



HAL
open science

Elaboration de catalyseurs hybrides poreux pour la catalyse hétérogène

Nadine Mahmoud

► **To cite this version:**

Nadine Mahmoud. Elaboration de catalyseurs hybrides poreux pour la catalyse hétérogène. Chimie organique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2023. Français. NNT : 2023MULH5866 . tel-04499968

HAL Id: tel-04499968

<https://theses.hal.science/tel-04499968v1>

Submitted on 11 Mar 2024

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.

UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE EN COTUTELLE

Pour l'obtention du grade de
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE ET L'UNIVERSITE
LIBANAISE**

ECOLE DOCTORALE : Sciences Chimiques (ED 222)

ECOLE DOCTORALE : Sciences et Technologies

Discipline : Chimie organique et chimie des matériaux

Nadine Mahmoud

Le 14 Novembre 2023

Elaboration De Catalyseurs Hybrides Poreux Pour La Photocatalyse Hétérogène

Sous la direction du Pr. Jean-Philippe GODDARD, Dr. Bénédicte Lebeau et Pr. Joumana Toufaily

Jury :

- Dr. Isabelle Batonneau, Université de Poitiers (Rapporteur)
- Dr. Vincent Coeffard, Université de Nantes (Rapporteur)
- Pr. Laurence Feray, Université Aix Marseille (Examinateur)
- Pr. Mohamad Hmadeh, American university of Beirut(Examinateur)
- Pr. Jean-Philippe GODDARD, Université de Haute Alsace (Directeur de thèse)
- Dr. Bénédicte Lebeau, Université de Haute Alsace (co-directeur de thèse)
- Pr. Joumana Toufaily, Université Libanaise (co-directeur de thèse)
- Dr. Morgan Cormier, Université de Haute Alsace (co-encadrant de thèse)

À mes parents

À mon fiancé

À mes amis

Remerciements

Mes travaux de thèse ont été effectués au Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (**LIMA**) et à l'Institut de Science de matériaux de Mulhouse (**IS2M**) sous la direction des **Pr. Jean-Philippe Goddard, Dr. Bénédicte Lebeau et Pr. Joumana Toufaily** et sous l'encadrement du **Dr. Morgan Cormier**.

Tout d'abord, je tiens à exprimés mes sincères remerciements et ma gratitude à mon directeur de thèse : **Pr. Jean-Philippe Goddard** responsable de l'équipe chimie radicalaire hétérocycles et interfaces (CRHI), et ma co-directrice de thèse : **Dr. Bénédicte Lebeau** responsable de l'équipe de Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), qui m'ont guidé avec soin et m'ont donné l'opportunité de me lancer dans cette aventure. Un très grand merci à eux, pour leurs conseils, leur enthousiasme, leur disponibilité et leurs encouragements. Mes remerciements vont aussi au **Dr. Morgan cormier**, l'encadrant de ma thèse qui m'a guidé et formé sur la partie organique de ma thèse de doctorat. Un grand merci **Morgan**.

Je remercie également, ma codirectrice de thèse **Pr. Joumana Toufaily** qui m'a soutenue tout long de ce travail, merci pour tes conseils précieux, ta disponibilité et ta confiance. Merci de m'avoir donné l'opportunité de venir en France pour me lancer dans la recherche scientifique.

J'aimerais remercier chaleureusement **Mme. Isabelle Batonneau, M. Vincent Coeffard, M. Mohamad Hmadeh et Mme. Laurence Feray** pour avoir accepté d'examiner et juger mes travaux et pour certains d'en être les rapporteurs.

Un grand merci au **Dr. Gerald Chaplais** d'avoir accepté de partager avec lui les TP de chimie à l'école Nationale Supérieur de Chimie de Mulhouse (**ENSCMu**).

Mes remerciements vont également à l'association de spécialisation et d'orientation scientifique (**ASOS**) et la **fondation Pierre et Jeanne Spiegel** qui ont financé mes trois années de recherche à l'UHA.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les membres de l'IS2M et du LIMA que j'ai rencontrés au cours de ma thèse. Je remercie tout particulièrement le Pr. Jean Daou, le docteur Habiba Nouali pour son aide en Analyse thermogravimétrique et Manométrie d'adsorption/désorption d'azote, les docteurs Didier le Nouen et Severinne Rigolet pour la Spectroscopie de Résonance Magnétique nucléaire et Laure Michelin pour la Diffraction de Rayon X.

Je remercie aussi tous les doctorants, post-doctorants, ingénieurs.... avec qui j'ai partagé des moments inoubliables tout au long de ma thèse : Cloé, Malik, Amir, Mohammad, Joanna, Nicolas, Zoé, Samuel et Marie.

Je tiens également à remercier profondément mes amis avec qui j'ai passé de beaux moments, spécialement : Ahmad, Adel, Mariam, Haifaa.

Mes derniers remerciements, et ma gratitude vont à mes parents (Bassima et Ali), mon frère (Ibrahim) et mes sœurs (Nathalie, Nivine et Fatima), qui n'ont jamais cessé de m'encourager et me soutenir pendant toutes mes années d'études. Si j'en suis là aujourd'hui, si je suis l'adulte que je suis devenue, c'est grâce à vous. À votre générosité, votre aide, votre tendresse, votre amour. Un grand Merci !!

Mes sincères remerciements vont à mon Fiancé **Dr. Mahmoud Rahal**, pour son soutien et ses encouragements. Je n'oublie pas nos discussions et ses conseils. Ses compétences complémentaires dans le domaine de la photochimie m'ont été d'une aide précieuse. Un grand Merci Mahmoud d'avoir été toujours auprès de moi et particulièrement durant les périodes les plus difficiles de cette thèse.

J'en oublie certainement. J'ose espérer qu'ils me pardonneront.

