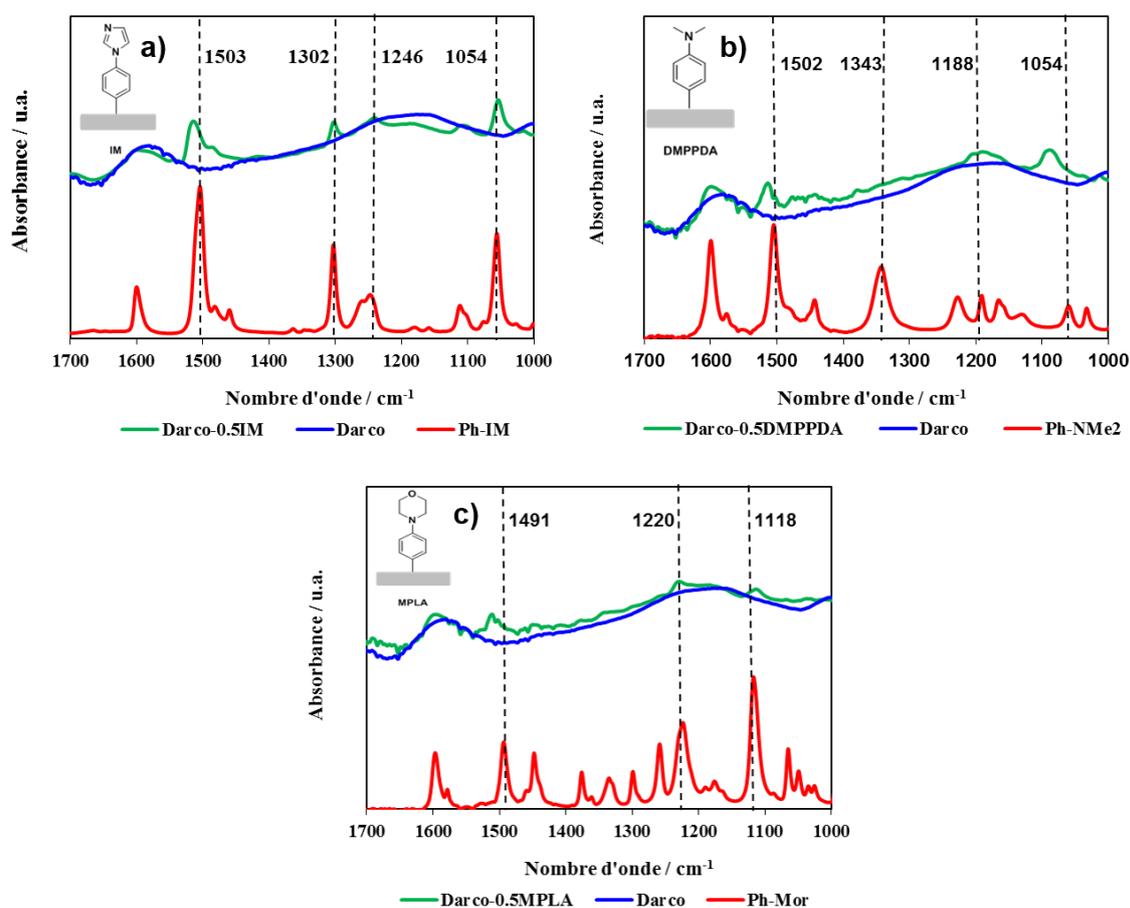


Figure 104 : Spectre FT-IR du Darco-0.5IM (a); du Darco-0.5DMPPSa (b) et du Darco-0.5MPLA (c)

Cependant, pour le Darco-0.5DMPPDA et le Darco-0.5MPLA, les bandes caractéristiques du motif greffé ne sont pas nettement présentes dans le solide fonctionnalisé. Certaines bandes caractéristiques présentes dans le motif aminé sont même absentes dans le solide fonctionnalisé correspondant. Par exemple, la bande à 1343 cm^{-1} est présente dans le motif Ph-NMe₂ alors qu'elle est absente dans le Darco-0.5DMPPDA. De plus, la bande intense à 1118 cm^{-1} dans le motif phénylmorpholine (Ph-Mor) devient très faible dans le solide fonctionnalisé. Il apparaît que la fonctionnalisation n'est pas aussi efficace pour chaque précurseur par la même méthode de greffage et que la nature du motif à greffer a une influence déterminante sur l'efficacité du greffage. Il serait intéressant d'approfondir cet aspect et d'identifier des motifs qui permettent une fonctionnalisation efficace par greffage covalent.

2.2.3. Analyse du Darco-0.5IM par XPS

Dans la section précédente, les spectres IR montrent que seul le Darco-0.5IM présente des bandes caractéristiques comparables au motif greffé alors que le Darco-0.5DMPPDA et le Darco-0.5MPLA ne possèdent pas toutes les bandes caractéristiques observées dans leurs motifs aminés correspondant. De ce fait, le Darco-0.5IM a été choisi comme solide de référence pour une analyse par spectroscopie photoélectronique X dans le but de mettre en évidence le greffage covalent. Dans un premier temps, le spectre XPS global du Darco-0.5IM a été comparé avec celui du Darco (**Figure 105**). Comme décrit dans le chapitre précédent, le Darco ne possède pas d'azote dans sa composition alors qu'un nouveau pic photoélectronique à environ 400 eV est observé dans le spectre du solide fonctionnalisé Darco-0.5IM avec une concentration atomique à 4,98%. La présence d'azote a été bien confirmée par le spectre XPS global du Darco-0.5IM.

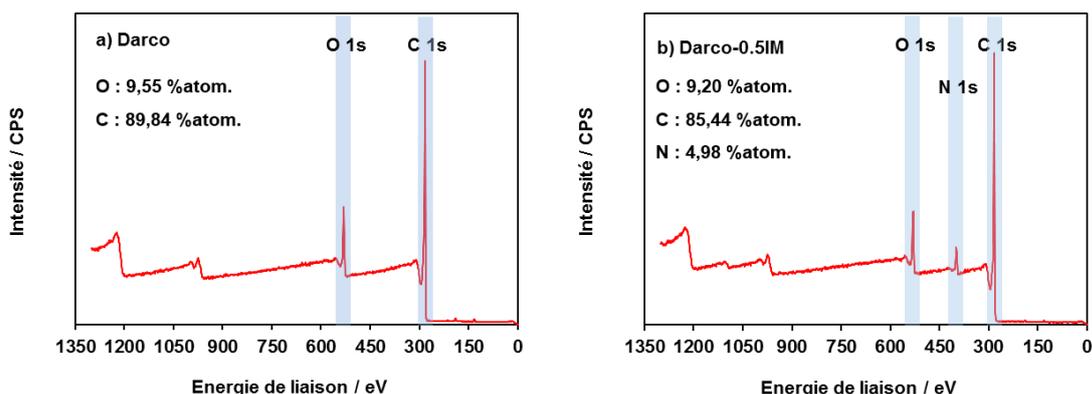


Figure 105 : Spectre XPS complet du Darco (a) et du Darco-0.5IM (b)

Néanmoins, la présence d'azote dans le solide fonctionnalisé n'est pas suffisante pour confirmer le greffage covalent cette fois. En effet, contrairement à la paraphénylènediamine, la (1*H*-imidazol-1-yl)aniline ne se vaporise pas sous ultraviolette et le pic photoélectronique d'azote dans le spectre XPS global du Darco-0.5IM peut correspondre aussi bien au précurseur aminé qu'au motif greffé. Afin d'enlever l'ambiguïté, nous nous sommes particulièrement intéressés au spectre XPS du niveau N 1s du précurseur et celui du Darco-0.5IM (**Figure 106**).

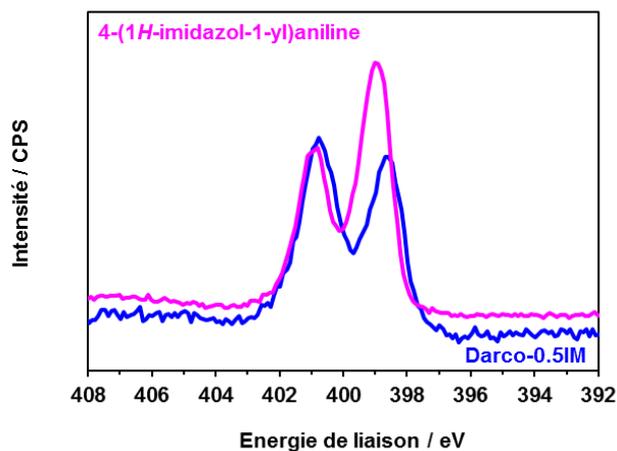


Figure 106 : Spectre XPS du Darco-0.5IM et de son précurseur du niveau de cœur N 1s

D'après le spectre, le Darco-0.5IM possède deux pics photoélectroniques d'azote à intensité quasi égale. Le pic photoélectronique présent dans le spectre du niveau N 1s du précurseur à 398,9 eV perd son intensité relative et se déplace vers une énergie de liaison plus basse alors que le pic photoélectronique à 400,9 eV reste intact après greffage. Afin de comprendre la différence des spectres du niveau N 1s avant et après greffage, une simulation des énergies des électrons de cœur du niveau N 1s a été réalisée pour le précurseur (1*H*-imidazol-1-yl)aniline à l'aide de la DFT (théorie de la densité fonctionnelle) *via* le paquet de calcul VASP (**Figure 107**).

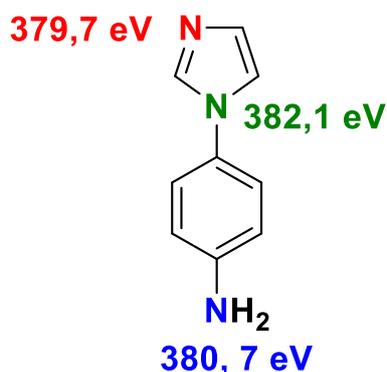


Figure 107 : Simulation des énergies des électrons de cœur du niveau N 1s

D'après la simulation, une différence est constatée entre les valeurs expérimentales et celles simulées par la DFT mais l'ordre de niveau d'énergie est bien respecté. Selon ces valeurs simulées, l'azote qui relie le phényle et l'hétérocycle possède la plus haute énergie de liaison à 382,1 eV tandis que l'énergie de liaison d'un autre azote dans l'hétérocycle (379,7 eV) et celle de la fonction amine primaire -NH_2 (380,7 eV) sont très proches. Il est possible que ces pics

photoélectroniques soient chevauchés en un seul pic. En tenant compte du résultat donné par la DFT, il est possible de suggérer que le pic photoélectronique à 398,9 eV dans le spectre XPS du niveau N 1s de la (1*H*-imidazol-1-yl)aniline est en fait composé de 2 pics photoélectroniques de nature différente. Lors de la fonctionnalisation, la fonction amine primaire –NH₂ a été transformée en cation diazonium en réagissant avec le nitrite d’isopentyle dans un premier temps puis réduite en N₂ par la surface réductrice du carbone. La disparition de la fonction amine primaire après greffage correspond en fait à la diminution de l’intensité et au déplacement vers une énergie de liaison plus basse du pic photoélectronique à 398,9 eV. Ces résultats montrent que le greffage covalent a eu lieu entre la surface du carbone et le motif à greffer sans ambiguïté.

Le spectre XPS du niveau C 1s du Darco-0.5IM a été comparé avec celui du Darco (**Figure 108**). L’énergie de liaison et la proportion de chaque fonction carbonée sont présentées dans le **Tableau 22**.

Tableau 22 : L'énergie de liaison et la proportion de chaque fonction carbonée

Fonction	Darco		Darco-0.5IM	
	Energie de liaison (eV)	% Aire	Energie de liaison (eV)	% Aire
C=C	284,19	42,26	284,21	35,52
C-C, C-H	284,59	33,58	284,61	38,22
C-OH ou C-N	285,94	10,61	285,68	12,40
C-O-C	286,99	0,74	286,51	4,72
C=O	287,59	3,56	287,65	2,97
O-C=O	288,91	5,04	289,00	2,62
π - π^*	290,89	4,22	290,91	3,55

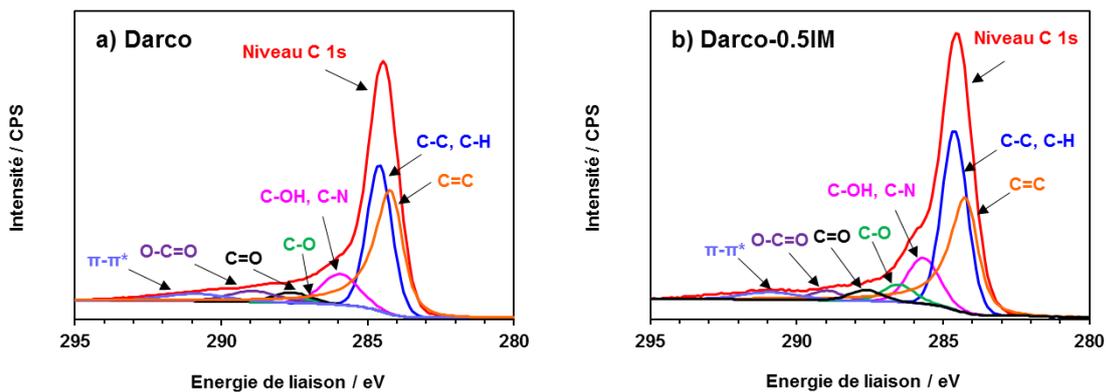


Figure 108 : Spectre XPS du niveau C 1s du Darco (a) et du Darco-0.5IM (b)

Le support carboné Darco et le solide fonctionnalisé Darco-0.5IM ont tous montré une forte composante de graphite à environ 284,3 eV [47]. Les autres pics à des énergies de liaison plus élevées (entre 286 et 290 eV) ont été attribués à la présence de composants oxydes de surface [43]. La proportion C=C/C-C a diminué après greffage et la valeur passe de 1,26 pour le Darco à 0,93 pour le Darco-0.5IM. Ce qui signifie que le greffage covalent réduit les insaturations du support carboné en formant de nouvelles liaisons covalente C-C entre la surface du carbone et le motif phénylimidazole. Quant à la proportion C-N/C-C, les valeurs restent relativement similaires et elles sont toutes proches de 0,32 avant et après greffage.

2.3. Tests catalytiques

Les activités catalytiques de nos solides basiques fonctionnalisés par des groupements de type amine tertiaire ont été évaluées dans la réaction de Knoevenagel du furfural avec le malononitrile à 40 °C pendant 6 heures en condition iso-molaire avec le même nombre de sites basiques (450 μmol) mais de forces basiques différentes. Les activités catalytiques obtenues en présence de catalyseurs homogènes correspondant ont été comparés avec celles obtenues en catalyse hétérogène (**Figure 109**). Les résultats expérimentaux montrent que la force basique est déterminante dans l'activité du catalyseur. Le rendement en FMMN peut être directement corrélé avec la valeur de pKa simulée dans le DMSO par le logiciel COSMOTermX. Il faut également souligner que nos catalyseurs hétérogènes sont aussi efficaces que les catalyseurs homogènes correspondant.

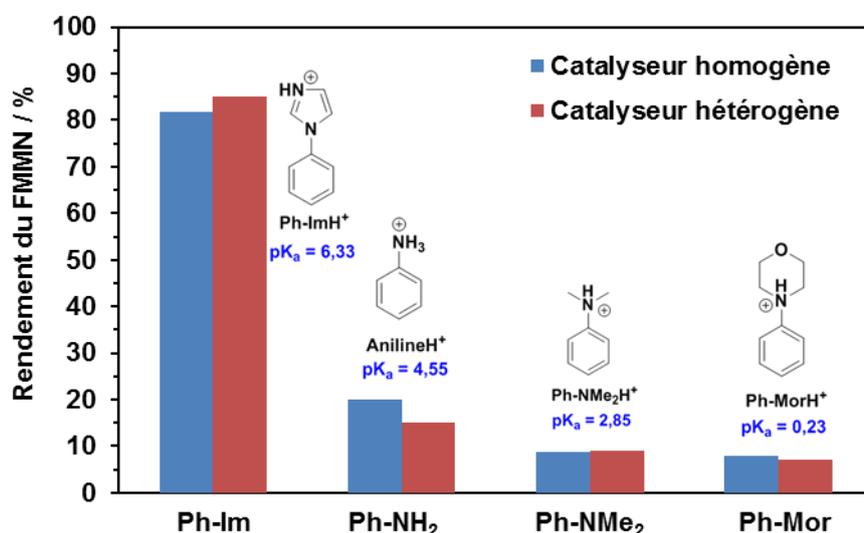


Figure 109 : Activité catalytiques des solides fonctionnalisés comparée à celles obtenues avec les catalyseurs homogènes correspondants. Les valeurs de pKa sont simulées dans le DMSO.

Environ 85% de rendement en FMMN a été obtenue en présence du Darco-0.5IM en raison de la force basique la plus importante du motif 1-phénylimidazole alors que les autres catalyseurs solides ont donné des rendements faibles (moins de 20 %). Une étude cinétique a été réalisée pour le Darco-0.5IM avec différents pourcentages massiques de catalyseur allant de 10 % à 30% (**Figure 110**).

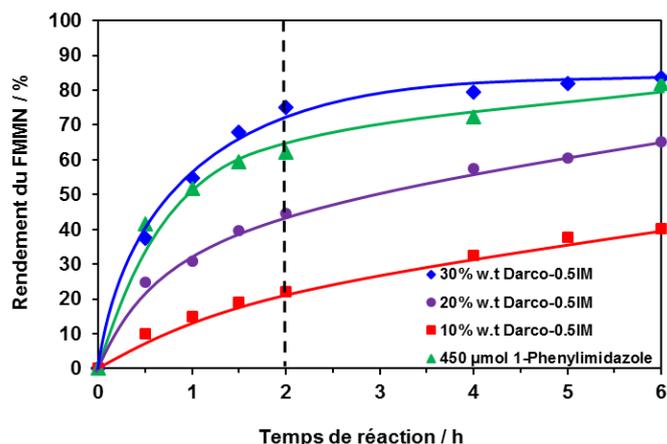


Figure 110 : Etude cinétique de la réaction de Knövenagel catalysée par différents pourcentages massiques du Darco-0.5IM

D'après la **Figure 110**, le rendement en FMMN dépend de la quantité du catalyseur utilisée dans la réaction. En effet, 30% de pourcentage massique de Darco-0.5IM (200 mg, environ 450 μmol) a permis d'obtenir le meilleur rendement en FMMN (plus de 80%) après 6 heures de réaction, alors qu'une masse du catalyseur moins importante était défavorable à la formation du FMMN. En outre, les études cinétiques montrent que le Darco-0.5IM a catalysé la réaction de manière plus efficace que le 1-phénylimidazole (catalyseur homogène) pendant les 2 premières heures même si l'écart de l'activité se rétrécissait au cours du temps et que le rendement final en FMMN obtenu en présence du Darco-0.5IM est très proche de celui obtenu en catalyse homogène.