Table des Matières

Table des Matières

Introduction Générale

| | |
|------------------------------|---|
| Introduction Générale | 1 |
|------------------------------|---|

Chapitre I : Etat de l'art

| | |
|---|----|
| I. La photocatalyse | 7 |
| I.1 La photocatalyse pour la synthèse organique | 7 |
| I.1.1 La lumière visible pour une chimie verte | 9 |
| I.2 Mécanismes de la photocatalyse | 10 |
| I.2.1 Transfert d'atome | 12 |
| I.2.2 Transfert d'électrons | 13 |
| I.2.3 Transfert d'énergie | 16 |
| I.3 Photocatalyseurs sous lumière visible | 19 |
| I.3.1 Les nanoparticules métalliques et semi-conducteurs | 19 |
| I.3.2 Les complexes de métaux de transition | 22 |
| I.3.3 Les colorants organiques | 25 |
| II. Hétérogénéisation de photocatalyseurs homogènes | 29 |
| II.1 Des supports solides pour l'immobilisation des PC | 30 |
| II.2 Les méthodes de l'immobilisation de PC homogène | 34 |
| II.2.1 Adsorption | 34 |
| II.2.2. Encapsulation | 35 |
| II.2.3 Interaction électrostatique | 37 |
| II.2.4 Liaison covalente | 38 |
| II.3 Voies de fonctionnalisation des SMO | 40 |
| II.3.1 Greffage post-synthèse | 40 |
| II.3.2 Co-condensation | 43 |
| II.4 L'effet de confinement pour une chimie organique verte | 45 |
| III. Choix des systèmes photocatalytiques | 52 |
| III.1 Choix des photocatalyseurs : colorants organiques | 52 |
| III.1.1 Eosine Y | 53 |

| | |
|--------------------------------|----|
| III.1.2 Catalyseur de Fukuzumi | 54 |
| III.2 Choix de support | 56 |

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

| | |
|---|----|
| I. Synthèse des matériaux à base de silice | 61 |
| I.1 Matériaux aux morphologies/tailles de pores différentes | 61 |
| I.1.1 Silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 | 61 |
| I.1.2 Silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 à larges pores | 63 |
| I.1.3 La mousse silicique mésocellulaire MCF | 65 |
| I.1.4 Silices mésoporeuses organisées de type SBA-16 | 67 |
| I.1.5 La silice de Stöber non poreuse | 68 |
| I.2 Matériaux dopés par des métaux | 70 |
| I.3 Passivation de la surface externe des SMO | 73 |
| I.3.1 Préparation de la SBA-15-CH ₃ | 73 |
| I.3.2 Préparation de SBA-15-TMS | 82 |
| II. Immobilisation des photocatalyseurs | 91 |
| II.1 Immobilisation de l'éosine Y | 91 |
| II.2 Immobilisation de catalyseur de Fukuzumi (Acr ⁺ -Mes) | 99 |

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

| | |
|--|-----|
| I. Réaction d'Aza-Henry | 110 |
| II. Impact du matériau-support sur la sélectivité | 114 |
| II.1 Impact du support sur la régiosélectivité | 115 |
| II.2 Impact du support sur la diastéréosélectivité | 118 |
| II.1.1 Cyclisation de type aza-Henry | 118 |
| II.1.2 Cyclisation radicalaire (type [2+2]) | 126 |
| III. Conclusion | 142 |

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

| | |
|--|-----|
| I. Isomérisation du <i>Cis</i>-stilbène vers le <i>trans</i>-stilbène | 146 |
|--|-----|

| | |
|---|-----|
| II. Isomérisation du <i>Trans</i>-stilbène vers le <i>Cis</i>-stilbène | 152 |
| III. Isomérisation des dérivés de <i>trans</i>-stilbène | 161 |
| IV. Conclusion | 164 |

Conclusion Générale

| | |
|----------------------------|-----|
| Conclusion Générale | 169 |
|----------------------------|-----|

Partie expérimentale

| | |
|--|-----|
| I. Préparation des matériaux et des photocatalyseurs hybrides poreux | 175 |
| II. Techniques de caractérisations | 180 |
| II.1 Diffraction des rayons X (DRX) | 180 |
| II.2 Manométrie d'adsorption/désorption d'azote | 180 |
| II.3 Microscopie Electronique à Balayage (MEB) | 185 |
| II.4 Analyses thermogravimétriques (ATG) | 186 |
| II.5 Spectrométrie de fluorescence X | 187 |
| II.6 Etude de l'acidité : Thermodésorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge | 188 |
| II.7 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase solide | 188 |
| II.8 Spectroscopie Infra-rouge (IR) | 190 |
| II.9 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase liquide | 190 |
| II.10 Spectrométrie de masse | 191 |
| II.11 Spectroscopie UV-Visible | 191 |
| III. Caractérisations des photocatalyseurs hétérogènes | 192 |
| IV. Substrats organiques synthétisés | 200 |

Liste des abréviations :

A : Accepteur

ACN : Acétonitrile

Acr⁺-Mes : Catalyseur de Fukuzumi (acridinium-mésityle)

APTES : 3- aminopropyltriéthoxysilane

ATG : Analyse thermogravimétrique

BET : Méthode Brunauer, Emmet, Teller

Conc. : Concentration

CMC : Concentration micellaire critique

CTAB : cetyltriméthylammonium bromide

CTM : Cooperative Templating Mechanism

D : Donneur

DCE : Dichloroéthane

DCM : Dichlorométhane

DIPEA : N,N-diisopropyléthylamine

DMF : N,N'-diméthylformamide

DRX : Diffraction de rayons X

E : Trans

E_a : Énergie d'activation

EDC : 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide

E_g : Énergie de gap

EnT : Transfert d'énergie

E_{ox} : Potentiel d'oxydation

E_{red} : Potentiel de réduction

EY : Eosine Y

FAU : Zéolithe de type faujasite

FL : Fluorescence

HOMO : Orbitale moléculaire occupée la plus élevée

IC : Conversion interne

IR : Infra-rouge

*i*PrOH : isopropanol

ISC : Conversion intersystème

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

LED : Light-Emitting Diode
LUMO : Orbitale moléculaire la plus basse non occupée
MB : Bleu de méthylène
MCF : mousse mésocellulaire
MCM: Mobil Composition of Matter
MeCN : Acétonitrile
MLCT : Transfert de charge métal à ligand
MOFs: metal–organic frameworks
NPs : Nanoparticules
Nuc⁻ : Nucléophile
P123 : copolymère tribloc Pluronic (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)
PC : Photocatalyseur
Ph : Phosphorescence
POPs : Polymères poreux organiques
PMO : Periodic Mesoporous Organosilica (Organosilices mésoporeuses périodiques)
PS : Photosensibilisateur
PyH : Pyridine adsorbée sur un acide de Brønsted
PyL : Pyridine adsorbée sur un acide de Lewis
RB : Rose Bengal
RMN : Résonance magnétique nucléaire
SBA: Santa Barbara Amorphous
S_{BET} : surface spécifique
SET : Transfert monoélectronique
SMO : Silices mésoporeuses organisées
Sub : Substrat
T : température °C
TEOS : tétraéthylorthosilicate
TMB : triméthylbenzène
TMCS : triméthylchlorosilane
TMOS : tétraméthylorthosilicate
TMS : triméthylsilane
TPOS : tétrapropylorthosilicate
UV : ultra-violet
UV-Vis : UV-visible

VR : Relaxation vibrationnelle

XAT : Transfert d'atome

XRF : Spectroscopie de fluorescence des rayons X

Z : Cis

λ : Longueur d'onde

ε : Coefficient d'extinction

Introduction Générale



Introduction Générale

Introduction Générale

Les radicaux libres sont des entités chimiques possédant un nombre impair d'électrons. Grâce à ces espèces hautement réactives, des multitudes de réactions et de transformations sont accomplies, telles que les réactions d'oxydation et de réduction et la formation de liaison C-C. Ainsi, la chimie radicalaire est devenue de plus en plus intéressante pour la chimie organique. Cependant, la génération des radicaux a nécessité traditionnellement des initiateurs dangereux, et dans de nombreux cas, des rayonnements UV [a].

La tendance mondiale actuelle à suivre le concept de la chimie verte favorise le développement de voies photochimiques utilisant la lumière solaire qui est considérée une source renouvelable, non polluante et abondante. Ainsi, la catalyse photorédox par lumière visible paraît une solution très attrayante pour la génération de radicaux libres [b]. Cependant, la faible interaction entre les molécules organiques et la lumière solaire a considérablement limité les applications potentielles des réactions photochimiques. Comme les photocatalyseurs absorbent la lumière visible avec une plus grande efficacité et à des longueurs d'onde plus grandes que les molécules organiques, ces espèces peuvent être utilisées pour transformer les substrats organiques d'une multitude de façons [c].

Plusieurs types de photocatalyseurs à lumière visible existent, tels que les photocatalyseurs solides inorganiques, les photocatalyseurs à base de complexes de métaux de transition et les colorants organiques. Bien que les photocatalyseurs des oxydes de semi-conducteurs présentent une activité photocatalytique très élevée et des applications intéressantes dans la photodégradation d'une large gamme de polluants, la majorité de ces espèces sont toxiques et possèdent une très mauvaise absorption de la lumière visible [d]. Les complexes de métaux de transition sont capables de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique pour traiter diverses transformations chimiques, étant ainsi de bons candidats pour la catalyse photo-redox à lumière visible. Cependant ces photocatalyseurs souffrent d'un coût très élevé [e].

Les colorants organiques absorbent la lumière visible et donnent des états excités capables d'être utilisés pour obtenir une vaste gamme de réactions chimiques utiles en synthèse organique. Ces colorants ne sont ni coûteux ni toxiques (faibles concentrations), faciles à

[a] J. Du, L. R. Espelt, I. A. Guzei, T. P. Yoon, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2115-2119.

[b] J. M. R. Narayanam, C. R.J. Stephenson, *Chem.Soc. Rev.s*, **2011**, 40, 102-113.

[c] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10035-10074.

[d] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Org. Biomol. Chem.*, 2014, 12, 6059-6071.

[e] S. Ray, P. K. Samanta, P. Biswas, *Visible Light-Active Photocatalysis*, **2018**, 393-419.

manipuler et avec des propriétés redox modulables. C'est pourquoi ils sont utilisés comme une alternative intéressante aux autres photocatalyseurs à lumière visible [f].

Les photocatalyseurs homogènes (solubles dans le milieu réactionnel) souffrent d'une difficulté de séparation du milieu réactionnel et d'une mauvaise réutilisabilité, ce qui entrave fortement leurs applications pratiques à grande échelle. Par suite l'élaboration de nouveaux catalyseurs photoredox hétérogènes (non solubles dans le milieu réactionnel) peut résoudre ce problème en permettant une très bonne capacité de récupération des photocatalyseurs et une efficacité économique [g]. Parmi les différents supports solides utilisés pour l'hétérogénéisation des photocatalyseurs homogènes, les silices mésoporeuses organisées (SMO) présentent un faible coût, une bonne stabilité thermique et mécanique, et une taille et forme de pore contrôlables avec une grande surface spécifique [h]. Ainsi, elles sont de bonnes candidates pour l'hétérogénéisation des colorants organiques. De plus, ces matériaux peuvent jouer un double rôle dans les synthèses organiques, le premier en supportant les photocatalyseurs (PC) et l'autre par effet de confinement en impactant la réactivité et la sélectivité des réactions.

Notre recherche est alors dirigée vers le développement de nouveaux photocatalyseurs hybrides (organique/inorganique) hétérogènes pour la synthèse organique. Ces photocatalyseurs doivent être stables et réutilisables, basés sur des colorants organiques comme photocatalyseurs et des silices mésoporeuses organisées comme plateforme inorganique insoluble.

De plus, le solide ne doit pas être considéré uniquement comme un support pour les catalyseurs photoredox mais doit aussi jouer un rôle actif dans la modulation des réactivités et des sélectivités des réactions chimiques. Ce rôle peut être joué par effet de confinement dans les pores de la plateforme hétérogène.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres et une partie expérimentale :

Le premier chapitre introduit l'utilisation de la photocatalyse dans la synthèse organique : rappel sur les mécanismes de photocatalyse et les types de photocatalyseurs absorbants dans le visible. Ensuite, il présente les différents matériaux solides pouvant être utilisés pour l'hétérogénéisation des photocatalyseurs, surtout les silices mésoporeuses organisées (SMO), ainsi que les méthodes d'immobilisation pouvant être utilisées. Puis, il décrit

[f] Y. Lee, M. S. Kwon, *Eur. J. Org. Chem.*, 2020, 38, 6028-6043.

[g] E. V. Kondratenko, *Angew.*, 2017, 129, 13362-13362.

[h] X.S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, F. Y. Lee, *Mater. Today*, **2006**, 9, 32-39.

l'effet de confinement dans les pores des matériaux solides sur la sélectivité des réactions organiques. Enfin, il présente le choix des colorants utilisés dans ce travail ainsi que le choix des SMO comme matériau-support.