La recyclabilité du Darco-0.5IM a été évaluée en faisant 5 cycles catalytiques consécutifs sans régénération. Une perte de rendement a été observée même si elle est beaucoup plus limitée par rapport au cas du Darco-0.5PDA. Cette amélioration de la recyclabilité peut s'expliquer par le fait que le motif de type amine tertiaire limite les interactions de type liaison hydrogène entre le FMMN et le catalyseur (**Figure 111**). Néanmoins, le rendement en FMMN passe de 84% à 50% après 5 cycles catalytiques, soit une perte d'activité catalytique d'environ 43%.

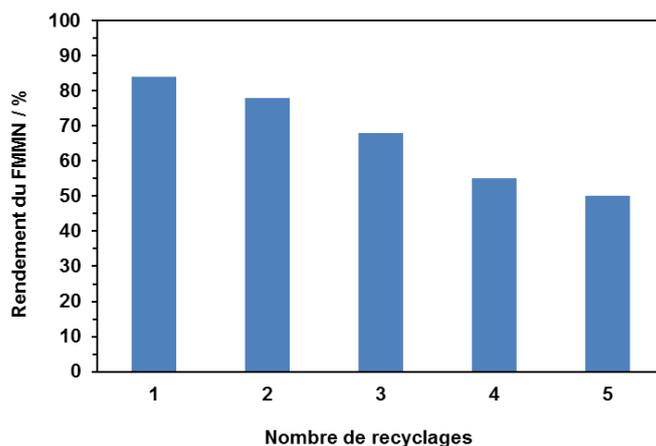


Figure 111 : Evolution du rendement en FMMN du Darco-0.5IM durant les 5 cycles catalytiques

Une étude de lixiviation a été réalisée avec pour objectif de comprendre la désactivation du Darco-0.5IM (Figure 112). Comme mentionné dans la section précédente, le catalyseur solide a été mis en contact avec les réactifs pendant 30 minutes puis éliminé à l'aide d'une filtration sous vide). Le filtrat se poursuivait l'agitation en l'absence du catalyseur à 40 °C.

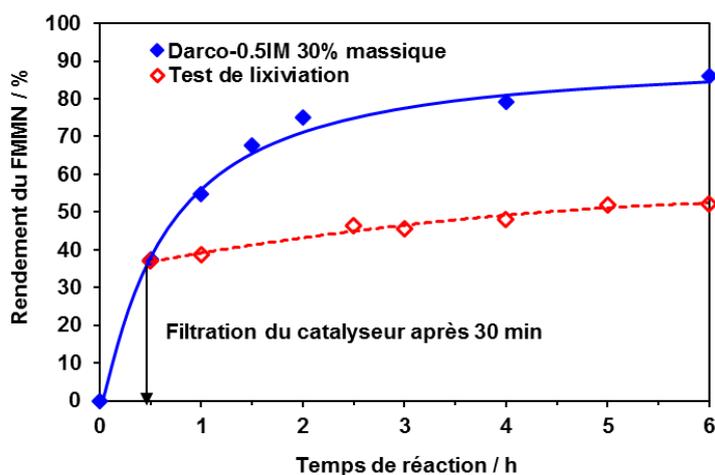


Figure 112 : Test de lixiviation sur le solide Darco-0.5IM

Il est observé qu'une partie de motifs catalytiques s'est lixiviée dans le milieu réactionnel puisque le rendement en FMMN a légèrement augmenté en l'absence du catalyseur. Cependant, le rendement en FMMN obtenu en l'absence du catalyseur est limité à 50%, largement en-dessous du rendement obtenu en présence du catalyseur (85%).

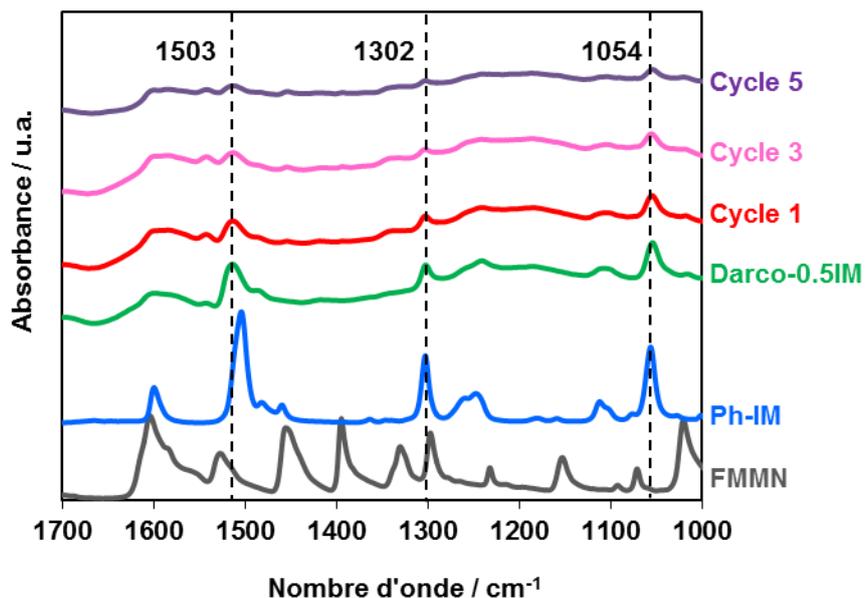


Figure 113 : Analyse IR du Darco-0.5IM et des catalyseurs usés dans le cycle catalytique

Les spectres du produit final (FMMN), du motif à greffer (1-phénylimidazole), du solide fonctionnalisé (Darco-0.5IM) et des solides usés dans les cycles catalytiques sont normalisés puis superposés sur la même figure. D'après la **Figure 113**, la lixiviation des motifs greffés lors de la réaction en phase liquide est confirmée par l'analyse IR. En effet, les intensités relatives des bandes caractéristiques à 1503, 1302 et 1054 cm^{-1} deviennent de moins en moins importantes dans les spectres des solides usés et successivement recyclés (cycle 1,3 et 5). Etant donné que ces trois bandes caractéristiques sont toutes présentes dans le spectre du motif 1-phénylimidazole, la diminution des intensités signifie que la quantité du motif 1-phénylimidazole devient de moins en moins importante au cours du recyclage. Ceci confirme bien le test de lixiviation puisque de moins en moins de motif reste encore attaché au support carboné. En revanche, contrairement au Darco-0.5PDA qui a subi une désactivation liée à l'empoisonnement du catalyseur par adsorption du FMMN sur les sites actifs, les bandes caractéristiques du produit FMMN sont absentes dans les spectres des solides usés.

Il est possible de conclure qu'un motif de type amine tertiaire peut limiter des interactions de type liaison hydrogène entre le catalyseur et le FMMN. Néanmoins, malgré le fait que le Darco-0.5IM est aussi efficace que le catalyseur homogène correspondant en donnant un rendement final en FMMN similaire en condition iso-molaire, un léger phénomène de lixiviation a été observé pour le Darco-0.5IM.

Chapitre 5 : Conclusions générales

Les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse ont porté sur la fonctionnalisation des matériaux carbonés, notamment des charbons actifs à grande surface à travers la chimie du diazonium pour former des catalyseurs acido-basiques. Diverses techniques de caractérisation ont été employées pour prouver la formation d'une nouvelle liaison covalente reliant la surface du carbone et le motif catalytique. L'analyse élémentaire est utilisée pour déterminer le nombre de sites catalytiques et ainsi déduire le taux de greffage. L'adsorption-désorption d'azote permet d'évaluer les propriétés texturales des supports carbonés et des solides fonctionnalisés. Plus particulièrement, la spectrométrie photoélectronique X (XPS) permet d'examiner la composition de la surface du solide fonctionnalisé et de contrôler l'efficacité de la réduction du cation diazonium par la surface du carbone. L'analyse thermogravimétrique permet quant à elle d'éliminer toute ambiguïté liée à l'adsorption du précurseur à greffer dans les pores du charbon actif. La morphologie et la propriété structurale des solides fonctionnalisés ont été étudiées respectivement par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie Raman. Les résultats montrent que le greffage via la chimie du diazonium n'impacte pas la morphologie et la propriété structurale du support carboné.

Une série de solides acides ayant le motif phénylsulfonique ($\text{Ph-SO}_3\text{H}$) a été synthétisée en faisant réagir l'acide sulfanilique et le nitrite de sodium en milieu aqueux acide en conditions douces (température ambiante, pression atmosphérique). Cette procédure de fonctionnalisation permet de nous affranchir des réactifs corrosifs et toxiques tels que l'acide sulfurique, l'oléum et l'acide chlorosulfonique (HSO_3Cl) et des procédés nécessitant des énergies importantes tels que la carbonisation hydrothermale (HTC). Les propriétés catalytiques de ces solides acides ont été évaluées dans l'acétalisation du dodécanal par l'éthylène glycol en milieu bi-phasique via la technologie PIC (*Pickering Interfacial Catalysis*). Le solide acide possède une propriété amphiphile et permet de jouer à la fois le rôle d'un catalyseur et d'un émulsifiant. Le solide de référence Darco-0.50ASFL a permis de catalyser l'acétalisation du dodécanal de manière efficace avec plus de 80% de conversion du réactif en 2 heures et 96% de sélectivité en produit cible. La recyclabilité du Darco-0.50ASFL a été étudiée et les résultats montrent que ce solide a permis de catalyser 5 cycles consécutives sans régénération du catalyseur et sans lixiviation significative.

Une série de solides basiques ayant le motif phénylamine (Ph-NH_2) a été synthétisée en faisant réagir la paraphénylènediamine avec le nitrite d'isopentyle en milieu organique due à la non solubilité du précurseur dans l'eau. Cette procédure a permis de fonctionnaliser le support carboné Darco avec un taux de greffage proche de 80%. En évaluant les propriétés catalytiques

de ces solides dans la réaction de Knœvenagel du furfural par le malononitrile, pour une première fois, les solides basiques synthétisés par la chimie du diazonium ont été employés pour une application en catalyse. Malgré le fait que ces solides basiques sont tous actifs dans la réaction modèle, avec des rendements en produit cible allant de 40% à 60%, ils sont désactivés lors des recyclages consécutifs. Des tests de lixiviation complémentaires et les analyses IR ont prouvé que la désactivation du catalyseur est due à l'adsorption du produit de la réaction (FMMN) sur les sites basiques par liaisons hydrogènes au lieu d'une lixiviation du motif catalytique.

Afin de remédier aux inconvénients de la fonction amine primaire, une autre stratégie de fonctionnalisation a été proposée en vue de greffer des motifs de type amine tertiaire. Dans l'étude préliminaire, seul le solide Darco-0.5IM ayant un motif phénylimidazole possède des bandes caractéristiques comparables à celles de son motif correspondant. Notre attention s'est portée principalement sur le solide Darco-0.5IM. Les valeurs des énergies de liaisons issues du spectre XPS expérimental ont été comparées avec celles simulées par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour mettre en évidence le greffage covalent. Le Darco-0.5IM s'avère aussi actif que le catalyseur homogène correspondant (1-phénylimidazole) dans la réaction de Knœvenagel en donnant environ 80% de rendement en produit final (FMMN) après 6 heures de réaction. Néanmoins, il souffre d'une légère lixiviation des motifs greffés.

Enfin, des études complémentaires devraient être menées en dehors de ce programme de thèse pour approfondir les connaissances sur le greffage covalent par la chimie du diazonium et de savoir quels types de précurseurs permettent une fonctionnalisation efficace.

Bibliographie

- [1] H. Marsh, F. Rodríguez Reinoso, Activated Carbon, 1st Edition, Elsevier Science, 2006.
- [2] R. Poisson, L'actualité chimique 396 (2015) 63–64.
- [3] I. Velo-Gala, J.J. López-Peñalver, M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla, Carbon 67 (2014) 236–249.
- [4] N. Probst, F. Fabry, E. Grivei, T. Gruenberger, L'actualité chimique 295–296 (2006) 28–32.
- [5] R. Poisson, L'actualité chimique 395 (2015) 63–64.
- [6] H.-A. Wilhelm, J. L'Heureux, L'actualité chimique 295–296 (2006) 19–22.
- [7] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162–163.
- [8] Ressources pédagogiques de l'université du Mans, Structure du fullerène C60, [Http://Ressources.Univ-Lemans.Fr/AccesLibre/UM/Pedago/Physique/02/Cristallo/Fullerene.Html](http://Ressources.Univ-Lemans.Fr/AccesLibre/UM/Pedago/Physique/02/Cristallo/Fullerene.Html) (n.d.).
- [9] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, Nature 347 (1990) 354–358.
- [10] F. Diederich, C. Thilgen, Science 271 (1996) 317–324.
- [11] D. Sigwalt, Conception, Synthèse et Étude de Dérivés de C60 Fonctionnalisés : Applications Biologiques et Développement Méthodologique, Université de Strasbourg, 2013.
- [12] S. Iijima, Physica B: Condensed Matter 323 (2002) 1–5.
- [13] H. Qian, E.S. Greenhalgh, M.S.P. Shaffer, A. Bismarck, J. Mater. Chem. 20 (2010) 4751–4762.
- [14] M. Ricaud, D. Lafon, F. Roos, INRS-Hygiène et sécurité du travail 210 (2008) 43–57.
- [15] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Carbon 44 (2006) 1624–1652.
- [16] S. Iijima, T. Ichihashi, Nature 363 (1993) 603–605.
- [17] C.-H. Kiang, W.A. Goddard, R. Beyers, D.S. Bethune, Carbon 33 (1995) 903–914.
- [18] A. Onda, T. Ochi, K. Yanagisawa, Green Chem. 10 (2008) 1033–1037.
- [19] W. Yantasee, Y. Lin, K.L. Alford, B.J. Busche, G.E. Fryxell, M.H. Engelhard, Separation Science and Technology 39 (2004) 3263–3279.
- [20] J.R. Kastner, J. Miller, D.P. Geller, J. Locklin, L.H. Keith, T. Johnson, Catalysis Today 190 (2012) 122–132.
- [21] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, Fuel 100 (2012) 128–138.
- [22] H. Yu, Y. Jin, Z. Li, F. Peng, H. Wang, Journal of Solid State Chemistry 181 (2008) 432–438.
- [23] M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J.N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, Nature 438 (2005) 178.
- [24] Y. Zhang, A.A. Tamijani, M.E. Taylor, B. Zhi, C.L. Haynes, S.E. Mason, R.J. Hamers, J. Am. Chem. Soc. (2019) jacs.9b02369.
- [25] F. Rodríguez-reinosa, Carbon 36 (1998) 159–175.
- [26] J.L. Bahr, J. Yang, D.V. Kosynkin, M.J. Bronikowski, R.E. Smalley, J.M. Tour, J. Am. Chem. Soc. 123 (2001) 6536–6542.
- [27] S. Baranton, D. Bélanger, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 24401–24410.
- [28] M.E. Lipińska, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, J.A.N.F. Gomes, C. Freire, J.L. Figueiredo, Carbon 50 (2012) 3280–3294.
- [29] M. Gomberg, W.E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc. 46 (1924) 2339–2343.
- [30] N. Karousis, H. Ali-Boucetta, K. Kostarelos, N. Tagmatarchis, Materials Science and Engineering: B 152 (2008) 8–11.

- [31] L. Kong, J. Wang, X. Fu, Y. Zhong, F. Meng, T. Luo, J. Liu, *Carbon* 48 (2010) 1262–1270.
- [32] Z. Guo, F. Du, D. Ren, Y. Chen, J. Zheng, Z. Liu, J. Tian, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3021–3030.
- [33] C.A. Dyke, J.M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 1156–1157.
- [34] R. Liu, X. Wang, X. Zhao, P. Feng, *Carbon* 46 (2008) 1664–1669.
- [35] X.-Y. Liu, M. Huang, H.-L. Ma, Z.-Q. Zhang, J.-M. Gao, Y.-L. Zhu, X.-J. Han, X.-Y. Guo, *Molecules* 15 (2010) 7188–7196.
- [36] X. Wang, R. Liu, M.M. Waje, Z. Chen, Y. Yan, K.N. Bozhilov, P. Feng, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2395–2397.
- [37] J. Ji, G. Zhang, H. Chen, S. Wang, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Chemical Science* 2 (2011) 484–487.
- [38] K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte, R. Murnieks, *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177 (2015) 553–558.
- [39] M. Weissmann, S. Baranton, J.-M. Clacens, C. Coutanceau, *Carbon* 48 (2010) 2755–2764.
- [40] D.R. Stellwagen, F. van der Klis, D.S. van Es, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *ChemSusChem* 6 (2013) 1668–1672.
- [41] N. Kornblum, G.D. Cooper, J.E. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* 72 (1950) 3013–3021.
- [42] B.D. Assresahegn, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* 92 (2015) 362–381.
- [43] M. Toupin, D. Bélanger, *Langmuir* 24 (2008) 1910–1917.
- [44] J.L. Bahr, J.M. Tour, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3823–3824.
- [45] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson, C. Vautrin-Ul, *Chem. Mater.* 17 (2005) 491–501.
- [46] P. Doppelt, G. Hallais, J. Pinson, F. Podvorica, S. Verneyre, *Chem. Mater.* 19 (2007) 4570–4575.
- [47] M. Toupin, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394–5401.
- [48] P. Abiman, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, *J. Phys. Org. Chem.* 21 (2008) 433–439.
- [49] G.L.C. Paulus, Q.H. Wang, M.S. Strano, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 160–170.
- [50] Directive (CE) 2009/28 du Parlement européen et du Conseil du 23 avril 2009, (2009).
- [51] C.E. Wyman, *Appl Biochem Biotechnol* 45 (1994) 897–915.
- [52] I. Delidovich, K. Leonhard, R. Palkovits, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 2803–2830.
- [53] Y. Nishiyama, P. Langan, H. Chanzy, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 9074–9082.
- [54] Y. Nishiyama, J. Sugiyama, H. Chanzy, P. Langan, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 14300–14306.
- [55] H. Pereira, in: H. Pereira (Ed.), *Cork*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2007, pp. 55–99.
- [56] B.C. Saha, *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 30 (2003) 279–291.
- [57] P. Kumar, D.M. Barrett, M.J. Delwiche, P. Stroeve, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3713–3729.
- [58] G.O. Aspinall, in: J. Preiss (Ed.), *Carbohydrates: Structure and Function*, Academic Press, 1980, pp. 473–500.
- [59] S. Eda, A. Ohnishi, K. Katō, *Agricultural and Biological Chemistry* 40 (1976) 359–364.
- [60] K.J. Zeitsch, *Elsevier Sugar Series: The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many by-Products* 13 (2000) 3–7.
- [61] H.S. Soliman, Kh.M. Eid, H.A.M. Ali, M.A.M. El-Mansy, S.M. Atef, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 105 (2013) 545–549.
- [62] G.B. Kauffman, *Chem. Educator* 4 (1999) 186–197.