Le deuxième chapitre porte sur les différentes méthodes de préparation des silices mésoporeuses organisées de type : SBA-15, SBA-15+TMB, MCF, SBA-16, Li-Al-SBA-15 et SBA-15 silylée, avec leurs caractérisations. Ensuite, l'accent est mis sur les approches d'hétérogénéisation utilisées pour l'éosine Y et le catalyseur de Fukuzumi. Les propriétés structurales et texturales de chaque photocatalyseur hétérogène sont détaillées à la fin de ce chapitre.

Le troisième chapitre s'articule autour de l'évaluation de l'activité photocatalytique et la réutilisabilité des catalyseurs éosine Y greffé sur silice. Plusieurs réactions modèles ont été testées dans ce but. De plus, une étude de l'effet de matériaux sur la sélectivité des réactions a été réalisée.

Le quatrième chapitre étudie l'activité photocatalytique du catalyseur de Fukuzumi greffé sur silice. Les performances de ce dernier ont été testées par une réaction contre-thermodynamique.

Une conclusion générale décrit les principaux résultats de ce travail de thèse, ainsi que les perspectives.

La partie expérimentale est présentée en quatre parties. La première décrit les modes opératoires de synthèse des matériaux solides. La deuxième partie concerne les différentes techniques de caractérisation (structurale, texturale, chimique...) utilisées au cours de ce travail. La troisième partie présente les résultats des caractérisations pour chaque photocatalyseur synthétisé. La quatrième partie présente les méthodes de préparation des substrats organiques, une description des réactions photocatalytiques réalisées ainsi que les résultats des caractérisations réalisées pour ces molécules (^1H RMN, ^{13}C RMN, IRTF)

Chapitre I : Etat de l'art



**Chapitre I :
Etat de l'art**

I. La photocatalyse

Un catalyseur dans une réaction chimique, est généralement une molécule qui réagit avec le réactif et est régénérée à la fin de la transformation organique. Il permet d'accélérer cette transformation qui est thermodynamiquement favorable et cinétiquement lente en passant par des états de transition de faible énergie.

La photocatalyse est un processus qui fait intervenir la lumière pour activer un catalyseur photosensible. Ainsi, le photocatalyseur ne pourrait réagir avec les espèces voisines qu'en présence de l'irradiation lumineuse [1].

Dans les deux dernières décennies, l'intérêt des chimistes a été orienté vers l'utilisation de la lumière pour le développement de nouveaux processus chimiques. Par suite, la photocatalyse a été utilisée pour surmonter plusieurs problèmes environnementaux tels que la pollution. Elle a été utilisée dans divers domaines tels que ; le traitement des eaux usées, la purification de l'air, la conversion de l'énergie solaire [2, 3].

I.1 La photocatalyse pour la synthèse organique

Pour se transformer, les réactifs ont besoin d'une énergie suffisante permettant de passer dans un état de transition avant de donner lieu aux produits désirés. Cet état de transition est une étape de formation de complexe activé possédant une énergie plus élevée que celle des produits de départ. Cette énergie est appelée énergie d'activation (**Figure 1**).

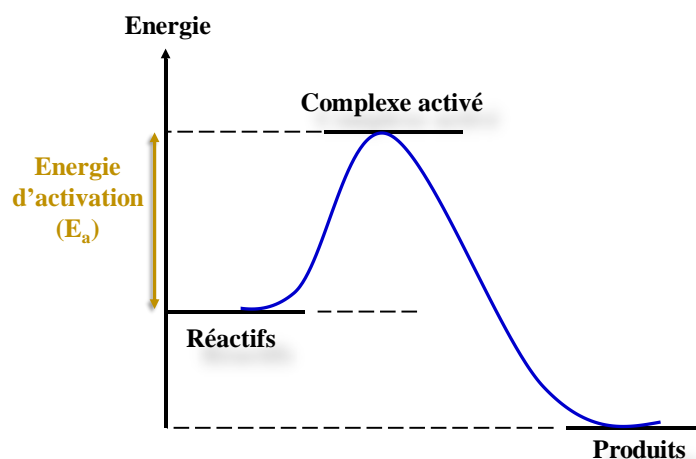


Figure 1: Diagramme énergétique d'une réaction chimique

[1] V. Parmon, A.V. Emeline, N. Serpone, *Int. J. Photoenergy*, **2002**, 4, 91-131.

[2] C-M. Huang, G-T. Pan, Y-C. M. Li, M-H. Li, T. C-K. Yang, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**, 358, 164-172.

[3] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Coord Chem Rev.*, **1998**, 177, 347-414.

Chapitre I : Etat de l'art

L'état de transition peut être obtenue par voie thermique, électrique ou lumineuse. L'activation photochimique présente l'avantage de l'utilisation de la lumière qui est considérée comme une source énergétique abondante et non épuisable. En outre, cette lumière permet une excitation sélective des molécules organiques.

La lumière peut réagir directement avec les molécules organiques ou indirectement, en utilisant une molécule photosensible appelée photocatalyseur.

Le photocatalyseur absorbe la lumière pour passer dans son état excité où il sera capable de transmettre l'énergie absorbée à la molécule organique. L'énergie d'activation nécessaire pour réaliser la transformation organique sera plus faible en présence du catalyseur.

Une fois excité par la lumière, le photocatalyseur (PC^*) peut se désactiver par trois voies (**Figure 2**) :

- Libération d'énergie lumineuse
- Interaction avec des molécules voisines (oxydation $PC^{+\bullet}$ ou réduction $PC^{\bullet-}$)
- Transfert directe d'énergie aux molécules voisines