- [63] R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda, I. Sádaba, M.L. Granados, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1144–1189.
- [64] H. Li, A. Riisager, S. Saravanamurugan, A. Pandey, R.S. Sangwan, S. Yang, R. Luque, *ACS Catal.* 8 (2018) 148–187.
- [65] J.-P. Lange, E. van der Heide, J. van Buijtenen, R. Price, *ChemSusChem* 5 (2012) 150–166.
- [66] C.J. Barrett, J.N. Chheda, G.W. Huber, J.A. Dumesic, *Applied Catalysis B: Environmental* 66 (2006) 111–118.
- [67] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Applied Catalysis B: Environmental* 160 (2014) 436–444.
- [68] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1473–1484.
- [69] L. Faba, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, *Catalysis Today* 269 (2016) 132–139.
- [70] R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin, D. Kubička, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 1829–1841.
- [71] S.H. Pang, J.W. Medlin, *ACS Catal.* 1 (2011) 1272–1283.
- [72] V. Vorotnikov, G. Mpourmpakis, D.G. Vlachos, *ACS Catal.* 2 (2012) 2496–2504.
- [73] M. Wojciechowska, A. Wajnert, I. Tomska-Foralewska, M. Zieliński, B. Czajka, *Catal Lett* 128 (2009) 77–82.
- [74] X. Li, B. Ho, D.S.W. Lim, Y. Zhang, *Green Chemistry* 19 (2017) 914–918.
- [75] X. Chang, A.-F. Liu, B. Cai, J.-Y. Luo, H. Pan, Y.-B. Huang, *ChemSusChem* 9 (2016) 3330–3337.
- [76] P.N. Romano, J.M.A.R. de Almeida, Y. Carvalho, P. Prieckel, E. Falabella Sousa-Aguiar, J.A. Lopez-Sanchez, *ChemSusChem* 9 (2016) 3387–3392.
- [77] X. Zhou, Z. Feng, W. Guo, J. Liu, R. Li, R. Chen, J. Huang, *Industrial & Engineering Chemistry Research* (2019).
- [78] X. Li, P. Jia, T. Wang, *ACS Catalysis* 6 (2016) 7621–7640.
- [79] Y. Nakagawa, H. Nakazawa, H. Watanabe, K. Tomishige, *ChemCatChem* 4 (2012) 1791–1797.
- [80] Y. Nakagawa, K. Takada, M. Tamura, K. Tomishige, *ACS Catalysis* 4 (2014) 2718–2726.
- [81] N. Fakhfakh, P. Cognet, M. Cabassud, Y. Lucchese, M.D. de Los Ríos, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 47 (2008) 349–362.
- [82] W. Shen, G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner, S.M. Auerbach, G.W. Huber, *Applied Catalysis A: General* 392 (2011) 57–68.
- [83] I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, M.L. Granados, *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011) 638–648.
- [84] L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Applied Catalysis B: Environmental* 113 (2012) 201–211.
- [85] D. Nguyen Thanh, O. Kikhtyanin, R. Ramos, M. Kothari, P. Ulbrich, T. Munshi, D. Kubička, *Catalysis Today* 277 (2016) 97–107.
- [86] O. Kikhtyanin, V. Kelbichová, D. Vitvarová, M. Kubů, D. Kubička, *Catalysis Today* 227 (2014) 154–162.
- [87] M. Su, W. Li, T. Zhang, H. Xin, S. Li, W. Fan, L. Ma, *Catal. Sci. Technol.* 7 (2017) 3555–3561.
- [88] H. Li, Z. Xu, P. Yan, Z.C. Zhang, *Green Chem.* 19 (2017) 1751–1756.
- [89] S.U. Pickering, *J. Chem. Soc., Trans.* 91 (1907) 2001–2021.
- [90] B.P. Binks, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 7 (2002) 21–41.
- [91] F. Leal-Calderon, V. Schmitt, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 13 (2008) 217–227.
- [92] B.P. Binks, J.A. Rodrigues, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 441–444.
- [93] P. Finkle, H.D. Draper, J.H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.* 45 (1923) 2780–2788.

- [94] S. Lam, K.P. Velikov, O.D. Velev, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19 (2014) 490–500.
- [95] H. Wang, E.K. Hobbie, *Langmuir* 19 (2003) 3091–3093.
- [96] Y. He, F. Wu, X. Sun, R. Li, Y. Guo, C. Li, L. Zhang, F. Xing, W. Wang, J. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 4843–4855.
- [97] S. Wang, Y. Zhang, N. Abidi, L. Cabrales, *Langmuir* 25 (2009) 11078–11081.
- [98] R. Aveyard, B.P. Binks, J.H. Clint, *Advances in Colloid and Interface Science* 100–102 (2003) 503–546.
- [99] M.M. Gudarzi, F. Sharif, *Soft Matter* 7 (2011) 3432–3440.
- [100] B. Yang, L. Leclercq, J.-M. Clacens, V. Nardello-Rataj, *Green Chem.* 19 (2017) 4552–4562.
- [101] W.-J. Zhou, L. Fang, Z. Fan, B. Albela, L. Bonneviot, F. De Campo, M. Pera-Titus, J.-M. Clacens, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 4869–4872.
- [102] W. Fang, Z. Fan, H. Shi, S. Wang, W. Shen, H. Xu, J.-M. Clacens, F.D. Campo, A. Liebens, M. Pera-Titus, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 4380–4385.
- [103] B. List, *Angewandte Chemie International Edition* 49 (2010) 1730–1734.
- [104] M. Lakshmi Kantam, B.M. Choudary, Ch.V. Reddy, K. Koteswara Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1033–1034.
- [105] A. Lee, A. Michrowska, S. Sulzer-Mosse, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1707–1710.
- [106] X. Garrabou, B.I.M. Wicky, D. Hilvert, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6972–6974.
- [107] L.C. Player, B. Chan, P. Turner, A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Applied Catalysis B: Environmental* 223 (2018) 228–233.
- [108] U.P.N. Tran, K.K.A. Le, N.T.S. Phan, *ACS Catal.* 1 (2011) 120–127.
- [109] A. Modak, J. Mondal, A. Bhaumik, *Applied Catalysis A: General* 459 (2013) 41–51.
- [110] J. Mondal, A. Modak, A. Bhaumik, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 335 (2011) 236–241.
- [111] K. Tarade, S. Shinde, S. Sakate, C. Rode, *Catalysis Communications* 124 (2019) 81–85.
- [112] Y.-L. Zhang, S. Liu, S. Liu, F. Liu, H. Zhang, Y. He, F.-S. Xiao, *Catalysis Communications* 12 (2011) 1212–1217.
- [113] L.-M. Sun, F. Meunier, N. Brodu, M.-H. Manero, (2016).
- [114] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373–380.
- [115] C.D. Wagner, J.A. Taylor, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 20 (1980) 83–93.
- [116] M. Oku, S. Suzuki, N. Ohtsu, T. Shishido, K. Wagatsuma, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5141–5148.
- [117] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud’homme, I.A. Aksay, R. Car, *Nano Lett.* 8 (2008) 36–41.
- [118] P. Vecera, J.C. Chacón-Torres, T. Pichler, S. Reich, H.R. Soni, A. Görling, K. Edlenthalhammer, H. Peterlik, F. Hauke, A. Hirsch, *Nat Commun* 8 (2017) 1–9.
- [119] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, M.A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 163106.
- [120] S. Suganuma, K. Nakajima, M. Kitano, D. Yamaguchi, H. Kato, S. Hayashi, M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12787–12793.
- [121] R. Jia, J. Ren, X. Liu, G. Lu, Y. Wang, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 11195–11201.
- [122] P. Larkin, in: *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2011, pp. 73–115.
- [123] W.-Y. Lou, M.-H. Zong, Z.-Q. Duan, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8752–8758.
- [124] B. Zhang, J. Ren, X. Liu, Y. Guo, Y. Guo, G. Lu, Y. Wang, *Catalysis Communications* 11 (2010) 629–632.

- [125] X. Mo, D.E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, C. Lu, *Journal of Catalysis* 254 (2008) 332–338.
- [126] B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, 1998.
- [127] M. Xu, F. Richard, M. Corbet, P. Marion, J.-M. Clacens, *Catalysis Communications* 130 (2019) 105777.
- [128] F. Le Normand, J. Hommet, T. Szörényi, C. Fuchs, E. Fogarassy, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 235416.
- [129] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D.A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, (2010) 11.

Annexe I : Droites d'étalonnage

Droite d'étalonnage du dodécanal

Volume (mL)	n (mmol)	C (mol L ⁻¹)	Aire (Dodécanal)	Aire (Toluène)	Rapport des concentrations (D/T)	Rapports des aire (D/T)
0,000	0,00	0,000	0	0	0	0
0,125	0,55	0,110	5215549	15040889	0,2674	0,3468
0,250	1,10	0,221	12886667	17392133	0,5348	0,7409
0,375	1,66	0,331	16097790	15271095	0,8022	1,0541
0,500	2,21	0,442	25576189	17164216	1,0696	1,4901

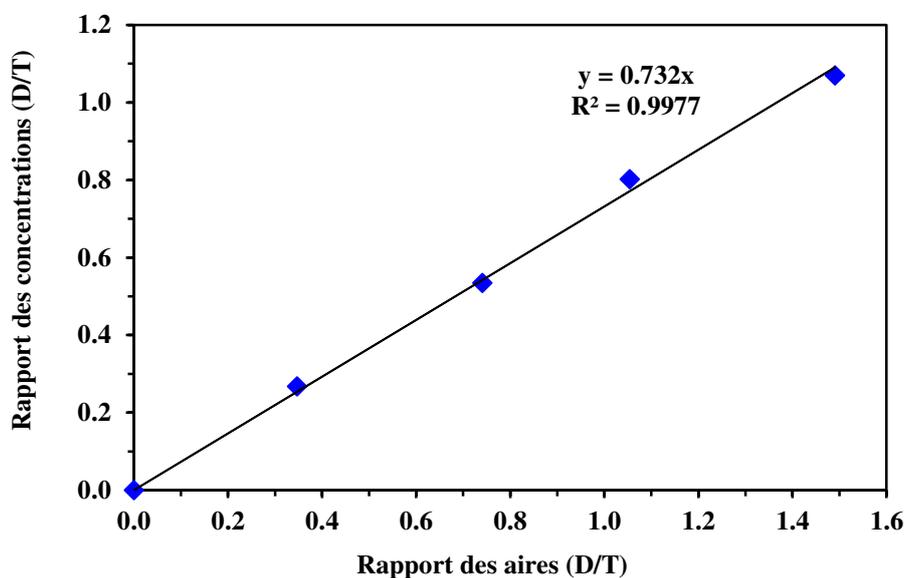


Figure 114 : Droite d'étalonnage du dodécanal

Le coefficient de réponse pour le dodécanal est $0,732 \pm 0,028$.

Droite d'étalonnage du 2-undecyl-1,3-dioxolane (acétal gras)

Masse (mg)	n (mmol)	C (mol.L ⁻¹)	Aire (Acétal)	Aire (Toluène)	Rapport des concentration (Ac/T)	Rapport des aires (Ac/T)
0,00	0,000	0,000	0	0	0	0
141,44	0,620	0,124	6792949	16900435	0,3001	0,4019
259,43	1,137	0,227	12502190	17347100	0,5504	0,7207
322,51	1,413	0,283	19521286	19696744	0,6843	0,9911
405,87	1,778	0,356	19435438	15979367	0,8611	1,2163

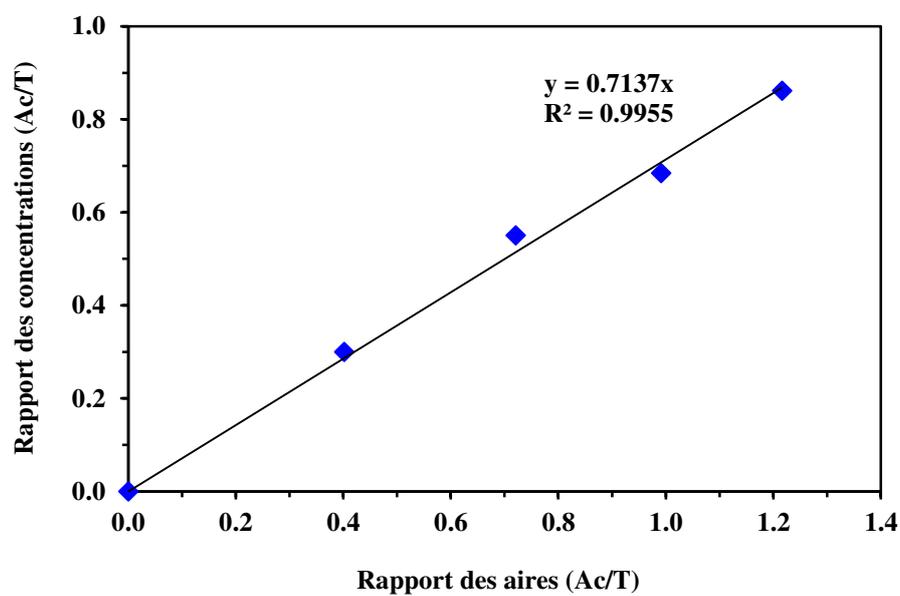


Figure 115 : Droite d'étalonnage du 2-undecyl-1,3-dioxolane (acétal gras)

Le coefficient de réponse pour l'acétal gras est $0,714 \pm 0,036$.

Droite d'étalonnage du furfural

Volume (mL)	n (mmol)	C (mol.L ⁻¹)	Aire (Furfural)	Aire (Heptane)	Rapport des concentrations (F/H)	Rapport des aires (F/H)
0,00	0,00	0,00	0	0	0	0
0,10	1,25	0,25	31876,3	402105	0,1665	0,0793
0,21	2,50	0,50	73871,2	432833,3	0,3330	0,1707
0,31	3,75	0,75	108086,9	431166,8	0,4995	0,2507
0,42	5,00	1,00	146872,2	427413,7	0,6659	0,3436

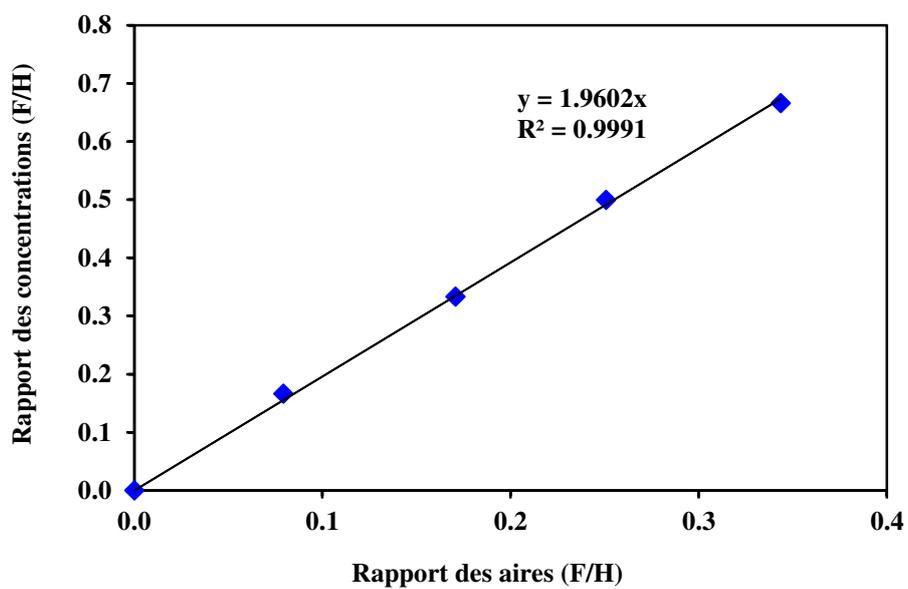


Figure 116 : Droite d'étalonnage du furfural

Le coefficient de réponse pour le furfural est $1,96 \pm 0,05$.

Droite d'étalonnage du malononitrile

Volume (mL)	n (mmol)	C (mol L ⁻¹)	Aire (Malononitrile)	Aire (Heptane)	Rapport des concentrations (M/H)	Rapport des aires (M/H)
0	0	0	0	0	0	0
0,08	1,25	0,25	14140,5	300142	0,2509	0,0471
0,24	3,75	0,75	51093,8	342025,7	0,7526	0,1494
0,32	5,00	1,00	64299,3	339174,4	1,0035	0,1896

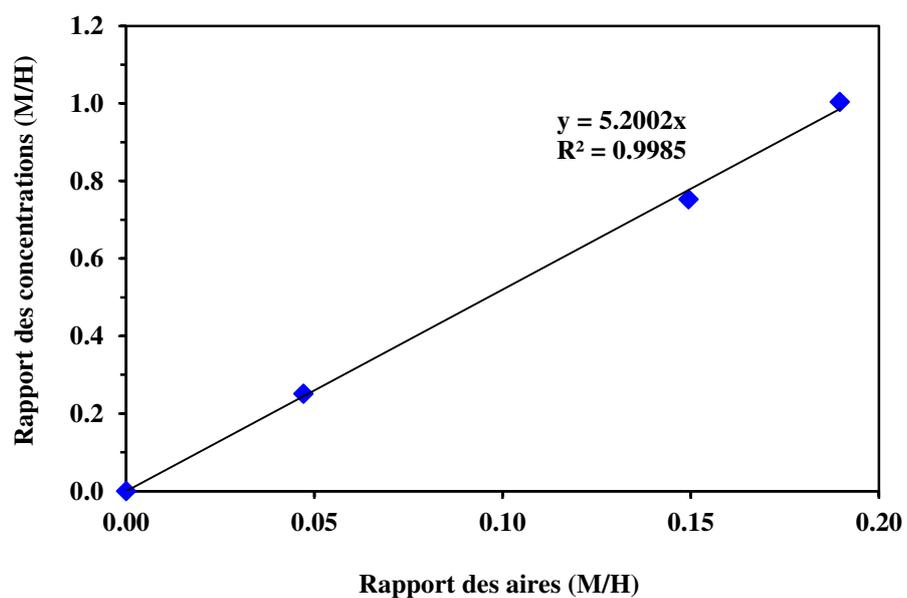


Figure 117 : Droite d'étalonnage du malononitrile

Le coefficient de réponse pour le malononitrile est $5,20 \pm 0,23$.

Droite d'étalonnage du 2-furanylméthylènemalononitrile (FMMN)

Masse (mg)	n (mmol)	C (mol L ⁻¹)	Aire (FMMN)	Aire (Heptane)	Rapport des concentration (FMMN/H)	Rapport des aires (FMMN/H)
0	0	0	0	0	0	0
188,26	1,31	0,26	62178,5	477389,1	0,1740	0,1302
365,74	2,54	0,51	118995	451009,3	0,3380	0,2638
544,19	3,78	0,76	175859,5	440084,9	0,5029	0,3996
722,46	5,01	1,00	227229,9	443776,7	0,6676	0,5120

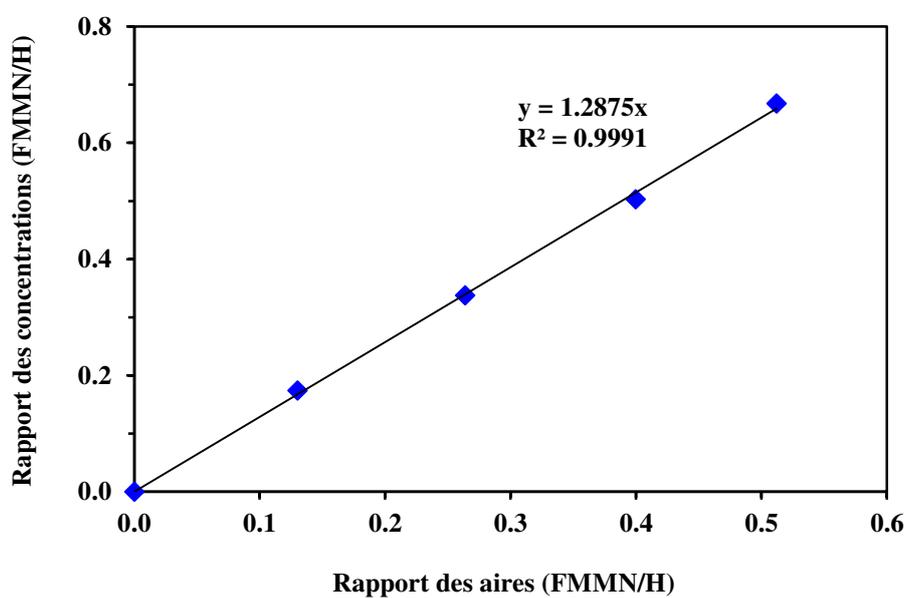


Figure 118 : Droite d'étalonnage du 2-furanylméthylènemalononitrile (FMMN)

Le coefficient de réponse pour le FMMN est $1,29 \pm 0,04$.

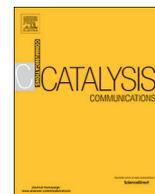
Annexe II : Publications scientifiques

1. Xu, M.; Richard, F.; Corbet, M.; Marion, P.; Clacens, J.-M. Upgrading of Furfural by Knoevenagel Condensation over Functionalized Carbonaceous Basic Catalysts. *Catal. Commun.* **2019**, *130*, 105777.

<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105777>

2. Xu, M.; Célérier, S.; Comparot, J.-M.; Rousseau, J.; Corbet, M.; Richard, F.; Clacens, J.-M. Upgrading of furfural to biofuel precursors via aldol condensation with acetone over magnesium hydroxide fluorides $MgF_{2-x}(OH)_x$. *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 5793-5802

<https://doi.org/10.1039/C9CY01259A>



Short communication

Upgrading of furfural by Knoevenagel condensation over functionalized carbonaceous basic catalysts

Minrui Xu^a, Frédéric Richard^a, Matthieu Corbet^b, Philippe Marion^b, Jean-Marc Clacens^{a,*}^a Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 Université de Poitiers - CNRS, 4 rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers Cedex, France^b Solvay Research & Innovation Center of Lyon, 85 rue des Frères Perret, BP 62 69192 Saint Fons, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Heterogeneous catalysis
Knoevenagel reaction
Diazonium chemistry
Basic catalysis
Activated charcoal

ABSTRACT

Commercial carbonaceous materials (Darco KB-G, Norit SX2 and Vulcan XC72) were functionalized with phenyl primary amine using diazonium coupling. The chemical grafting procedure yielded carbon-based basic catalysts, in which the introduced amine group was readily accessible to the reactants. These basic solids were characterized by different technics (elemental analysis, N₂ adsorption-desorption, TGA, SEM, FT-IR and XPS). Basic solid Darco-0.5PDA exhibited high activity to the Knoevenagel condensation of furfural and malononitrile under mild experimental conditions (40 °C, P_{atm}).

1. Introduction

Homogeneous catalyst applications are usually limited in industrial chemical processes because massive wastes are produced and catalyst separation with raw materials and products is inconvenient during industrial production processes. As a result, the development of heterogeneous catalysts by immobilizing homogeneous catalysts onto solid supports is still a continuing need [1]. Various strategies were developed for immobilizing homogeneous catalysts onto inorganic supports and organic polymers supports [2,3]. Nevertheless, not only the tedious synthesis for the post immobilization process but also the low catalyst loadings and the resulting low efficiencies contribute to the high cost of supported catalysts [4]. Moreover, these catalysts often suffer from important active species leaching while they are used in liquid phase reactions [5]. To remedy the deficiency of supported catalysis, scientists have worked on direct functionalization of solid support via covalent bond building between the functionalities of the solid support and organocatalytic species. Among the approaches of functionalization being investigated, the chemistry of diazonium is becoming more and more attractive since this promising method enables to graft different organic moieties onto various solid supports such as carbon substrate, gold substrate or hydrogenated silicon in aqueous or organic media [6–8]. Compared to silica supports, carbonaceous materials generally exhibit good chemical stability while the Si–O bond of silica supports can easily be broken when acid or basic media are involved. Besides, activated charcoal based supports usually have very high specific surface area and strong adsorption capacity, which are crucial for a catalysis

application. Diazonium cations can be formed by reacting an aromatic amine with sodium nitrite and a mineral acid in aqueous media [9,10], while they can also be generated in organic media using an alkyl nitrite like tert-butyl nitrite (*t*-BuNO) or isopentyl nitrite (*i*-PeNO) in a mixture of orthodichlorobenzene (ODCB) and acetonitrile (CH₃CN) [11–14].

However, although the formation of diazonium cation is now well understood, the mechanism of the reduction of diazonium cations by the reductive surface of carbonaceous supports is still under debate. Recently, Lipinska et al. proposed an overall reaction mechanism for multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) in the presence of isopentyl nitrite [15]. The authors confirmed that the chemical reduction grafting procedure followed a radical chain mechanism, in which the reaction takes place through electron transfer from the carbonaceous material into the diazonium species with the loss of N₂ and the formation of an aryl radical that reacts with the carbonaceous support to form a covalent bond [16].

This spontaneous surface modification via diazonium chemistry makes the functionalization of carbonaceous materials simple, flexible and efficient for various applications such as negative electrode for lithium-ion batteries [17] and biomedical detection agents [13,14]. Precisely, by using the chemical grafting procedure in aqueous media, Martin and Ramirez-Castro grafted aminophenyl groups (Ph-NH₂) onto graphite flakes [17] and carbon black [18] respectively. Moreover, functionalized carbonaceous materials are widely used in acid catalysis. Using this direct functionalization method, Stellwagen et al. grafted phenylsulfonic acid groups (Ph-SO₃H) onto carbon nanofibers and these introduced acidic groups were efficient for the transesterification of

* Corresponding author.

E-mail address: Jean-Marc.Clacens@univ-poitiers.fr (J.-M. Clacens).<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105777>

Received 11 June 2019; Received in revised form 22 July 2019; Accepted 1 August 2019

Available online 02 August 2019

1566-7367/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

triolein and methanol [19]. However, examples of functionalized carbon by diazonium grafting used in basic catalysis are still limited.

Knoevenagel condensation is one of the most valuable reactions for the C–C bond formation between a carbonyl group and an activated methylene group generally catalyzed by aminocatalysts [20] or solid bases [21] under mild experimental conditions (room temperature and atmospheric pressure). Recently, several catalysts were developed to perform this kind of reaction. Concerning homogeneous catalysts, List et al. designed cinchona-derived primary amine and reported the first example of asymmetric Knoevenagel condensation in DMSO at 20 °C [22]. Hilvert et al. carried out an enzymatic Knoevenagel condensation by using an artificial retro-aldolase [23]. When it comes to the design of heterogeneous catalysts, some recent works demonstrated that ionic liquids (ILs) and metal-organic frameworks (MOF) were also efficient for this reaction. Maschmeyer et al. showed that bromozincate based ionic allowed good yields (up to 88%) for the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile [24]. In addition, the use of porous zeolite imidazolate framework (ZIF-8) based catalysts in the Knoevenagel condensation between benzaldehyde and malononitrile in toluene at room temperature was already reported [25,26]. Nowadays, smart amine functionalized materials are drawing more and more attention in basic catalysis. For instance, Modak et al. designed a porphyrin based microporous organic polymer as heterogeneous catalyst [27]. This bi-functional solid contains both free porphyrin and Fe(III)-porphyrin framework which enabled to catalyze the Knoevenagel condensation of various aromatic with high yields (between 62 and 99 mol %). Furthermore, Mondal et al. managed to functionalize NH₂ groups onto mesoporous silica through co-condensation of 3-aminopropyltriethoxy-silane along with tetraethylorthosilicate [28]. In the Knoevenagel condensation of different aromatic aldehydes with malononitrile, this amino-functionalized basic catalyst exhibited both good activity and stability in catalytic runs. It is highly desirable to use the Knoevenagel reaction for the upgrading of furfural known as a platform molecule from lingo-cellulosic biomass [29]. A recent computational study revealed that the product of the Knoevenagel reaction between furfural and malononitrile, (2-furanylmethylene)malononitrile, noted as FMMN, was highly applicable for photovoltaic solar cell applications [30].

We report hereafter the functionalization of three commercial carbonaceous materials with phenyl primary amine moiety (Ph-NH₂) and their application in basic catalysis through the Knoevenagel condensation between furfural and malononitrile.

2. Experimental part

2.1. Catalyst synthesis

Commercially available carbon black (Vulcan XC-72) and activated charcoal (Darco KB-G and Norit SX2) obtained from Carbot Co. were dried for 16 h at 120 °C before use. The aryl amine precursor *p*-phenylenediamine (99%), denoted as PDA is purchased from Sigma-Aldrich and the isopentyl nitrite (97%) is purchased from Alfar Aesar. The diazonium coupling was performed according to Ramirez-Castro's procedure [18] with slight modifications. Typically, 0.5 g of *p*-phenylenediamine (4.62 mmol, 1 eq.) were dissolved in 100 mL of acetonitrile with vigorous stirring. 1 g of carbonaceous support is then dispersed in the solution followed by the dropwise addition of nitrite isopentyl (0.62 mL, 4.62 mmol, 1 eq.). The reaction mixture was stirred for 16 h at 25 °C and vacuum filtered on an EMD Millipore support with a nylon filtration membrane (0.22 μm, 47 mm, hydrophile). The functionalized carbon powder was washed by successive aliquots of acetonitrile (200 mL - 7 times) until the filtrate is colourless. Finally the functionalized carbon was dried for 16 h at 120 °C.

2.2. Catalyst characterizations

Available in ESI.

2.3. Catalytic test procedure for the Knoevenagel reaction between furfural and malononitrile

The Knoevenagel condensation of furfural was carried out in a batch reactor fitted with a magnet stirrer and heated at 40 °C. The catalyst (200 mg) was introduced in a mixture composed by freshly distilled furfural (10 mmol, Sigma-Aldrich, 99%), malononitrile (10 mmol, Sigma-Aldrich, > 99%), heptane (10 mmol, Sigma-Aldrich, 99%) and 2-methyltetrahydrofuran (10 mL, 99%, Alfar Aesar) as solvent. Heptane, inert in these conditions, was used as an internal standard for quantitative analysis carried out by Gas Chromatography. Each liquid sample obtained after various reaction times (between 30 and 360 min) was analyzed by using a Varian 430 chromatograph equipped with CPSIL-5CB capillary column (length: 50 m; diameter: 0.25 mm, film thickness: 0.4 μm) and a flame ionization detector. The oven temperature was programmed from 70 °C to 150 °C (5 °C/min), then from 150 °C to 250 °C (10 °C/min) and maintained at 250 °C during 10 min. All detected products were identified by co-injection of commercial samples and/or by using Varian 3800 chromatograph coupled with a 1200 TQ mass spectrometer.

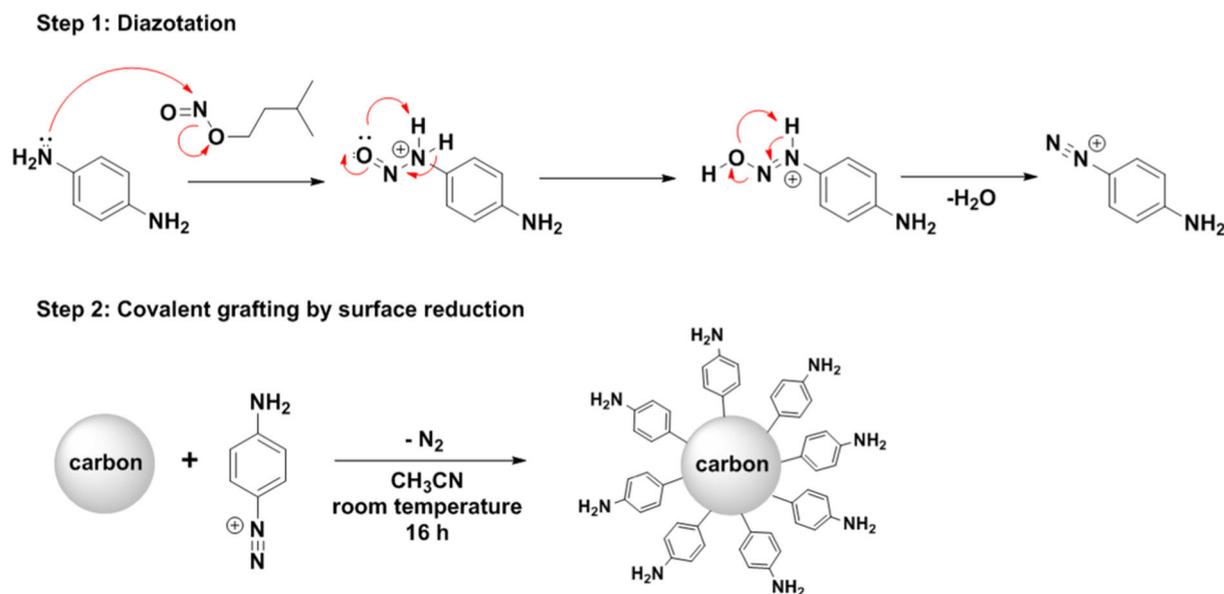
3. Results and discussion

3.1. Characterization of the catalysts

Spontaneous functionalization of three commercial carbonaceous supports (Darco, Norit and Vulcan) was carried out in two consecutive steps to have a maximal number of basic sites equal to 4.6 mmol g⁻¹ (Scheme 1). The three functionalized solids are noted as Darco-0.5PDA, Norit-0.5PDA and Vulcan-0.5PDA where the number 0.5 represents the weight of *p*-phenylenediamine involving in the synthesis per gram of carbonaceous support, depending on the type of support. As expected, all basic solids modified by this chemical grafting procedure possessed nitrogen in various weight content, depending on the support, as indicated in Table 1. The highest value was obtained in presence of Darco (5.14 wt% of nitrogen). From the amount of nitrogen content, the basicity of each solid (expressed in mmol g⁻¹) can be estimated supposing that all nitrogen was in the form of –NH₂ basic group. Thus, the Darco 0.5PDA sample exhibited the highest value of basicity, close to 3.7 mmol g⁻¹ (Table 1). These observations suggested that these carbonaceous supports were successfully modified by the grafting procedure.

The shape of isotherms obtained from N₂ adsorption of both carbonaceous supports and functionalized solids presented a type IV isotherm (Fig. S1). The carbonaceous supports and their corresponding functionalized solids showed different specific surface areas and porous volume. For example, bare Darco exhibited the highest values for both textural characteristics (S_{BET} = 1345 m² and V_p = 1.08 cm³ g⁻¹), which explained in part its higher nitrogen content, as reported in Table 1. Indeed, the specific surface area of Darco-0.5PDA was approximately 2.5 times higher than that of Norit-0.5PDA and > 4 times higher than that of Vulcan-0.5PDA. Irrespective to the carbonaceous support, the functionalization by grafting –NH₂ groups led to a decrease of both specific surface area and total pore volume but a slight increase of the pore diameter average (Table 1).

The grafting ratio of each functionalized solid can be calculated by dividing the number of basic sites to the theoretical maximal number of basic sites (4.6 mmol g⁻¹). The highest value, close to 79%, was obtained when Darco was used as support. As highlighted in Fig. 1, a linear correlation can be found between the grafting ratio of each functionalized solid and the specific surface area of each carbonaceous support. Darco presented the largest specific surface area and as a result



Scheme 1. Schematic reaction pathway for grafting aminophenyl groups to carbonaceous materials [8].

Table 1

Textural properties of bare carbonaceous supports and their corresponding modified basic solids.

Solid	Nitrogen content ^a (% wt)	Basicity ^b (mmol g ⁻¹)	S _{BET} ^c (m ² g ⁻¹)	V _p ^d (cm ³ g ⁻¹)	d _p ^e (nm)
Darco	0.00	–	1345	1.08	6.4
Darco-0.5PDA	5.14	3.7	609	0.55	6.6
Norit	0.00	–	593	0.52	7.9
Norit-0.5PDA	2.46	1.8	245	0.31	8.7
Vulcan	0.00	–	233	0.32	13.2
Vulcan-0.5PDA	0.82	0.6	142	0.24	14.6

^a Nitrogen content obtained from elemental analysis.

^b Basicity calculated from elemental analysis.

^c Specific surface area calculated by the BET method.

^d Total pore volume determined at P/P₀ = 0.99.

^e Average pore diameter deduced from the BJH method using the desorption branch.

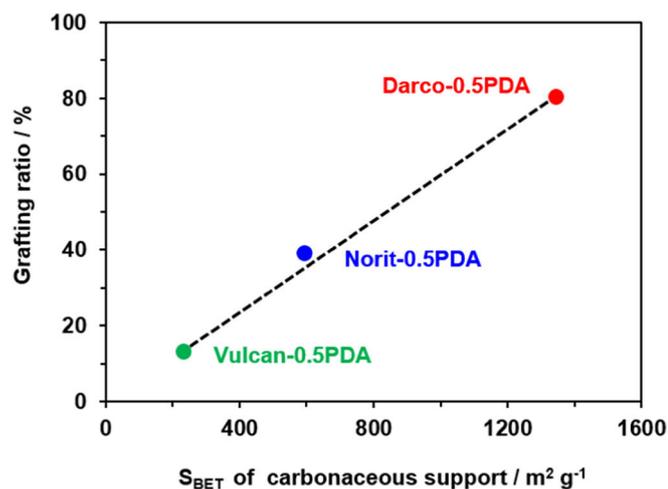


Fig. 1. Correlation between the grafting ratio of the functionalized solids and the specific surface area of their carbonaceous supports.

its corresponding modified solid (Darco-0.5PDA) exhibited the highest grafting ratio compared to other functionalized solids. Consequently, it seems that the grafting ratio of the functionalized solid could be directly proportional to the specific surface area of its bare carbonaceous support before the surface saturation. This trend indicates that using a carbonaceous support, whose specific area is large enough to obtain a considerable grafting ratio, is favourable to maximize the number of catalytic basic sites.

Infrared analysis was carried out in order to confirm the presence of grafted Ph-NH₂ moieties on the surface of functionalized solids. The IR spectra (in the region between 1000 and 1700 cm⁻¹) of functionalized solids and bare support Darco) showed significant difference (Fig. 2). As expected, characteristic IR bands of aniline were observed in the spectrum of Darco-0.5PDA. However, a slight shift towards higher values, especially for the band at 1496 cm⁻¹ (aromatic C=C stretching vibration), can be attributed to a modification of the chemical environment of aromatic ring due to its grafting onto Darco [31]. The C–N stretch of aromatic primary amine is expected to be observed between 1350 and 1250 cm⁻¹ and its position is commonly used to distinguish between saturated and aromatic amines [32]. The band at 1267 cm⁻¹ can be hence assigned to the aromatic amine C–N

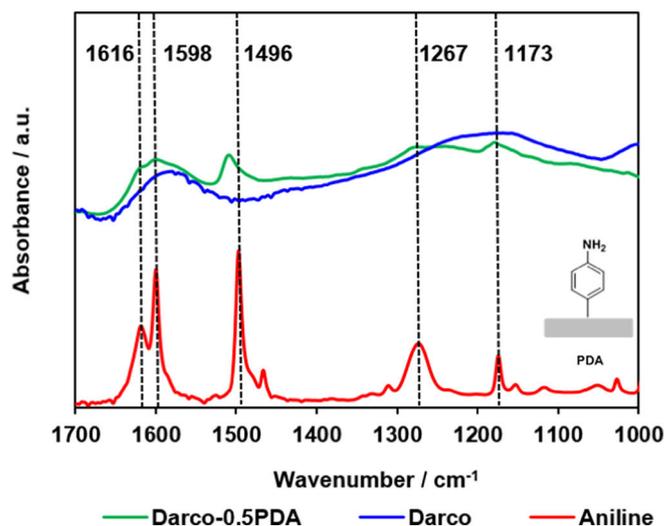


Fig. 2. FT-IR spectra of aniline, Darco and Darco-0.5PDA.