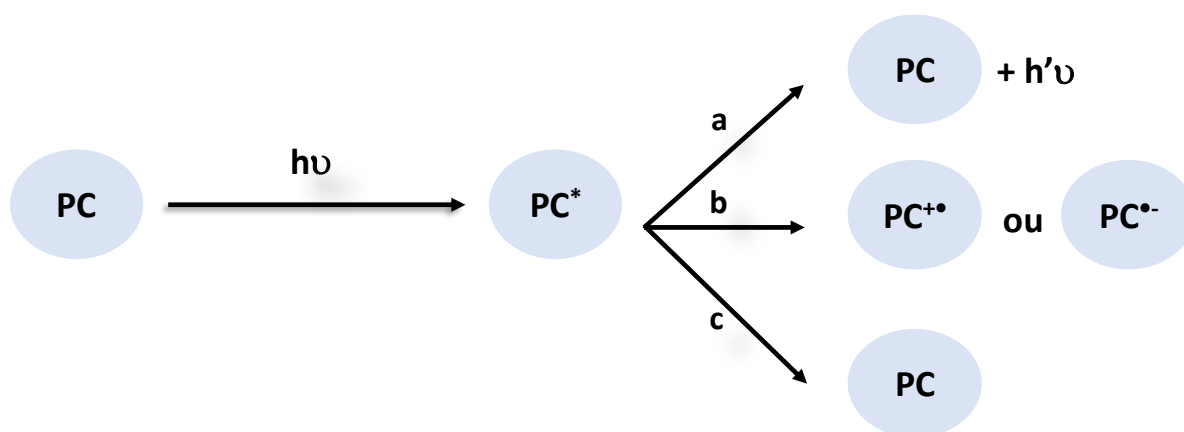


Figure 2 : voies de désactivation d'un photocatalyseur

L'interaction du photocatalyseur avec un réactif peut générer des radicaux libres (**Figure 2-b**). Des multitudes de réactions sont accomplies grâce à ces espèces hautement réactives. Ainsi, la manipulation d'intermédiaires radicalaires a offert des méthodes efficaces dans les réactions d'oxydation et de réduction, la formation de liaisons C-C et bien d'autres réactions. La photocatalyse est donc une alternative à la méthode traditionnelle de génération de ces radicaux qui a nécessité des initiateurs dangereux, des réactifs toxiques et dans de nombreux cas, des rayonnements UV à haute énergie [4, 5]

[4] C. Sambigiato, T. Noël, *Trends Chem.*, **2020**, 2, 92-106

[5] J. Du, L. R. Espelt, I. A. Guzei, T. P. Yoon, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2115-2119.

Chapitre I : Etat de l'art

La catalyse photoredox, permettant la génération des intermédiaires radicalaires dans des conditions douces et respectueuses de l'environnement (température ambiante, lumière solaire) paraît donc être une solution plus verte que l'approche traditionnelle engageant des techniques énergivores.

Ainsi, la photochimie organique a connu récemment un intérêt plus important pour les transformations chimiques en raison des conditions douces requises pour l'activation du substrat : avec simplement la lumière visible comme source d'énergie [6].

I.1.1 La lumière visible pour une chimie verte

Les états excités des substrats organiques ne sont couramment accessibles que sous irradiation avec des rayonnements de courtes longueurs d'onde (lumière UV). Ce rayonnement hautement énergétique peut conduire à des photodécompositions incontrôlées des substrats et parfois à un manque de sélectivité lorsque des molécules complexes sont utilisées [7].

Soucieux de l'environnement victime de pollution, destruction, risque de l'épuisement des ressources..., les chimistes se sont orientés vers le développement de stratégies vertes pour les transformations organiques. La diminution de la consommation de l'énergie thermique, la diminution de production des déchets sont devenues des préoccupations vitales pour l'assurance d'un environnement durable et protégé.

L'utilisation d'une source renouvelable et économique, telle que la lumière solaire, pourrait amener le monde scientifique à une chimie verte respectueuse de l'environnement [8]. La lumière visible a donc le potentiel de servir comme une source d'énergie propre et inépuisable. L'utilisation de la lumière visible dans les transformations organiques a donc un intérêt majeur pour la chimie verte. Ainsi les sources utilisées pour fournir cette lumière (ex : LED = Light-Emitting Diode) présentent différents avantages (**Figure 3**) tels que : leur longue durée de vie, leur intensité contrôlable et l'obtention d'une gamme de longueur d'onde.

[6] T. P. Yoon, *ACS Catal.*, **2013**, 3, 895-902.

[7] K. L. Skubi, T. R. Blum, T. P. Yoon, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10035-10074.

[8] H. Shi, Z. Li, J. Kou, J. Ye, Z. Zou, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 115, 145-151.