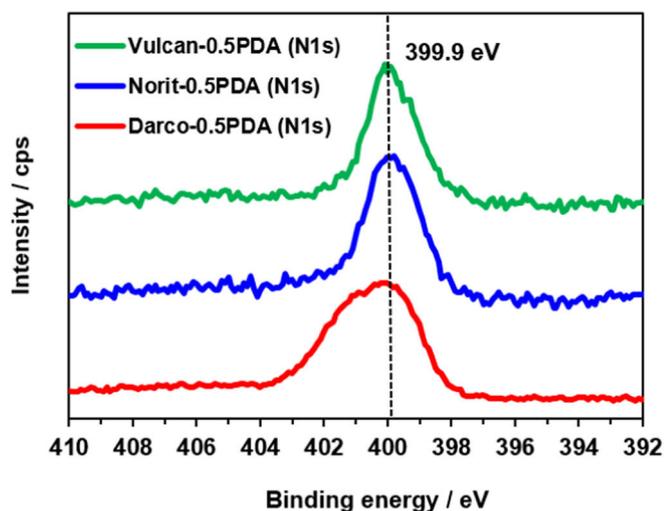


Fig. 3. XPS spectra recorded for N 1s core level of 3 functionalized solids containing Ph-NH₂ groups.

stretching vibration. In addition, the bands at 1616 and 1598 cm⁻¹ in the IR spectra of aniline can be attributed to the scissoring vibration of the primary amine NH₂ group. On the contrary, for both Norit-0.5PDA and Vulcan-0.5PDA samples, negligible differences were showed on the IR spectra, probably due to the lower amount of grafted species (Fig. S3).

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirmed that Ph-NH₂ molecules were successfully grafted onto the carbonaceous supports. Indeed, the XPS spectra of the three functionalized solids showed a single N 1 s peak at 399.9 eV, which is attributed to the -NH₂ groups presented in the functionalized solids (Fig. 3) [9]. Obviously, this peak was absent on the unmodified Darco (Fig. S4). The C 1 s core-level spectra of all carbonaceous supports and functionalized solids showed a strong graphite component at around 284.3 eV (Fig. S5) [9]. Other peaks at higher binding energies (between 286 and 292 eV) were attributed to the presence of surface oxides components [10]. The peak at 285.9 eV, relatively intense in the case of Darco-0.5PDA, can be attributed to the presence of C–N species. These observations indicated clearly that the functionalization led to the formation of new C–N bonds.

SEM images of Darco showed that the surface of this carbonaceous support was heterogeneous. Both smooth and rough parts could be observed on the surface. The chemical surface modification by grafting Ph-NH₂ moieties on the support seemed not to change its morphology as the surface of modified Darco-0.5PDA remained heterogeneous (Fig. S6). The presence of nitrogen detected by the ESD detector (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) was found in both smooth and rough parts on the surface of Darco-0.5PDA and this interesting result indicated that grafted basic molecules were well dispersed randomly on the total surface of carbonaceous support (Fig. S6).

The thermogravimetric analysis (TGA) of Darco and Darco-0.5PDA illustrated two weight losses at 449–475 °C and 497–498 °C corresponding to the carbonaceous support material combustion (Fig. S7). Another weight loss at 438 °C was only observed on Darco-0.5PDA, and can be attributed to the grafted species combustion. Assuming that the decomposed grafted specie is amino phenyl, the 22.8% weight lost corresponds to 2.45 mmol g⁻¹; which is in fair good agreement with the calculated value of basicity deduced from nitrogen elemental analysis (Table 1).

3.2. Catalytic properties of functionalized solids

The catalytic properties of functionalized solids were evaluated in the Knøevenagel condensation. This reaction involves both furfural and

malononitrile as reactants; (2-furanylmethylene)malononitrile (FMMN) is expected as the only organic product (Scheme 2). The reaction was carried out under mild conditions (40 °C, under atmospheric pressure) during 6 h using 200 mg of basic solid.

A kinetic study was performed for each functionalized solid. The yield in FMMN (the only product observed in the reaction mixture) was spotted in function of the reaction time (Fig. 4), showing that each basic solid was active in this reaction. Mass balances were accurate to within 5% in all catalytic tests. Apparently, Vulcan-0.5PDA was rapidly deactivated since the product yield remained practically constant (about 14 mol%) after 30 min. On the contrary, in the case of Darco-0.5PDA and Norit-0.5PDA, the yield of FMMN increased continuously with the reaction time. As the basicity of Darco-0.5PDA was higher than Norit-0.5PDA (Table 1), the former exhibited the highest activity for Knøevenagel reaction between furfural and malononitrile. It is important to notice that the yield of FMMN could be nearly doubled when Norit-0.5PDA was replaced by Darco-0.5PDA with the same quantity of catalyst (200 mg).

In order to evaluate the bonding strength of the grafted species on Darco, an additional experiment was carried out. Firstly, the Darco-0.5PDA sample (200 mg) was added in the reaction mixture and the composition of the reaction mixture was followed during one hour, the yield in FMMN equal to 15 mol% was very close to the yield already obtained for the same catalyst under same experimental conditions. After that, the catalyst was eliminated by filtration, the constant yield in FMMN during the remaining reaction time indicated that no catalytic species leached out during the reaction as shown in Fig. 4 (red dotted line).

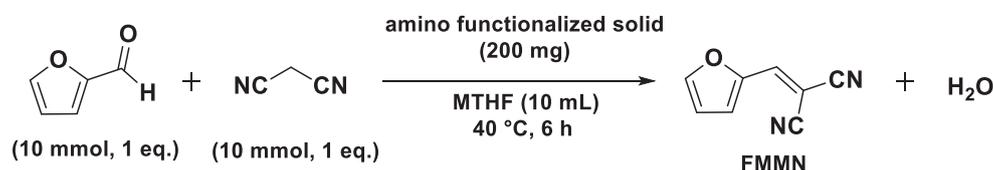
It was also checked that using 0.45 mmol of aniline as catalyst yielded 20 mol% of FMMN after 6 h. It proved that any leaching of catalytic species could lead to an increasing yield. It is very interesting to remark that the functionalized Darco-0.5PDA overcome the phenomenon of leaching which is a common disadvantage of carbon based catalysts [19,33,34]. The recycling and reuse of Darco-0.5PDA was further performed in four consecutive runs at 40 °C under atmospheric pressure. After each run, the catalyst was filtered, washed by the reaction solvent (2-MTHF) and dried at 100 °C for 4 h. Darco-0.5PDA was then reused without any other purification steps. After each run, a strong decrease of the yield of FMMN was observed indicating that a strong deactivation of Darco-0.5PDA occurred (Fig. S8). This phenomenon could be explained by a strong adsorption of reactants or product on active sites. As an evidence, further investigations are needed to understand the deactivation mode and thus to propose a reactivation procedure allowing to restore the catalytic properties of Darco-0.5PDA.

4. Conclusion

Aromatic primary amine moieties were successfully grafted onto three carbonaceous solid supports (Darco, Vulcan and Norit) by diazonium coupling under mild conditions. Among these 3 solid supports, Darco having the highest specific surface area allowed to obtain the best grafting ratio of Ph-NH₂ groups equal to 79%. These three functionalized solids were all active in the model reaction but with different activity. Darco-0.5PDA was the most active catalyst owing to its highest basicity. Under our experimental conditions, the leaching of grafted species was not observed. This is the first example of diazonium modified carbonaceous materials used as basic catalyst.

Acknowledgements

Minrui Xu is grateful to Solvay and ANRT (Agence National de Recherche et de Technologie) for the financial support of a CIFRE PhD grant. Jean-Marc Clacens and Frédéric Richard acknowledge financial support from the European Union (ERDF) and “Région Nouvelle Aquitaine”. Julie Rousseau is acknowledged for SEM experiments and Christine Canaff is acknowledged for XPS experiments.



Scheme 2. Knöevenagel condensation of furfural with malononitrile.

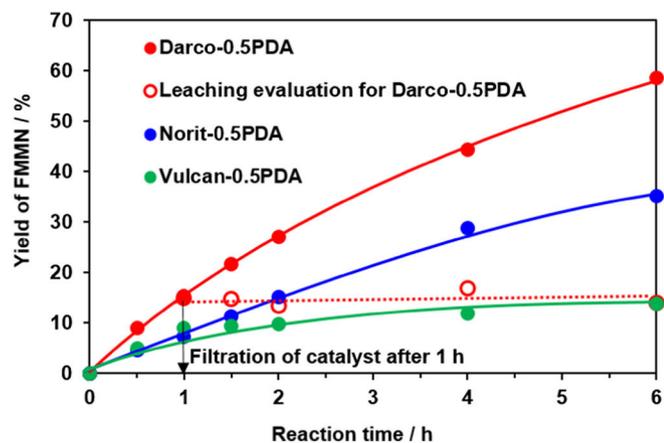


Fig. 4. Kinetic profiles of Knöevenagel condensation of furfural catalyzed by amino functionalized solids and leaching evaluation for Darco-0.5PDA.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105777>.

References

- [1] C.E. Song, S. Lee, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3495–3524.
- [2] A. Corma, *Chem. Rev.* 97 (1997) 2373–2420.
- [3] J. Lu, P.H. Toy, *Chem. Rev.* 109 (2009) 815–838.
- [4] Y. Zhang, S.N. Riduan, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2083–2094.
- [5] M. Benaglia, A. Puglisi, F. Cozzi, *Chem. Rev.* 103 (2003) 3401–3430.
- [6] S.V. Heines, *J. Chem. Educ.* 35 (1958) 187.
- [7] S. Mahouche-Chergui, S. Gam-Derouich, C. Mangeney, M.M. Chehimi, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4143–4166.
- [8] B.D. Assresahegn, T. Brousse, D. Bélanger, *Carbon* 92 (2015) 362–381.
- [9] M. Toupin, D. Bélanger, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 5394–5401.
- [10] M. Toupin, D. Bélanger, *Langmuir* 24 (2008) 1910–1917.
- [11] J.L. Bahr, J.M. Tour, *Chem. Mater.* 13 (2001) 3823–3824.
- [12] Z. Guo, F. Du, D. Ren, Y. Chen, J. Zheng, Z. Liu, J. Tian, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 3021–3030.
- [13] N. Karousis, H. Ali-Boucetta, K. Kostarelos, N. Tagmatarchis, *Mater. Sci. Eng. B* 152 (2008) 8–11.
- [14] L. Kong, J. Wang, X. Fu, Y. Zhong, F. Meng, T. Luo, J. Liu, *Carbon* 48 (2010) 1262–1270.
- [15] M.E. Lipińska, S.L.H. Rebelo, M.F.R. Pereira, J.A.N.F. Gomes, C. Freire, J.L. Figueiredo, *Carbon* 50 (2012) 3280–3294.
- [16] C.A. Dyke, M.P. Stewart, F. Maya, J.M. Tour, *Synlett* (2004) 155–1600.
- [17] C. Martin, M. Alias, F. Christien, O. Crosnier, D. Bélanger, T. Brousse, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4735–4741.
- [18] C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, L. Athouël, R. Retoux, D. Bélanger, T. Brousse, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A5179–A5184.
- [19] D.R. Stellwagen, F. van der Klis, D.S. van Es, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *ChemSusChem* 6 (2013) 1668–1672.
- [20] B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 1730–1734.
- [21] M. Lakshmi Kantam, B.M. Choudary, C.V. Reddy, K. Koteswara Rao, F. Figueras, *Chem. Commun.* (1998) 1033–1034.
- [22] A. Lee, A. Michrowska, S. Sulzer-Mosse, B. List, *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011) 1707–1710.
- [23] X. Garrabou, B.I.M. Wicky, D. Hilvert, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 6972–6974.
- [24] L.C. Player, B. Chan, P. Turner, A.F. Masters, T. Maschmeyer, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 228–233.
- [25] U.P.N. Tran, K.K.A. Le, N.T.S. Phan, *ACS Catal.* 1 (2011) 120–127.
- [26] Z. Lei, Y. Deng, C. Wang, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 3258–3263.
- [27] A. Modak, J. Mondal, A. Bhaumik, *Appl. Catal. A Gen.* 459 (2013) 41–51.
- [28] J. Mondal, A. Modak, A. Bhaumik, *J. Mol. Catal. A Chem.* 335 (2011) 236–241.
- [29] M.J. Climent, A. Corma, S. Iborra, *Green Chem.* 16 (2014) 516–547.
- [30] H.S. Soliman, K.M. Eid, H.A.M. Ali, M.A.M. El-Mansy, S.M. Atef, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* 105 (2013) 545–549.
- [31] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*, Elsevier, 2011, pp. 73–115.
- [32] B.C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*, CRC Press, 1998.
- [33] X. Mo, D.E. López, K. Suwannakarn, Y. Liu, E. Lotero, J.G. Goodwin, C. Lu, *J. Catal.* 254 (2008) 332–338.
- [34] K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte, R. Murnieks, *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 553–558.

PAPER



Cite this: *Catal. Sci. Technol.*, 2019, 9, 5793

Upgrading of furfural to biofuel precursors via aldol condensation with acetone over magnesium hydroxide fluorides $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ †

Minrui Xu,^a Stéphane Célrier,^{a*} Jean-Dominique Comparot,^a Julie Rousseau,^a Matthieu Corbet,^b Frédéric Richard^{*a} and Jean-Marc Clacens^a

Wastes from lignocellulosic materials, especially hemicellulose, are extremely promising resources to produce fuels from renewable raw materials. Furfural, resulting from the depolymerization of hemicellulose, is often considered as an extremely interesting platform molecule. Particularly, new biofuels containing molecules with 8 and 13 carbon atoms can be produced from aldol condensation of furfural and acetone followed by a deoxygenation reaction. In this work, several magnesium hydroxide fluorides $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ were prepared by a sol-gel method with various F/Mg ratios (0 to 2) at 100 °C. All solid samples were fully characterized by several techniques (nitrogen adsorption-desorption, TEM, IR, XRD and ICP). $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ were mainly composed of an intimate mixture of MgF_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ and exhibited both acid-base properties and high surface areas. From CO_2 adsorption experiments, a basicity scale corresponding to basic sites with moderate strength was established: $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5} > \text{MgF}(\text{OH}) \sim \text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25} > \text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5} > \text{Mg}(\text{OH})_2 \gg \text{MgF}_2$. It was proposed that the presence of fluorine allowed stabilization of the basic sites with moderate strength at ambient atmosphere. The aldol condensation of furfural and acetone was carried out under mild reaction conditions (50 °C, P_{atm}) over $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$. These catalysts were involved in this reaction without using a classical activation step for basic solid catalysts, which constitutes a major advantage of energy conservation and thus, economic efficiency. The solid with a F/Mg ratio equal to 1.5 ($\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$) exhibited the highest activity, the furanic dimer (1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-dien-3-one) being the main product. A good correlation between the catalytic activity and the basicity scale was highlighted. Based on these results, the nature of active sites was proposed: a combination of a Lewis acid site (coordinatively unsaturated metal site) in the vicinity of a basic site (hydroxyl groups of $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$). The effect of the furfural/acetone ratio on the catalytic properties of $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ was also investigated.

Received 25th June 2019,
Accepted 16th September 2019

DOI: 10.1039/c9cy01259a

rsc.li/catalysis

Introduction

Nowadays, environment-friendly development arouses more and more attention from the public. For instance, extensive efforts are made to replace petroleum resources by renewable biomass-derived chemicals.^{1,2} Among the main components of agricultural wastes, lignocellulose remains the most abundant biomass.³ Hemicellulose, representing about 25% of lignocellulose, can be considered as a precursor of furfural, a promising biomass-derived platform molecule, mainly obtained by acid-catalyzed dehydration of xylose.⁴⁻⁶

Since the research of bio-based building block synthesis from furfural continues to burgeon, multifarious value-added compounds were produced from furfural.⁷⁻¹¹ The synthesis of new types of biofuels from furfural can also be considered, involving aldol condensation and hydrodeoxygenation reactions.¹²⁻¹⁶ Aldol condensation reaction plays a crucial role in the upgrading of furfural since this approach increases the carbon chain length by forming new C-C bonds. In particular, the aldol condensation of furfural and acetone leads to products containing either 8 (4-(furan-2-yl)but-3-en-2-one, FAc) or 13 carbon atoms (1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-dien-3-one, F₂Ac), as described in Scheme 1.¹¹ In addition, their hydrodeoxygenation was studied over metal-based catalysts to upgrade these compounds as renewable fuels.¹⁷⁻²⁰

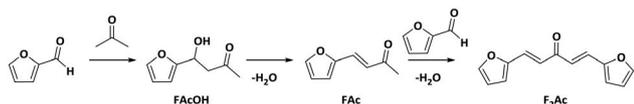
Generally, sodium hydroxide is a well-known homogeneous basic catalyst for aldol condensation. For example, Fakhfakh *et al.*²¹ obtained a mixture containing FAc and F₂Ac in equimolar amounts when the total conversion of furfural

^a Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285 Université de Poitiers – CNRS, 4 rue Michel Brunet, BP633, 86022 Poitiers Cedex, France.