Chapitre I : Etat de l'art

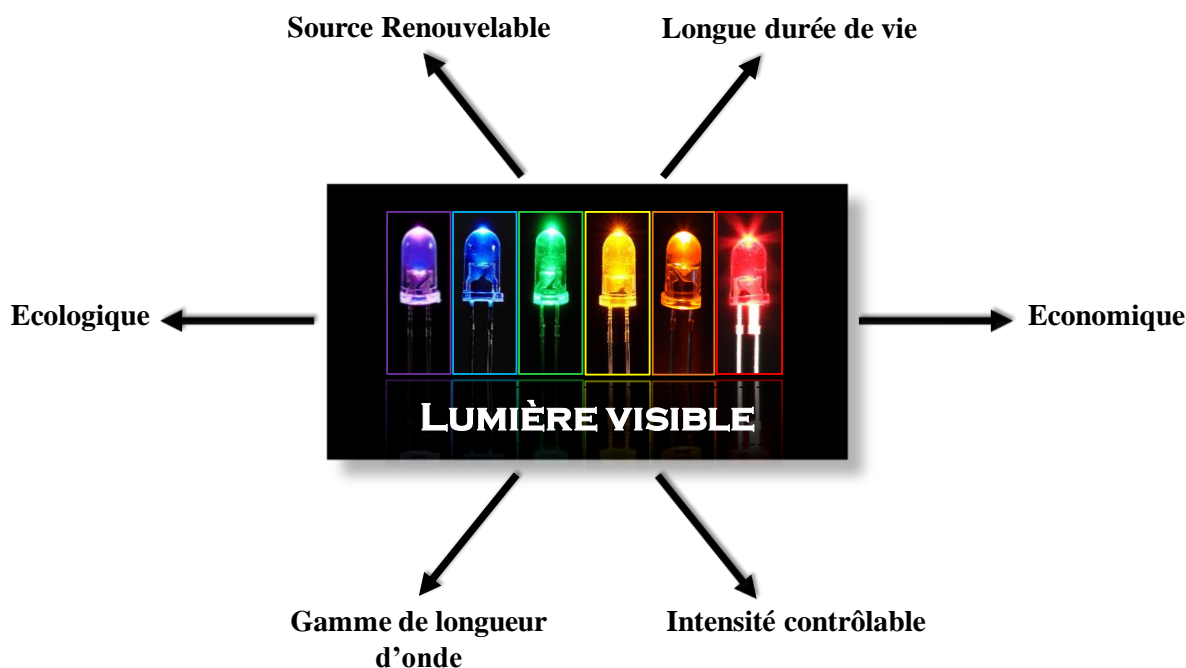


Figure 3: Les avantages de l'utilisation de la lumière visible

Etant donné que les réactions générant des liaisons C-C sont très importantes en chimie organique, la catalyse photorédox sous lumière visible est devenue un besoin primordial pour le développement de nouveaux procédés synthétiques dans un contexte de protection de l'environnement [9]. Ainsi, afin de surmonter le problème de faible absorption de la lumière visible par les molécules organiques et pour assurer le développement de nouveaux procédés photocatalytiques, l'utilisation de photosensibilisateurs et de photocatalyseurs actifs dans le visible ont été favorisés. Contrairement aux molécules organiques, les photocatalyseurs qui sont des substances colorées, absorbant efficacement la lumière entre 400 et 800 nm et peuvent alors passer facilement à leurs états excités. Ainsi, lors de l'irradiation, ces substances sont capables d'atteindre des niveaux d'énergie plus élevés pouvant alors promouvoir une réaction chimique. Les états excités alors obtenus sont chimiquement plus actifs [10].

I.2 Mécanismes de la photocatalyse

L'interaction du photocatalyseur excité par la lumière visible avec un substrat organique peut contribuer à la génération d'une diversité d'intermédiaires réactifs. Les états électroniques

[9] S. Ohshiro, O. Chiyoda, K. Maekawa, Y. Masui, M. Anpo, H. Yamashita, *C R Chim.*, **2006**, 9, 846-850.

[10] R. C. McAttee, E. J. McClain, C. R. J. Stephenson, *Trends Chem.*, **2019**, 1, 111-125.

et les transitions entre les états du photocatalyseur sous l'effet de la lumière peuvent être représentés par le diagramme de Perrin-Jablonski (**Figure 4**).

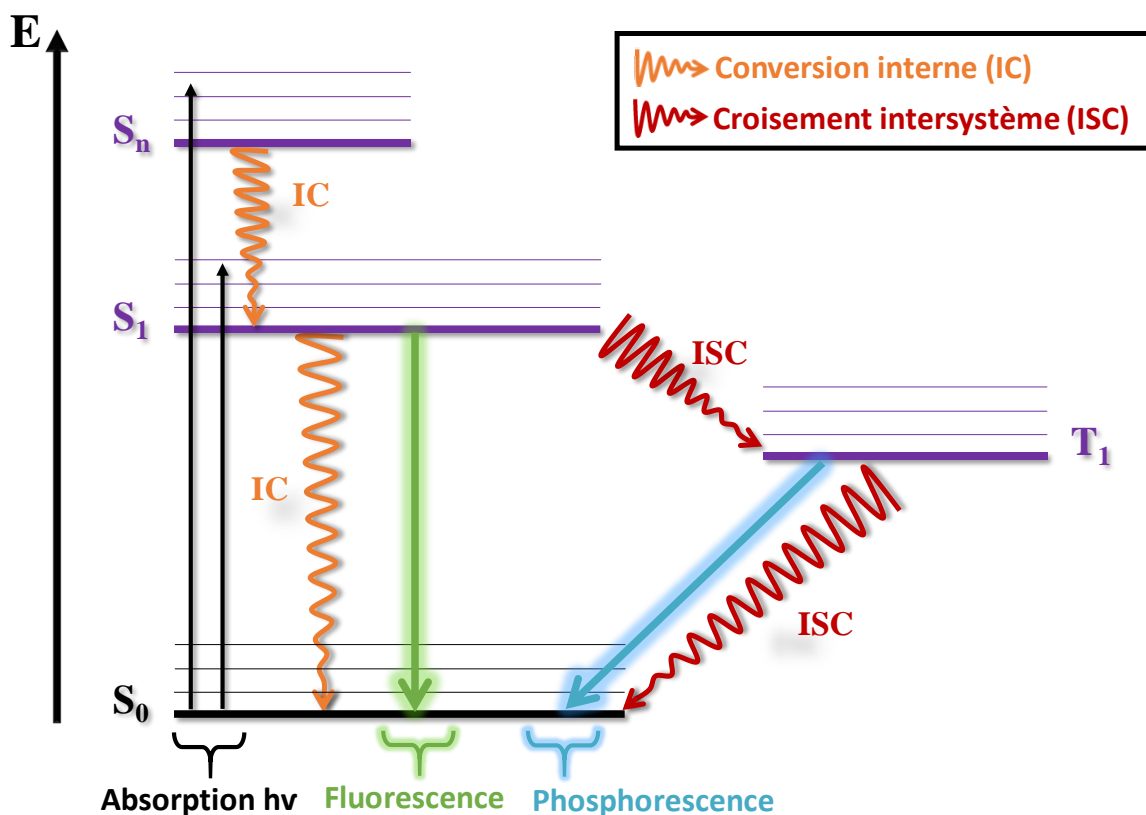


Figure 4: Diagramme de Perrin-Jablonski

Après excitation par absorption d'un photon, un électron va passer de son état fondamental à un état excité d'énergie plus élevée. Suite à cette transition électronique, une réorganisation structurale aura lieu afin de dissiper l'énergie vibratoire en excès.

La dissipation d'énergie peut être réalisée par collision avec les molécules environnantes.

Ainsi, différents types de transition peuvent se dérouler [11] :

- i. Transition non radiative, qui n'émet pas de photons ;

Cette transition se produit soit par **relaxation vibrationnelle (VR)** dans un même état électronique ($v = i \rightarrow v = 0$, avec i le numéro d'un état vibrationnel), soit par **conversion interne (IC)**, transition de S₁ vers S₀ sans émission ou par **conversion intersystème (ISC)** qui correspond au passage de l'électron de S₁ → T₁ → S₀. L'excès d'énergie est dissipé par libération de chaleur.

[11] T. Nevesely, M. Wienhold, J. J. Molloy, R. Gilmour, *Chem. Rev.*, **2022**, 122, 2650-2694.

Chapitre I : Etat de l'art

ii. Transition radiative, qui implique l'émission de photons ;

Cette transition se déroule soit par passage de S_1 à S_0 et est à l'origine de **fluorescence (Fl)**, soit par passage $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow S_0$ et est à l'origine de **phosphorescence (Ph)**. La durée de vie de l'état excité n'est pas le même dans les deux cas. Sachant que la fluorescence est rapide (nanosecondes), la phosphorescence est généralement lente (microsecondes), en raison de sa nature interdite de spin.