E-mail: stephane.celerier@univ-poitiers.fr, frederic.richard@univ-poitiers.fr

^b Solvay Research & Innovation Center of Lyon, 85 rue des Frères Perret, BP 62 69192, Saint Fons, France

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c9cy01259a



Scheme 1 Schematic illustration of aldol condensation between furfural and acetone.

was reached under mild experimental conditions (40 °C, atmospheric pressure). Nevertheless, the use of such a catalyst leads to many drawbacks, especially due to its high corrosiveness. In addition, homogeneous catalytic processes commonly encounter disadvantages, including the neutralization of reaction mixture producing wastes and the difficulty of catalyst separation. This reaction was also studied over solid catalysts possessing basic properties such as metal oxides.^{22–25} For example, Shen *et al.*²² obtained a high conversion of furfural (90%) with a selectivity to the furanic dimer (F₂Ac) close to 65% over MgO–ZrO₂ with a furfural/acetone molar ratio equal to 1 under drastic experimental conditions (120 °C and 5.2 MPa). Under milder conditions (60 °C, atmospheric pressure) and in the presence of excess acetone (furfural/acetone molar ratio close to 0.1), a high conversion of furfural (about 70%) was also reached over MgO–ZrO₂ mixed oxide catalysts.²³ The alcohol intermediate (4-(furan-2-yl)-4-hydroxybutan-2-one, FACOH) was always the main product, whereas the selectivity to F₂Ac was always less than 10 mol%, irrespective of the furfural conversion. Over the same type of catalyst at 50 °C but under nitrogen pressure (1 MPa), a conversion of furfural close to 80% was obtained by using an equimolar mixture of acetone and furfural.²⁴ In this case, the reaction mixture was mainly composed of F₂Ac (75 mol% selectivity). In the presence of a mesoporous TiO₂ catalyst exhibiting both basic and acid sites, a low conversion of furfural was obtained (25%) at 50 °C.²⁵ Probably due to the high amount of acetone compared to furfural (furfural/acetone ratio equal to 0.2), the monomer (FAC) was the main detected product, its selectivity being higher than 70 mol%. In this case, the alcohol intermediate (FACOH) was observed in traces due to the presence of acid sites favouring its dehydration in FAC. Due to this, solids having acidic properties were also evaluated as catalysts for this reaction, such as zeolites,^{26,27} acidic metal chlorides²⁸ and metal–organic frameworks.^{29,30} For instance, an HBEA zeolite was used as a catalyst for aldol condensation of furfural and acetone even if the furfural conversion was only 38% at 100 °C (furfural/acetone molar ratio equal to 0.1) as shown by Kikhtyanin *et al.*²⁶ Under these experimental conditions, as discussed above, excess acetone and the presence of acid sites indicated that FAC was the main product detected in the reaction mixture. Nevertheless, an undesired reaction between two molecules of F₂Ac leading to a heavy product, denoted as (FAC)₂, was observed due to the presence of Brønsted acid sites. When Sn was added in the HBEA zeolite in order to increase its Lewis acidity, a very high furfural conversion (more than 90%) was reached at 160 °C (furfural/acetone molar ratio equal to 0.1).²⁷ FAC was the main product and the presence of (FAC)₂

was not mentioned. Interestingly, when acidic catalysts were used, the monomer (FAC) was always much more favored than the dimer (F₂Ac).^{26–30} As a consequence, in order to favor the C13 furanic dimer (F₂Ac) instead of FAC, during the aldol condensation of furfural and acetone, the use of basic catalysts seems to be more appropriate.

In the past decade, inorganic oxide hydroxide fluorides with high specific surface areas prepared by soft chemistry were developed as a new and high-performing class of catalysts and/or (active) supports.^{31,32} Such solids are known to exhibit different types of acid–base properties. As an example, aluminium hydroxide fluorides AlF_{3–x}(OH)_x exhibit tuneable acidic properties, with neighbouring Lewis and Brønsted acid sites. These fluorides were successfully used as catalysts for acylation of 2-methylfuran with acetic anhydride (50 °C, atmospheric pressure)³³ and for condensation of 2,3,6-trimethylhydroquinone with isophytol (100 °C, atmospheric pressure).³⁴ In contrast, magnesium oxide (hydroxide) fluorides MgF_{2–x}(OH)_x possess basic properties. Such solids were successfully used as either basic catalysts for the Michael addition of 2-methylcyclohexane-1,3-dione to methyl vinyl ketone (25 °C, atmospheric pressure)³⁵ or catalytic supports.^{36–40} Moreover, the use of solid basic catalysts involves generally an activation step at high temperature to activate basic sites by removal of carbonate species. Finding an active catalyst which does not require this activation step could be interesting from energy saving and economic point of views when the reaction is performed at low temperature.

In this work, various hydroxide fluoride MgF_{2–x}(OH)_x solid samples with different F/Mg ratios were prepared by a sol–gel method according to the procedure developed by Scholz *et al.*⁴¹ The easy control of the F/Mg ratio of these materials allows fine tuning of their acid–base properties. These solid materials were evaluated as catalysts without preliminary thermal activation for aldol condensation of furfural and acetone under mild conditions (50 °C, atmospheric pressure) in a batch reactor. Based on these results, the nature of active sites was discussed and a reaction mechanism was proposed.

Experimental

Synthesis of catalysts

Magnesium hydroxide fluorides MgF_{2–x}(OH)_x with $x = 2, 1.5, 1, 0.5, 0.25$ and 0 were prepared by a sol–gel method, partly based on the work of Scholz *et al.*⁴¹ In the first step, the magnesium metal (3.23 g, Aldrich, 99.98%) was treated with methanol in excess (100 mL, Sigma-Aldrich, 99.8%) under reflux conditions for 6 h to form a Mg(OCH₃)₂ metal alkoxide solution. Various volumes of aqueous HF (48 wt% HF in water, Sigma-Aldrich, 99.99%) were added progressively under stirring conditions to obtain several HF/Mg molar ratios, ranging from 0.5 to 2. The amount of water (provided from aqueous HF or/and additional water) was adjusted to obtain in each case a H₂O/Mg ratio of 2 to favor the hydrolysis of remaining OCH₃ groups. A highly exothermic reaction occurred to obtain a sol. This sol was stirred for 24 h,

aged at ambient temperature for 24 h and dried at 100 °C for 24 h. According to this synthesis procedure, five solids named MgF_2 , $\text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25}$, $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$, $\text{MgF}(\text{OH})$ and $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ were obtained with initial HF/Mg molar ratios of 2, 1.75, 1.5, 1 and 0.5, respectively. To synthesize the sample named $\text{Mg}(\text{OH})_2$, the protocol was the same except that the aqueous HF solution was replaced by water (initial $\text{H}_2\text{O}/\text{Mg}$ molar ratio equal to 2.5).

Catalyst characterization

The magnesium composition of each catalyst was determined by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) using a PerkinElmer Optima 2000DV instrument. The fluorine content was measured by ion chromatography (DIONEX ICS-2000).

X-ray diffraction (XRD) patterns were collected between $2\theta = 5$ and 75° using a PANalytical EMPYREAN powder diffractometer using a $\text{Cu-K}\alpha$ monochromatized radiation source ($K\alpha = 1.54059 \text{ \AA}$) with a 0.1° step and 600 s dwell time. Phase identification was performed by comparison with the ICDS database reference files.

Textural properties were determined from N_2 adsorption-desorption isotherms, which were measured using a TRISTAR 3000 gas adsorption system at -196°C . Prior to N_2 adsorption, the samples were degassed overnight under secondary vacuum at 90°C . The specific surface area (S_{BET} in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) was calculated from the adsorption isotherm (P/P_0 between 0.05 and 0.20) using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method. The total pore volume was calculated from the adsorbed volume of nitrogen at P/P_0 equal to 0.99. The average mesopore-size distribution was calculated from the desorption isotherm branch using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method.

The measurement of the basicity was obtained by adsorption of CO_2 followed by FTIR spectroscopy using a Thermo Nicolet NEXUS 5700 spectrometer (resolution of 2 cm^{-1} and 128 scans per spectrum). Solid samples were pressed into thin pellets (15–30 mg) with a diameter of 16 mm under a pressure of $1\text{--}2 \text{ T cm}^{-2}$ and activated *in situ* for two hours under secondary vacuum (2×10^{-6} bar) at 90°C . After cooling down the samples until room temperature, CO_2 was introduced in the cell, which was placed under vacuum and heated at 50°C to remove physisorbed CO_2 . Finally, the IR spectrum was recorded and normalized at the same mass for each sample. The measurement of the acidity of all the solid samples was obtained by adsorption of CO followed by FTIR spectroscopy. Experiments were carried out with the same equipment and the same activation procedure (90°C) such as those used for CO_2 adsorption experiments. The cell was cooled down with liquid nitrogen to -173°C . Then successive doses of CO were introduced quantitatively and a spectrum was recorded after each adsorption until saturation. The final spectrum was recorded with 1 Torr CO at equilibrium pressure (saturation). All the spectra were normalized at the same mass of magnesium hydroxide fluoride samples (20 mg).

Transmission electron microscopy (TEM) experiments were carried out using a JEOL 2100 instrument (operated at 200 kV with a LaB6 source and equipped with a Gatan Ultra scan camera) coupled with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) allowing the determination of F, O, C and Mg contents. For EDS measurements, 10–15 analyses were performed for each studied sample (MgF_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{MgF}(\text{OH})$) to obtain an average value. SAED (selected area electron diffraction) experiments were also performed.

Catalytic procedure for aldol condensation of furfural and acetone

The reaction was carried out in a batch reactor fitted with a magnet stirrer and heated at 50°C . The catalyst (200 mg) was introduced in a mixture composed of furfural (5 mmol, Sigma-Aldrich, 99%, preliminarily distilled), acetone (10 mmol, 5 mmol or 2.5 mmol, Sigma-Aldrich, >99%), heptane (7.5 mmol, Sigma-Aldrich, 99%) and 2-methyltetrahydrofuran as solvents (5 mL, Alfa Aesar, 99%). Heptane, inert under these conditions, was used as an internal standard for quantitative analysis carried out by gas chromatography. Each liquid sample obtained after various reaction times (between 30 and 360 min) was analysed by using a Varian 430 chromatograph equipped with a CPSIL-5CB capillary column (length: 50 m; diameter: 0.25 mm, film thickness: $0.4 \mu\text{m}$) and a flame ionization detector. The oven temperature was programmed from 70°C to 150°C (5°C min^{-1}), then from 150°C to 250°C ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) and maintained at 250°C for 10 minutes. All the detected products were identified by co-injection of commercial samples and/or by using a Varian 3800 chromatograph coupled with a 1200 TQ mass spectrometer.

The conversion of furfural (X_{F} in %) and the yield in each product (Y in mol%) were calculated using the following equations, according to O'Neill *et al.*:⁴²

$$X_{\text{F}} = \frac{C_{\text{F},0} - C_{\text{F}}}{C_{\text{F},0}} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{\text{FAcOH}} = \frac{C_{\text{FAcOH}}}{C_{\text{F},0}} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{\text{FAc}} = \frac{C_{\text{FAc}}}{C_{\text{F},0}} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_{\text{F}_2\text{Ac}} = \frac{2 \cdot C_{\text{F}_2\text{Ac}}}{C_{\text{F},0}} \times 100 \quad (4)$$

with $C_{\text{F},0}$ being the initial concentration of furfural, C_{F} , C_{FAcOH} , C_{FAc} and $C_{\text{F}_2\text{Ac}}$ being the concentrations of various compounds determined at a given reaction time. Regardless of the catalysts, the molar balance carbon is between 95 and 100%.

Results and discussion

Characterization of the catalysts

The so-called $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sample was prepared by a sol-gel method without adding HF aqueous solution during the synthesis. The XRD pattern of this solid exhibited broad peaks highlighting a low rate of crystallinity (Fig. 1).

As expected, the formation of layered-methoxide magnesium with the $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ formula was observed attesting that the hydrolysis of magnesium alkoxide with water was incomplete even if water was added in excess, in agreement with the study of Rywak *et al.*⁴³ A weak shift towards lower angles of the peaks was observed in comparison with the peaks of the JCPDS file of the $\text{Mg}(\text{OH})_{1.3}(\text{OCH}_3)_{0.7}$ material. This composition is probably not entirely the same as our synthesized material explaining this shift. This solid sample exhibited a microstructure composed of crumpled sheets as shown by transmission electron microscopy (Fig. 2). The observation of sheets is in accordance with the formation of layered-methoxide magnesium as observed by XRD (Fig. 1). As expected from the stoichiometry of this sample ($\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$), the O/Mg ratio determined by EDS was close to 2.0. Using the same technique, the carbon content of this material was also evaluated. Indeed, a value of x corresponding to the number of OCH_3 groups was approximately in the range between 0.5 and 0.9, close to the reference indicated in the XRD patterns (equal to 0.7). The presence of such methoxy groups was confirmed by FT-IR (Fig. 3). Indeed, the bands between 2800 and 2950 cm^{-1} can be assigned to OCH_3 groups.⁴⁴

When an initial HF/Mg ratio equal to 2 was used during the synthesis, the solid corresponds to the MgF_2 crystallographic phase as shown by XRD (Fig. 1). The F/Mg molar ratio was determined by a combination of ICP-OES for the Mg content and ionic chromatography for the F content. The value, given in Table 1, is in agreement with the expected one. This solid sample can be defined by a homogeneous porous structure composed of small crystallites of 4–7 nm as

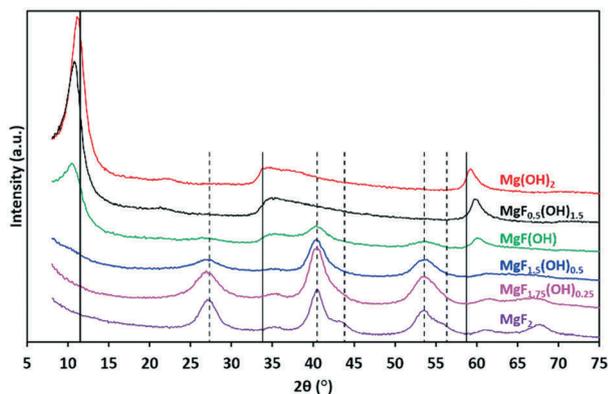


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples. Dashed lines: mean diffraction peaks of MgF_2 (JCPDS file no. 01-070-2268); solid lines: main diffraction peaks of $\text{Mg}(\text{OH})_{1.3}(\text{OCH}_3)_{0.7}$ (JCPDS file no. 00-022-1788).

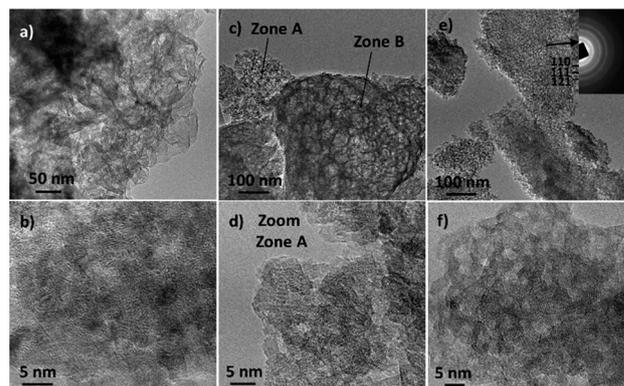


Fig. 2 TEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (a and b), $\text{MgF}(\text{OH})$ (c and d) and MgF_2 (e and f). Corresponding SAED pattern (inset image) of e.

observed by TEM (Fig. 2). The F/Mg ratio determined by EDS was close to 2.1 regardless of the analysed region attesting the formation of MgF_2 . From the corresponding energy-filtered SAED pattern, d spacing values of 3.4, 2.2 and 1.7 \AA were determined and corresponded to the (110), (111) and (121) diffraction planes of MgF_2 .

Several magnesium hydroxide fluoride solids $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$, with x equal to 0.25, 0.5, 1, 1.5 and 1.75, were also prepared by a sol-gel method as described in the Experimental section. For each solid sample, the experimental F/Mg ratio was close to the target value (Table 1). Under these conditions, competition between fluorolysis (reaction with HF) and hydrolysis (reaction with H_2O) occurred. As the rate of the former reaction being higher, the fluorine content in the magnesium hydroxide fluoride is easily tuned and reasonably controlled by the initial HF/Mg molar ratio thanks to this sol-gel method and increases linearly with the amount of HF added, in agreement with the results reported by Prescott *et al.*³⁵ In these samples, at least two crystallographic phases can be detected (Fig. 1). For example, the XRD pattern of the $\text{MgF}(\text{OH})$ sample exhibited the peaks of both MgF_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ phases. As expected, the higher the initial HF/Mg molar ratio used in solid synthesis, the higher the

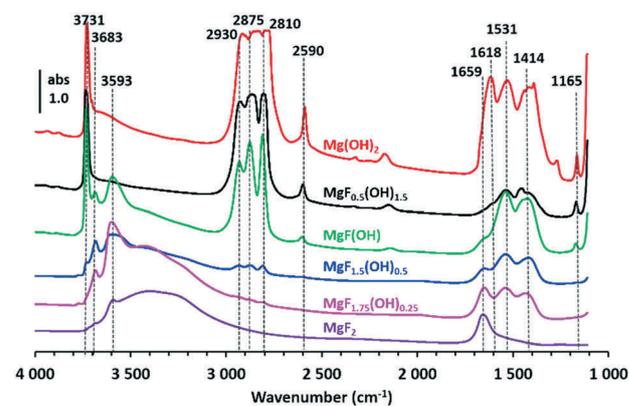


Fig. 3 IR spectra of $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples after activation at $90\text{ }^\circ\text{C}$ under vacuum.

Table 1 Physico-chemical properties of magnesium hydroxide fluoride $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples

Catalyst	F/Mg ratio ^a	S_{BET}^b ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{pore}^c ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	d_{pore}^d (nm)	Basicity ^e (a.u.)
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0	313	0.56	6.1	0.005
$\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$	0.4	630	0.73	4.5	0.039
$\text{MgF}(\text{OH})$	1.1	599	0.75	5.2	0.069
$\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$	1.6	406	0.75	7.2	0.174
$\text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25}$	1.8	387	0.55	6.0	0.068
MgF_2	2.0	280	0.26	4.4	0

^a Fluorine content measured by ionic chromatography and Mg content measured by ICP-OES. ^b Specific surface area measured by the BET method. ^c Total pore volume calculated at P/P_0 equal to 0.99. ^d Average pore size deduced from the BJH method using the desorption branch. ^e Determined from the area of the band at 1225 cm^{-1} obtained after activation at 90°C under vacuum and adsorption-desorption of CO_2 at 50°C (values deduced from the spectra presented in Fig. 4).

contribution of the MgF_2 phase in the considered pattern at the expense of the $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ phase.

The formation of this intimate mixture of phases was confirmed by TEM analysis (Fig. 2). As an example, two well separated zones were visible in the TEM image for the $\text{MgF}(\text{OH})$ sample (Fig. 2c). Zone “A” presents a microstructure comparable to the MgF_2 phase given in Fig. 2f. The determined F/Mg ratio of 1.9 by EDS was close to the expected value (equal to 2). The corresponding SAED pattern (not shown in Fig. 2d) was equivalent to the inset in Fig. 2e. Zone “B” with crumpled sheets is similar to the $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ phase shown in Fig. 2b. In addition, an O/F/Mg ratio of 1.2/0.9/1 measured by EDS indicates the presence of an intimate mixture of MgF_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ in zone “B”. Nevertheless, the insertion of a fraction of fluorine in $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ and of a hydroxyl group in MgF_2 cannot be obviously excluded to form the $\text{MgF}_{2-x-y}(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$ mixed phase as already proposed.³⁵ Moreover, taking into account the low crystallinity of these samples showed by XRD (Fig. 1), each phase is composed of randomly-dispersed small domains leading to a very close proximity and a high amount of interfaces between them.

The adsorption-desorption isotherms of all the solids are shown in Fig. S1.† A type IV isotherm according to the IUPAC classification was observed for all the samples regardless of the fluorine content showing the formation of mesoporous solids with a pore volume between 0.3 and $0.7 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ (Table 1). The average pore size determined by the BJH method is between 4 and 7 nm for all the materials. The specific surface areas of these solids are very high (from $280 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for MgF_2 to $630 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ for $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$), in accordance with the low crystallinity observed by XRD (Fig. 1). These surface areas are relatively close to the values obtained for the magnesium hydroxide fluorides prepared under similar conditions by Scholz *et al.*⁴¹ Interestingly, the specific surface areas of the $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples were drastically higher than those of MgF_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pure materials. The synthesis of an intimate mixture of MgF_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ allowed hence very high specific surface areas to be obtained. This can be explained by a delay in the crystallization processes due to the presence of a second phase which affects the rate of crystallization of the first one.³⁶ This phenomenon

is in favour of the nanoparticle formation, as observed by TEM (Fig. 2).