Suite aux diverses transitions pouvant être accomplies par un électron excité, l'activation d'une molécule organique par un photocatalyseur peut se dérouler ainsi soit par transfert d'électrons (SET) soit par transfert d'énergie (EnT), mais aussi par transfert d'atome (XAT).

I.2.1 Transfert d'atome

Les intermédiaires radicalaires peuvent résulter d'une abstraction directe d'atome par excitation de photocatalyseur. Ce type de mécanisme (transfert d'atome) est caractéristique des cétones aromatiques photoexcitées telles que l'acétophénone et l'éosine Y.

Il a été montré par le groupe de Praveen P. Singh que l'éosine Y peut être engagé dans un cycle photocatalytique de transfert d'atome [12]. En effet, une alkylation d'amine (I-1) par transfert d'hydrogène a été étudié en présence de l'EY, dans l'acétonitrile (**Figure 5**). Le produit I-3 (2-méthyl-4-phenylbutan-2-amine) a été obtenu après 8 h avec un rendement isolé de 93 %.

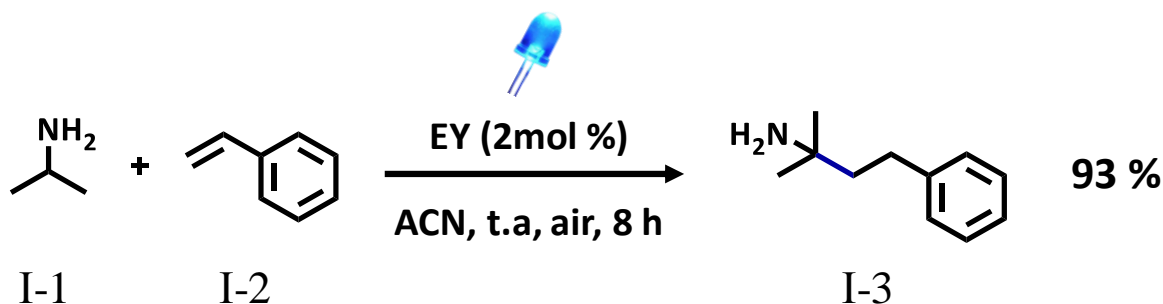


Figure 5: Réaction d'alkylation du propan-2-amine photocatalysée par l'éosine Y

Le paramètre thermodynamique qui montre la faisabilité ou non de l'étape d'activation de la molécule et par suite de la réaction de transfert d'atome (exemple le transfert d'hydrogène) est généralement la force de liaison à scinder.

[12] V. Srivastava, P. K. Singh, P. P. Singh, *Tetrahedron Lett.*, **2019**, 60, 1333-1336.

I.2.2 Transfert d'électrons

L'accession photo-induite d'un électron de l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) vers l'orbitale moléculaire la plus basse non occupée (LUMO) provoque l'apparition d'un état électroniquement excité. Ce phénomène d'émergence de propriétés redox de l'état excité est caractéristique des molécules chromophores, généralement les photocatalyseurs (PC) comme les colorants organiques.

Dans le cas de l'obtention d'une durée de vie de l'état excité suffisamment longue, des réactions intermoléculaires ultérieures peuvent se produire ; de telle façon que les colorants organiques à l'état excité peuvent s'engager à la fois dans des réactions d'oxydation et de réduction et sont ainsi à la fois des bons oxydants et réducteurs. Ainsi, ils peuvent soit s'oxyder en donnant un électron de leur HOMO à un accepteur (A) approprié, soit se réduire en acceptant un électron d'un donneur approprié (D) (**Figure 6**). En conséquence, ces colorants organiques ont la capacité de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique synthétiquement utile.

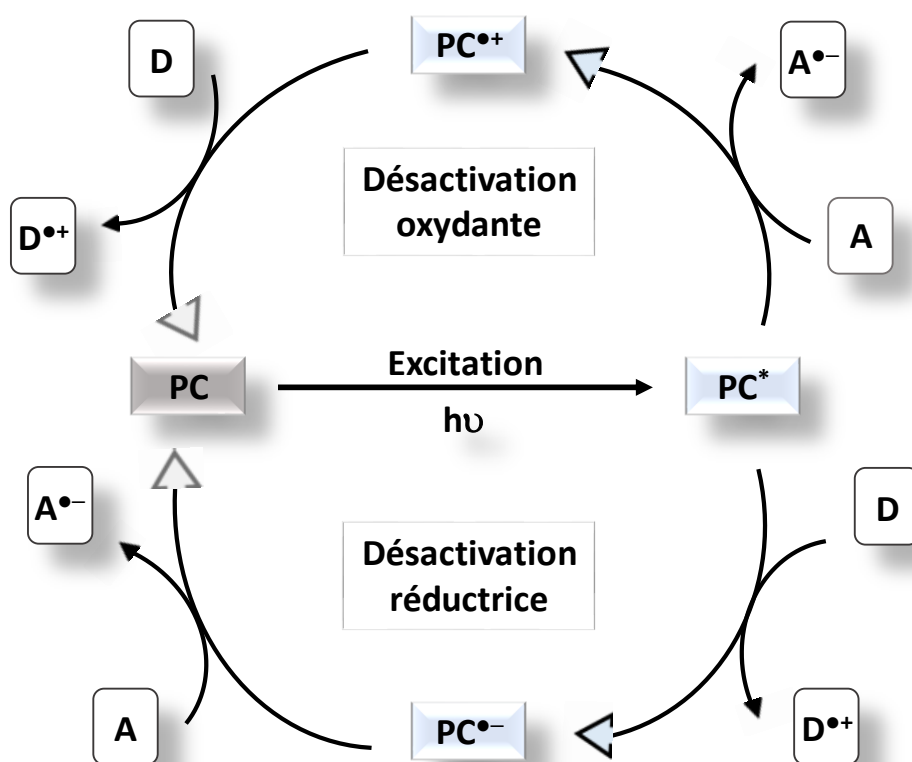


Figure 6: Transfert d'électrons photoinduit (PET)

Les propriétés redox de l'état excité peuvent être exploitées lors du transfert d'électrons d'un réactif à un autre (du PC à un accepteur ou d'un donneur au PC) [7].