After their activation under secondary vacuum at 90°C , all the catalysts, initially synthesized at 100°C , were characterized by FT-IR before (Fig. 3) and after CO_2 adsorption (Fig. 4). Regarding the spectra shown in Fig. 3, the sharp band observed around 3730 cm^{-1} is assigned to $\nu_{(\text{MgO}-\text{H})}$.⁴¹ As expected, the intensity of this band decreases with the increase of the fluorine content, due to the lower amount of OH groups. According to Prescott *et al.*,³⁵ a weak band centred at 3683 cm^{-1} can be attributed to the bridging of OH groups in $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples, especially observed when $x \leq 1$, *i.e.* for $\text{MgF}(\text{OH})$, $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ and $\text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25}$ samples. The bands at 2930 , 2870 and 2810 cm^{-1} can be attributed to $\nu_{(\text{CH})}$ of the methoxy groups present in these magnesium hydroxide fluoride samples.⁴¹ The decrease of their intensity with the increase of the F content can be explained by the lower amount of the $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ phase in the solid samples, in accordance with XRD analysis. The strong bands between 1650 and 1400 cm^{-1} originate from carbonate and hydrogen carbonate species formed by the reaction of atmospheric CO_2 with the basic sites of the $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ materials.^{35,41} The strong intensity of these bands observed for the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ solid can be explained by the highest basicity of

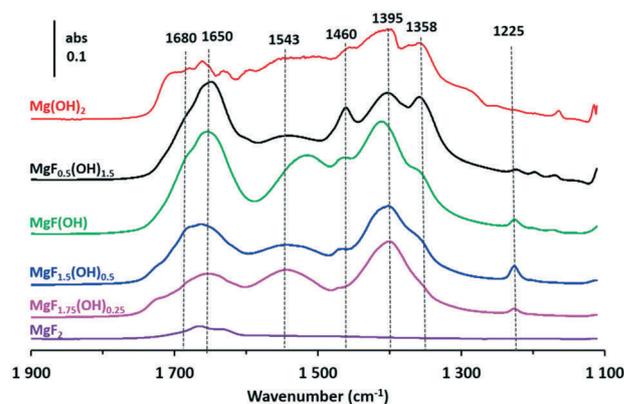


Fig. 4 Difference in the IR spectra obtained after CO_2 adsorption at 50°C and after activation at 90°C under vacuum of $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples with $0 \leq x \leq 2$.

this solid. In addition, adsorbed water can lead to a broad band located between 3400 and 3600 cm^{-1} and a sharp band around 1659 cm^{-1} , as reported by Rywak *et al.*⁴³ These bands were particularly intense in the IR spectra of solids having $x \leq 0.5$, indicating that the presence of fluorine seems to favour the retention of adsorbed water. This is probably linked to the increase of the Lewis acidity of solid samples with the fluorine content as confirmed below with the characterization of acidity. It can be noted that the activation step used for IR analysis (degassing at 90 °C under vacuum) was insufficient to remove all the water adsorbed on these samples.

According to the results reported by Wuttke *et al.*,⁴⁵ the OH groups present on such $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ materials exhibit either acidic or basic properties. This is obviously due to the stronger inductive effect of fluorine atoms in comparison to oxygen atoms. Thus, the easy control of the F/Mg ratio of these materials by the sol-gel process allows fine tuning of their acid-base properties. When x is low (about less than 0.1) corresponding to the so-called MgF_2 in the present study, it was proposed that OH groups in minor quantities are Brønsted acid sites and this solid is an acidic material, exhibiting mainly Lewis acidity attributed to the presence of under-coordinated Mg^{2+} species.^{46,47} It can explain the absence of IR bands in the carbonate and hydrogen carbonate regions (between 1350 and 1640 cm^{-1}) as shown in Fig. 3. In contrast, with x higher than 0.1, the OH groups can be considered as basic sites. Consequently, several bands between 1350 and 1640 cm^{-1} can be observed due to the reaction between hydroxyl groups and atmospheric CO_2 . Besides, their intensity increased with the decrease of the fluorine content.

To more deeply understand the acid-base properties of the as-synthesized $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples, additional experiments using the CO_2 adsorption-desorption procedure were carried out at 50 °C under vacuum. The spectra shown in Fig. 4 were obtained through subtraction between the spectra realized after CO_2 adsorption followed by heating at 50 °C under vacuum and those measured after the activation procedure at 90 °C (shown in Fig. 3). As expected, no bands were observed for MgF_2 highlighting the absence of basic sites on this solid. For all the other samples, several bands appeared between 1100 and 1900 cm^{-1} , showing that some basic sites remained available to adsorb CO_2 and to form carbonate and bicarbonate species.^{48–50} The decrease of the fluorine content is linked to an increase of several bands, including notably those located at 1358 and 1460 cm^{-1} , which could be attributed to the presence of carbonate species. These species can be formed on strong basic sites. In contrast, the band at 1225 cm^{-1} which corresponds to the $\delta_{(\text{OH})}$ vibration of hydrogen carbonate species allows evaluation of the presence of basic sites with moderate strength. The area of this band is reported in Table 1 for all the solids. Surprisingly, the amount of these sites increases with the fluorine content in $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ series (x in the range of 2–0.5), whereas the inductive effect of fluorine is rather known to decrease the basicity of the solids.⁴⁵ The higher amount of basic hydroxyl groups with low strength can be explained by the higher

amount of fluorine in the vicinity of these hydroxyl groups leading to a decrease in the strength of basicity. In the case of low-fluorine-containing magnesium hydroxide fluorides, the majority of hydroxyl groups are probably basic with high strength which react with CO_2 in ambient air. Thus, the fluorine atoms included in these materials act as stabilizers of basic hydroxyl groups with low strength explaining why $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ retains a higher amount of basic hydroxyl groups.

The acidic properties were also determined by adsorption of CO followed by IR. CO is a suitable probe molecule for the characterization of Lewis acidity because the $\nu(\text{CO})$ frequency is very sensitive to the local cationic environment.⁵¹ After CO adsorption, this band shifts more or less depending on the strength of Lewis acidity: the stronger the Lewis acidity, the higher the shift. The spectra obtained after CO saturation for each catalyst are reported in Fig. 5. Except for $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$, the main $\nu(\text{CO})$ band is observed at 2180 cm^{-1} and corresponds to CO adsorbed on Lewis acid sites with moderate strength.^{52,53} Taking into account that no significant shift was observed in the OH region (around 3700 cm^{-1}), which is characteristic of CO adsorption on Brønsted acid sites (not shown here),⁵⁴ we can reasonably assign the band at 2180 cm^{-1} to an interaction of CO with Lewis acid sites. The low Brønsted acidity on MgF_2 prepared under the same conditions was already observed.⁴⁷ Conversely, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ have no or few Lewis acid sites. Only a band at 2138 cm^{-1} is observed corresponding to the weak and unspecific CO adsorption (physisorbed CO species).⁵³ As expected, the Lewis acidity increases with the fluorine content as shown by the increase of the surface of the IR band located at 2180 cm^{-1} .

Catalytic properties of magnesium hydroxide fluorides

The activity of magnesium hydroxide fluorides was evaluated in aldol condensation of furfural (Furf) and acetone (Ac) at 50 °C under atmospheric pressure. Except for the MgF_2 sample which was totally inactive in this reaction, furfural

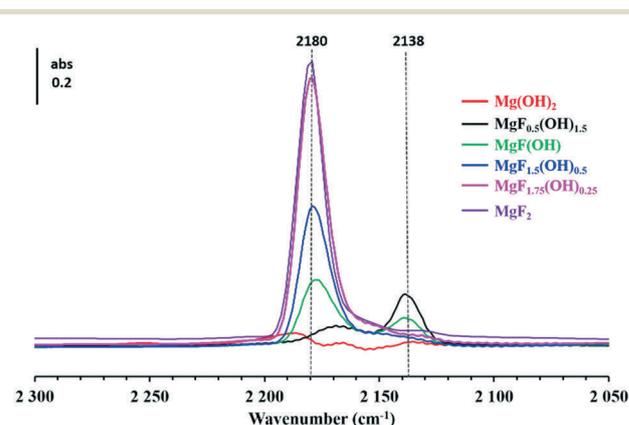


Fig. 5 Difference of the IR spectra obtained after CO adsorption at saturation at -173 °C and after activation at 90 °C under vacuum of $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples with $0 \leq x \leq 2$.

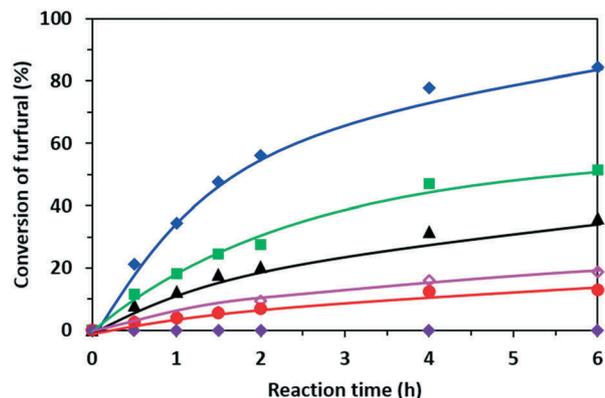


Fig. 6 Aldol condensation of furfural and acetone over magnesium hydroxide fluorides ($\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$) at 50 °C under atmospheric pressure (furfural/acetone ratio equal to 0.5). Influence of the reaction time on the conversion of furfural over $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (●), $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$ (▲), $\text{MgF}(\text{OH})$ (■), $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ (◆), $\text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25}$ (◇) and MgF_2 (◆).

conversion increased with the increase of the experiment duration (Fig. 6). The $\text{Mg}(\text{OH})_2$ sample, which was synthesized in the absence of fluorine, led to only a conversion of furfural close to 13% after 6 h of reaction. Interestingly, the presence of fluorine in solids favoured their catalytic properties for aldol condensation of furfural. Indeed, the conversions of furfural ranged between 19 and 84% after 6 hours, depending on the F/Mg ratio used, the most active being the $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ sample. It can be mentioned that the difference in the specific surface area between catalysts seems to be not a key parameter to explain the difference in the catalytic properties of the magnesium hydroxide fluorides. Indeed, $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ exhibited a lower specific surface area than $\text{MgF}_{0.5}(\text{OH})_{1.5}$, 406 and 630 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively (Table 1), but the former was about 2.7 times more active than the latter (Fig. 7). In the same way, while the specific surface areas of

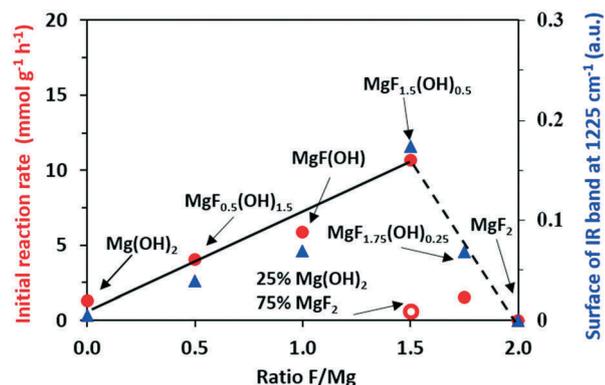


Fig. 7 Aldol condensation of furfural and acetone over magnesium hydroxide fluorides $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ and over a mechanical mixture composed of 25 wt% of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and 75 wt% of MgF_2 at 50 °C under atmospheric pressure (furfural/acetone ratio equal to 0.5). Effect of the F/Mg molar ratio (i) on the initial reaction rate of aldol condensation of furfural with acetone (red) and (ii) on the number of medium basic sites evaluated by the area of the band determined at 1225 cm^{-1} after CO_2 adsorption-desorption at 50 °C (blue).

$\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ and $\text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25}$ are very close (406 and 387 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, respectively), the former is much more active than the latter (Fig. 7). Such a finding was already observed for several mixed oxides used as catalysts for aldol condensation of furfural and acetone.²⁴ On the other hand, a commercial MgO basic catalyst was also evaluated for this reaction under the same experimental conditions (without an activation step). The obtained conversion was only 13% after 6 h of reaction showing the potential for using hydroxide fluoride as a catalyst for the aldol condensation of furfural with acetone.

The initial reaction rate of each catalyst can be evaluated by taking the tangent at the origin of each curve depicted in Fig. 6. Interestingly, a linear correlation was found between the initial reaction rate and the F/Mg molar ratio until 1.5 (Fig. 7). Indeed, an increase of the F/Mg ratio in the catalyst, between 0 and 1.5, favored the reaction rate in aldol condensation. Nevertheless, the two samples with the highest F/Mg ratios (1.75 and 2) exhibited a very limited activity. The initial reaction rate of $\text{MgF}_{1.75}(\text{OH})_{0.25}$ was about 7 times lower than that of $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$, and MgF_2 was totally inactive. It was already reported that this type of catalyst exhibited virtually only acidity.^{40,47} Here, this is confirmed by the characterization of acid-base properties using both CO and CO_2 probe molecules. As proposed by Kikhtyanin *et al.*,²⁶ such a reaction was rather catalyzed by Brønsted acid sites explaining, at least in part, the poor catalytic properties of MgF_2 for aldol condensation of furfural. Moreover, acidic catalysts were often used under more drastic experimental conditions, between 100 °C (ref. 29 and 30) and 140 °C,²⁸ *i.e.* at higher temperature than the one used in the present study (50 °C).

A correlation was also found between the F/Mg molar ratio and the surface of the IR band at 1225 cm^{-1} measured after adsorption of CO_2 as shown in Fig. 7. As indicated in the previous part, such a band corresponds to $\delta_{(\text{OH})}$ of hydrogen carbonate species and allows quantification of the number of basic sites with moderate strength.⁴⁸⁻⁵⁰ Consequently, the aldol condensation activity can be directly connected to the number of OH groups involved in the formation of hydrogen carbonate species deduced from CO_2 adsorption experiments. Such a correlation was already reported between the activity for carbon oxysulfide hydrolysis of various mixed oxides ($\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ and $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) and the intensity of the band at 1225 cm^{-1} .^{48,49} As observed in Fig. 4, other basic sites are present in our samples characterized by the bands at 1358 and 1460 cm^{-1} attributed to the presence of carbonate species produced by the reaction with CO_2 . The intensity of these bands increases with the decrease of fluorine in the magnesium hydroxide fluoride (Fig. 4), which is the opposite of the evolution of catalytic properties (Fig. 7). Nevertheless, we cannot totally exclude its involvement in the aldol condensation reaction as an active site, even if its influence is probably minor.

For this reaction, the involvement of two types of active sites has been suggested: electron-donating sites (hydroxyl ions and/or oxide-ion defects) acting as basic sites and Lewis acid sites (coordinatively unsaturated metal sites).⁵⁵

Similarly, we can propose the participation of the two types of sites to explain the catalytic properties of the $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ solid materials: a vacancy on magnesium present on the MgF_2 phase, acting as a Lewis acid site, and hydroxyl groups with moderate strength present on the $\text{Mg}(\text{OH})_2$ phase, acting as basic sites (Scheme 2). The reaction was then produced at the interface between both phases where basic and acid sites are close and it was facilitated by the probably high concentration of interfaces in these nanoscopic materials as discussed previously. Moreover, since the formation of an amorphous $\text{MgF}_{2-x-y}(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$ mixed phase cannot be excluded, some acid-pair sites can also be present on the same phase: a Lewis acid site (under-coordinated magnesium stabilized by the presence of fluorine) in the vicinity of a basic site (hydroxyl group). In order to validate this hypothesis, a mechanical mixture containing 25 wt% of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and 75 wt% of MgF_2 was evaluated as a catalyst for this reaction. The initial rate of this mechanical mixture was about 17 times lower than that of the corresponding $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ confirming the necessity to obtain neighboring sites thanks to the intimate mixture of MgF_2 and $\text{Mg}(\text{OH})_{2-x}(\text{OCH}_3)_x$ prepared by the sol-gel method used in our work.

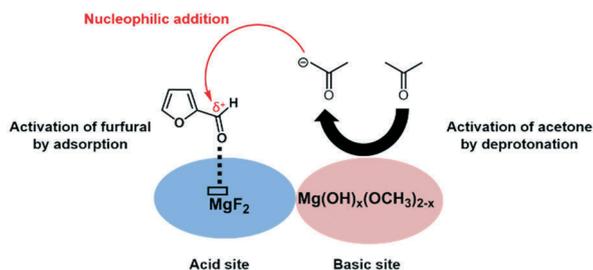
The basic site can lead to the formation of carbanion species from the abstraction of the α -proton from acetone (Scheme 2). The Lewis acid site could favor the nucleophilic addition onto furfural through its adsorption by the oxygen atom of the carbonyl group. Such an assumption, *i.e.* the participation of a Lewis acid site located in the vicinity of a basic site with medium strength, to explain the catalytic properties of different mixed-oxide catalysts (Mg–Zr, Mg–Al and Ca–Zr) in aldol condensation of furfural, has been already suggested by Faba *et al.*²⁴ In addition, these authors proposed that the activity of mixed-oxide catalysts was promoted by medium-strength basic sites, in accordance with our proposals.

It is very important to mention that all the $\text{MgF}_{2-x}(\text{OH})_x$ samples were used without any treatment. Indeed, as basic solids are very sensitive to ambient atmosphere by reaction with several molecules such as H_2O or CO_2 , it is known that their use as basic catalysts requires a pre-treatment at a high temperature (300–800 °C depending on the solid composition and the basic site strength) before the reaction in order to reveal basic sites on the catalytic surface.⁵⁶ For example, the calcination of a Mg–Al hydrotalcite material at 450 °C

resulted in doubling of the furfural conversion for its aldol condensation.²⁵ In addition, this activation step can lead to a drastic decrease of the specific surface area of the solid and thus of the amount of active sites. The preparation of basic solid catalysts allowing basic sites to be retained without a calcination step is hence very attractive for, at least, both reasons: (i) to avoid costly heat-treatment for an industrial process, particularly for a reaction performed at low temperatures (lower than 100 °C) which does not require devices adapted for high temperature, and (ii) to retain high specific surface areas which will be favourable to maintain a high active site concentration.

The ability to reuse the $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ sample catalyst was also investigated. For that, after 6 h of aldol condensation, the spent catalyst was filtered and dried at 90 °C overnight. The recovered catalyst was introduced in a new reaction mixture (second run). Unfortunately, the furfural conversion obtained after 6 hours during this second run was only close to 10%. This value was thus much lower than the one obtained during the first run (equal to 84%, Fig. 6) showing strong deactivation of this kind of catalyst. As evidence, further investigations are needed to understand the deactivation mode that occurs and to investigate experimental procedures allowing their catalytic properties to be restored. Obviously, this procedure should not include heat treatment at high temperatures in order to keep the advantages of using these catalysts without an activation step. This is, however, outside the topic of the present study and hence we will discuss this research topic in a forthcoming publication.

The effect of the reaction time on the conversion of furfural and on the yields of all the detected products over $\text{MgF}_{1.5}(\text{OH})_{0.5}$ is given in Fig. S2 (see the ESI†). As expected, three products were observed, their quantity depending on the reaction time. Accordingly with the accepted reaction route, aldol condensation of furfural and acetone over magnesium hydroxide fluorides results in the successive formation of FAC–OH (4-(furan-2-yl)-4-hydroxybutan-2-one), FAC (4-(furan-2-yl)but-3-en-2-one) and F_2Ac (1,5-di(furan-2-yl)penta-1,4-dien-3-one), as depicted in Scheme 1. Surprisingly, FAC–OH, expected as the only primary product, was detected in low quantities even at a low level of furfural conversion, its yield being only equal to 4 mol% at 22 mol% conversion (after 30 min of reaction). An increase of the reaction time led to an increase of the yield of the two other products: FAC obtained by dehydration of FAC–OH and F_2Ac arising from the interaction of FAC–OH with another furfural molecule. Irrespective of the reaction time and thus the furfural conversion, the furanic dimer (F_2Ac) was always the main product. This result can be explained by the fact that the kinetic constant of the final reaction (condensation of FAC and Furf) is much greater than the condensation of acetone and furfural yielding C8 units (initial reactions), as demonstrated by Faba *et al.*²⁴ In addition, as shown in Table 2, the selectivity of the four catalysts containing fluoride was practically independent of their fluorine content. Indeed, the main product was always the furanic dimer, its amount being close to 50 mol%



Scheme 2 Proposals concerning the active sites involved during the aldol condensation of furfural and acetone.

Table 2 Aldol condensation of furfural and acetone at 50 °C under atmospheric pressure over magnesium hydroxide fluorides. Effect of the catalyst on the product distribution determined at the same level of conversion of furfural (close to 30%) except for Mg(OH)₂

Catalyst	Conv. furfural (%)	Distribution of products (%)		
		F _{Ac} -OH	F _{Ac}	F ₂ Ac
Mg(OH) ₂	13	30	35	35
MgF _{0.5} (OH) _{1.5}	34	16	34	50
MgF(OH)	28	19	37	44
MgF _{1.5} (OH) _{0.5}	34	16	36	48
MgF _{1.75} (OH) _{0.25}	27	17	33	50

irrespective of the catalyst. As F₂Ac is a more bulky molecule compared to F_{Ac}, the fact that the former was favoured compared to the latter over magnesium hydroxide fluoride catalysts seems to indicate the absence of diffusion limitations over these mesoporous catalysts. It is important to emphasize that diacetone alcohol produced by aldol condensation of acetone was never detected under our experimental conditions.

The influence of the composition of the reactant feed on the catalytic properties of MgF_{1.5}OH_{0.5} was also investigated. It can be observed that the molar ratio of reactants for aldol condensation plays a significant role in both the activity and the selectivity of the catalyst. Indeed, Fig. S3 (see the ESI†) shows that the presence of excess acetone favours the consumption of furfural by aldol condensation. Actually, with the same initial molar quantity of furfural (5 mmol), the use of a furfural/acetone ratio equal to 0.5 allowed conversion of more than 4 mmol of furfural after 6 hours while the use of a furfural/acetone molar ratio equal to 2 led only to the transformation of 1.3 mmol of furfural. As evidence, the conversion of furfural is limited to 50% in the latter case. Consequently, a higher furfural/acetone ratio decreases considerably the initial reaction rate (from 10.7 to 2.5 mmol g⁻¹ h⁻¹) since excess furfural may engender unnecessary adsorption on Lewis acid sites and thereby could inhibit the access of acetone to the neighbouring basic sites. As a result, less active carbanion species can be formed when excess

furfural was used hence restraining its transformation. However, excess furfural led to better selectivity to the furanic dimer (F₂Ac) as highlighted in Fig. 8. Indeed, when the molar ratio of furfural/acetone was increased from 0.5 to 2, the selectivity for the formation of dimer species (F₂Ac) increased by 38%.

Conclusions

It was demonstrated that magnesium hydroxide fluorides MgF_{2-x}(OH)_x can be used as efficient catalysts without preliminary thermal activation for aldol condensation of furfural and acetone under mild conditions (50 °C, under atmospheric pressure). A strong effect of the F/Mg molar ratio used during the synthesis of fluorides on their catalytic properties was highlighted. An optimum was determined for a F/Mg ratio equal to 1.5. This optimum was attributed to the presence of an intimate mixture of MgF₂ and Mg(OH)₂ phases allowing generation of active sites combined with an under-coordinated magnesium in the MgF₂ phase, acting as a Lewis acid site, in the vicinity of hydroxyl groups with moderate strength in the Mg(OH)_{2-x}(OCH₃)_x phase. Moreover, it was highlighted that the presence of fluorine allows stabilization of the basic sites with moderate strength at ambient temperature, allowing the use of these catalysts without activation pre-treatment, a great benefit for an industrial point of view. Such a hydroxide fluoride catalyst favored the C13 dimer species, particularly in excess of furfural. The present work confirms the potential of nanosized magnesium hydroxide fluorides as heterogeneous acid–base catalysts for aldol condensation reactions. The easy tuning of their acid–base properties and their high specific surface area make them attractive for other reactions involved in catalytic processes.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Minrui Xu acknowledges a PhD fellowship from Solvay. Stéphane Célerier, Frédéric Richard and Jean-Marc Clacens acknowledge financial support from the European Union (ERDF) and “Region Nouvelle Aquitaine”.

Notes and references

- 1 A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2411–2502.
- 2 G. W. Huber, S. Iborra and A. Corma, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4044–4098.
- 3 H. Kobayashi and A. Fukuoka, *Green Chem.*, 2013, **15**, 1740–1763.
- 4 S. Dutta, S. De, B. Saha and M. I. Alam, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **2**, 2025–2036.
- 5 M. J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chem.*, 2014, **16**, 516–547.

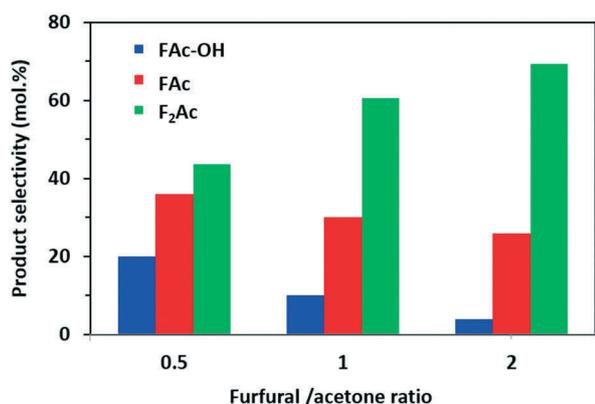


Fig. 8 Aldol condensation of furfural and acetone over MgF_{1.5}(OH)_{0.5} at 50 °C under atmospheric pressure. Influence of the furfural/acetone ratio on the distribution of products at iso-conversion of furfural (close to 20%).

- 6 I. Delidovich, K. Leonhard and R. Palkovits, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2803–2830.
- 7 W. Xu, H. Wang, X. Liu, J. Ren, Y. Wang and G. Lu, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 3924–3926.
- 8 L. Bui, H. Luo, W. R. Gunther and Y. Román-Leshkov, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, 52, 8022–8025.
- 9 J. Wu, G. Gao, J. Li, P. Sun, X. Long and F. Li, *Appl. Catal., B*, 2017, 203, 227–236.
- 10 Z. J. Brentzel, K. J. Barnett, K. Huang, C. T. Maravelias, J. A. Dumesic and G. W. Huber, *ChemSusChem*, 2017, 10, 1351–1355.
- 11 H. Li, A. Riisager, S. Saravanamurugan, A. Pandey, R. S. Sangwan, S. Yang and R. Luque, *ACS Catal.*, 2018, 8, 148–187.
- 12 R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter and J. A. Dumesic, *ChemSusChem*, 2008, 1, 417–424.
- 13 R. Xing, A. V. Subrahmanyam, H. Olcay, W. Qi, G. P. van Walsum, H. Pendse and G. W. Huber, *Green Chem.*, 2010, 12, 1933–1946.
- 14 J. Yang, N. Li, S. Li, W. Wang, L. Li, A. Wang, X. Wang, Y. Cong and T. Zhang, *Green Chem.*, 2014, 16, 4879–4884.
- 15 Q. Xia, Y. Xia, J. Xi, X. Liu and Y. Wang, *Green Chem.*, 2015, 17, 4411–4417.
- 16 R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, 6, 1829–1841.
- 17 L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Appl. Catal., B*, 2014, 160–161, 436–444.
- 18 L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 1473–1484.
- 19 L. Faba, E. Díaz, A. Vega and S. Ordóñez, *Catal. Today*, 2016, 269, 132–139.
- 20 R. Ramos, Z. Tišler, O. Kikhtyanin and D. Kubička, *Appl. Catal., A*, 2017, 530, 174–183.
- 21 N. Fakhfakh, P. Cognet, M. Cabassud, Y. Lucchese and M. D. de Los Ríos, *Chem. Eng. Process.: Process Intensif.*, 2008, 47, 349–362.
- 22 W. Shen, G. A. Tompsett, K. D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C. P. Grey, W. C. Conner, S. M. Auerbach and G. W. Huber, *Appl. Catal., A*, 2011, 392, 57–68.
- 23 I. Sádaba, M. Ojeda, R. Mariscal, J. L. G. Fierro and M. L. Granados, *Appl. Catal., B*, 2011, 101, 638–648.
- 24 L. Faba, E. Díaz and S. Ordóñez, *Appl. Catal., B*, 2012, 113, 201–211.
- 25 D. Nguyen Thanh, O. Kikhtyanin, R. Ramos, M. Kothari, P. Ulbrich, T. Munshi and D. Kubička, *Catal. Today*, 2016, 277, 97–107.
- 26 O. Kikhtyanin, V. Kelbichová, D. Vitvarová, M. Kubů and D. Kubička, *Catal. Today*, 2014, 227, 154–162.
- 27 M. Su, W. Li, T. Zhang, H. Xin, S. Li, W. Fan and L. Ma, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, 7, 3555–3561.
- 28 H. Li, Z. Xu, P. Yan and Z. C. Zhang, *Green Chem.*, 2017, 19, 1751–1756.
- 29 O. Kikhtyanin, D. Kubička and J. Čejka, *Catal. Today*, 2015, 243, 158–162.
- 30 S. Rojas-Buzo, P. García-García and A. Corma, *Green Chem.*, 2018, 20, 3081–3091.
- 31 S. Célérier and F. Richard, *Catal. Commun.*, 2015, 67, 26–30.
- 32 E. Kemnitz, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 786–806.
- 33 F. Frouri, S. Célérier, P. Ayrault and F. Richard, *Appl. Catal., B*, 2015, 168, 515–523.
- 34 S. M. Coman, S. Wuttke, A. Vimont, M. Daturi and E. Kemnitz, *Adv. Synth. Catal.*, 2008, 350, 2517–2524.
- 35 H. A. Prescott, Z.-J. Li, E. Kemnitz, J. Deutsch and H. Lieske, *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 4616–4628.
- 36 M. Wojciechowska, A. Wajnert, I. Tomska-Foralewska, M. Zieliński and B. Czajka, *Catal. Lett.*, 2009, 128, 77–82.
- 37 I. Tomska-Foralewska, M. Zieliński, M. Pietrowski, W. Przystajko and M. Wojciechowska, *Catal. Today*, 2011, 176, 263–266.
- 38 M. Zieliński, I. Tomska-Foralewska, M. Pietrowski, W. Przystajko and M. Wojciechowska, *Catal. Today*, 2012, 191, 75–78.
- 39 M. Zieliński, A. Kiderys, M. Pietrowski, I. Tomska-Foralewska and M. Wojciechowska, *Catal. Commun.*, 2016, 76, 54–57.
- 40 S. Célérier, S. Morisset, I. Batonneau-Gener, T. Belin, K. Younes and C. Batiot-Dupeyrat, *Appl. Catal., A*, 2018, 557, 135–144.
- 41 G. Scholz, C. Stosiek, M. Feist and E. Kemnitz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2012, 2337–2340.
- 42 R. E. O'Neill, L. Vanoye, C. De Bellefon and F. Aiouache, *Appl. Catal., B*, 2014, 144, 46–56.
- 43 A. A. Rywak, J. M. Burlitch and T. M. Loehr, *Chem. Mater.*, 1995, 7, 2028–2038.
- 44 Y. Diao, W. P. Walawender, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde and T. Ricker, *Chem. Mater.*, 2002, 14, 362–368.
- 45 S. Wuttke, A. Vimont, J.-C. Lavalley, M. Daturi and E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 5113–5120.
- 46 I. Agirrezabal-Telleria, Y. Guo, F. Hemmann, P. L. Arias and E. Kemnitz, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, 4, 1357–1368.
- 47 F. Richard, S. Célérier, M. Vilette, J.-D. Comparot and V. Montouillout, *Appl. Catal., B*, 2014, 152–153, 241–249.
- 48 C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier and J. C. Lavalley, *J. Mol. Catal.*, 1993, 84, 283–297.
- 49 C. Lahousse, F. Maugé, J. Bachelier and J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1995, 91, 2907–2912.
- 50 J. Szanyi and J. H. Kwak, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 15117–15125.
- 51 K. I. Hadjiivanov and G. N. Vayssilov, in *Advances in Catalysis*, Academic Press, 2002, vol. 47, pp. 307–511.
- 52 T. Krahl, A. Vimont, G. Eltanany, M. Daturi and E. Kemnitz, *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 18317–18325.
- 53 A. Astruc, C. Cochon, S. Dessources, S. Célérier and S. Brunet, *Appl. Catal., A*, 2013, 453, 20–27.
- 54 S. Wuttke, S. M. Coman, J. Kröhnert, F. C. Jentoft and E. Kemnitz, *Catal. Today*, 2010, 152, 2–10.
- 55 M. Akimoto and I. G. D. Lana, *J. Catal.*, 1980, 62, 84–93.
- 56 H. Hattori, *Appl. Catal., A*, 2015, 504, 103–109.

Résumé

Les applications de catalyseurs homogènes sont généralement limitées dans les processus chimiques industriels en raison des déchets massifs et de la séparation du catalyseur avec les matières premières et les produits au cours des processus de production industrielle. En conséquence, l'hétérogénéisation de catalyseurs homogènes sur des supports solides a souvent été étudiée et s'est révélée plus prometteuse pour les applications industrielles. Néanmoins, non seulement la synthèse complexe du catalyseur, mais également les faibles charges de sites actifs et les faibles rendements qui en résultent contribuent au coût élevé des catalyseurs supportés. Pour remédier à la déficience de la catalyse sur support, les scientifiques ont travaillé sur la fonctionnalisation directe du support solide via la construction de liaisons covalentes. Parmi les approches de fonctionnalisation à l'étude, la chimie du diazonium développée par Griess devient de plus en plus populaire et attrayante puisque cette méthode prometteuse permet de greffer différents motifs organiques sur divers supports solides. Au cours des dernières années, la fonctionnalisation des matériaux carbonés a été largement développée car le carbone est un matériau peu coûteux et largement disponible.

Dans ce travail, la fonctionnalisation spontanée de matériaux carbonés (Darco KB-G; Norit SX2 et Vulcan XC72) a conduit à des solides basiques ou acides en greffant respectivement différents groupements aminophényle (phénylimidazole; N, N, diméthylaniline, aniline, phénylmorpholine) pour les solides basiques et le groupe phényle sulfonique pour les solides acides, via la chimie du diazonium.

Les solides fonctionnalisés ont été caractérisés par différentes techniques (analyse élémentaire, adsorption-désorption de N₂, ATG, MEB, FT-IR, XPS et Spectroscopie de Raman) et utilisés dans différentes réactions modèles pour valoriser des molécules plateformes bio-ressourcées, en particulier le furfural. Par exemple, la condensation de Knœvenagel entre le furfural et le malononitrile dans des conditions douces conduisant au 2-furanylméthylène malononitrile et à l'eau, illustre l'utilité et l'efficacité de ces nouveaux solides basiques. Le solide basique Darco-0.5PDA a montré une activité catalytique élevée lors de la condensation du furfural et du malononitrile par Knœvenagel dans des conditions expérimentales douces (40 °C, P_{atm}). Les performances catalytiques des solides acides fonctionnalisés ont été évaluées dans la réaction d'acétalisation du dodécylaldéhyde avec l'éthylène glycol à 60 °C à pression atmosphérique dans des conditions classiques et PIC (*Pickering Interfacial Catalysis*) sans solvant. Les expériences montrent que les émulsions de Pickering dodécyl aldéhyde / éthylène glycol solides sont stabilisées par l'acide amphiphile synthétisé et démontrent une bonne stabilité et une bonne activité dans une acétalisation biphasique sans solvant.

Mots clés : charbon actif, catalyse hétérogène, chimie du diazonium, réaction biphasique, réaction de Knœvenagel

Abstract

Homogeneous catalyst applications are usually limited in industrial chemical processes because massive wastes are produced and catalyst separation with raw materials and products is inconvenient during industrial production processes. As a result, the heterogenization of homogeneous catalysts onto solid supports was often investigated and proven to be more promising for industrial applications. Nevertheless, not only the tedious catalyst synthesis but also the low catalyst loadings and the resulting low efficiencies contribute to the high cost of supported catalysts. To remedy the deficiency of supported catalysis, scientists have worked on direct functionalization of solid support via covalent bond building. Among the approaches of functionalization being investigated, the chemistry of diazonium developed by Griess is becoming more and more popular and attractive since this promising method enables to graft different organic moieties onto various solid supports. During past few years, the functionalization of carbonaceous materials was widely developed because carbon is an inexpensive and extensively available material.

In this study, the spontaneous functionalization of carbonaceous materials (Darco KB-G; Norit SX2 and Vulcan XC72) can lead to basic or acid solids by respectively grafting different aminophenyl groups (phenylimidazole; N,N-dimethylaniline, aniline, phenylmorpholine) for basic solids and phenyl sulfonic group for acid solids, via diazonium chemistry.

The functionalized solids were characterized by different technics (elemental analysis, N₂ adsorption-desorption, TGA, SEM, FT-IR, XPS and Raman spectroscopy) and used in different model reactions to upgrade bio-resourced platform molecules, especially furfural. For instance, the usefulness and effectiveness of these new basic solids are illustrated with the Knøevenagel condensation between furfural and malononitrile under mild conditions leading to 2-furanylmethylene malononitrile and water. The basic solid Darco-0.5PDA exhibited high activity to the Knøevenagel condensation of furfural and malononitrile under mild experimental conditions (40 °C, P_{atm}). The catalytic performance of functionalized acid solids was assessed in the acetalization reaction of dodecyl aldehyde with ethylene glycol at 60 °C under atmospheric pressure in both conventional and solvent-free PIC (*Pickering Interfacial Catalysis*) conditions. The experiments evidenced that the synthesized amphiphilic acid solid stabilized dodecyl aldehyde/ethylene glycol Pickering emulsions and demonstrated both good stability and activity in a solvent-free biphasic acetalization.

Key words: activated charcoal, heterogeneous catalysis, diazonium chemistry, biphasic reaction, Knøevenagel reaction