Chapitre I : Etat de l'art

Lors de l'oxydation du photocatalyseur excité (PC^*) par un accepteur (A) pauvre en électrons, la génération des radicaux ($PC^{\bullet+}$) et ($A^{\bullet-}$) a lieu. Pour régénérer le PC dans son état fondamental, une autre molécule riche en électrons (D) intervient en donnant un électron au $PC^{\bullet+}$. Dans ce cas, on parle d'un cycle de désactivation oxydante (oxidative quenching). Cependant, un cycle de désactivation réductrice (réductive quenching) a lieu lorsqu'un photocatalyseur excité (PC^*) est réduit en présence d'un donneur sacrificiel d'électron (D). Dans ce cas, la régénération du PC nécessite généralement la présence d'une molécule oxydante (A).

Le substrat organique peut réagir directement avec le photocatalyseur excité (PC^*) si le transfert d'électron entre eux est thermodynamiquement réalisable. Dans le cas contraire, si le transfert d'électron entre le substrat et le PC^* n'est pas réalisable thermodynamiquement, une activation du PC excité est nécessaire par une seconde molécule (quencher) pour aboutir à un état oxydé ou réduit plus puissamment actif que l'état excité et donc capable de réaliser une multitude de processus de transfert d'électron. Le substrat réagit avec cet état du PC ($PC^{\bullet+}$ ou $PC^{\bullet-}$) et ramène le photocatalyseur dans son état fondamental (PC) [7].

Un exemple sur un colorant organique qui peut subir sous l'effet de la lumière à la fois l'oxydation et la réduction est l'éosine Y. Ce colorant possède une bonne absorption dans le visible ($\lambda_{max} = 539$ nm). Sous irradiation par une lumière verte, l'éosine Y passe dans son état excité singulet. Un état triplet excité est rapidement obtenu par croisement intersystème. Cet état triplet photoexcité possède une longue durée de vie. Par suite, l'éosine Y devient plus oxydante et plus réductrice que dans son état fondamental lors de l'excitation [13].

Ainsi, l'éosine Y a pu subir les deux voies redox : un cycle de quenching réducteur (retour du PC à son état fondamental par réduction d'une molécule organique) et un cycle de quenching oxydant (retour du PC à l'état fondamental par oxydation d'une molécule organique).

Un exemple de désactivation réductrice (quenching reductive) est l'oxydation des N-aryltétrahydroisoquinoline. Cette réaction de formation de liaison C-C, décrite par D.P. Hari et B. König a montré la capacité de l'éosine Y à oxyder le 2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline sous lumière visible pour la formation de cation iminium et ainsi la création d'une liaison C-C en présence d'un nucléophile. Le mécanisme proposé pour cette réaction est présenté sur la **figure 7** [14].

[13] C. K. Prier, D. A. Rankic, D. W. C. MacMillan, *Chem. Rev.*, **2013**, 113, 5322-5363.

[14] D. P. Hari, B. König, *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 6688-6699.

Chapitre I : Etat de l'art

Sous lumière verte, un transfert monoélectronique du I-4 (2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline) à l'EY excité (EY^*) aboutit à la formation du radical cation aminyl (I-A). L'oxygène de l'air (O_2) intervient dans le cycle pour régénérer l'EY par oxydation du radical anion ($EY^{\bullet-}$). Cette oxydation de photocatalyseur donne lieu à un espèce radical anion de l'oxygène ($O_2^{\bullet-}$). Le radical anion de l'oxygène est ainsi capable d'arracher un hydrogène de I-A pour donner l'ion iminium (I-B). En présence de nucléophile (Nuc^-), le produit final (I-5) est obtenu [15].

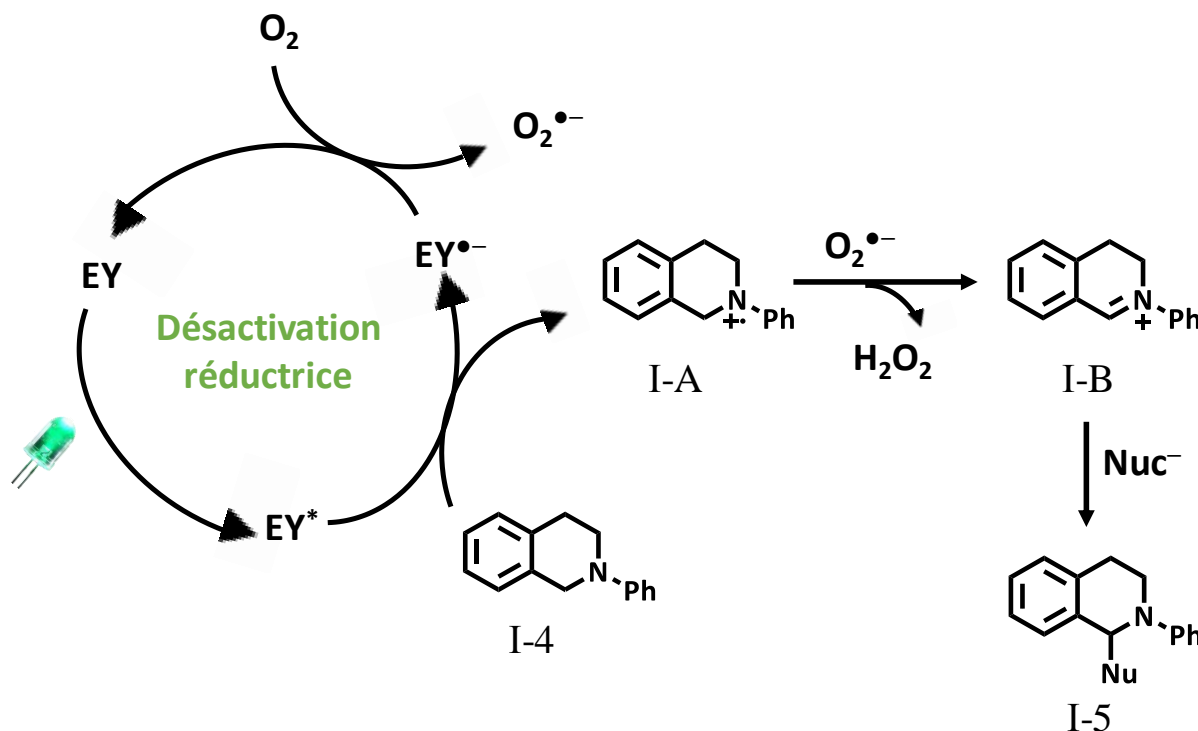


Figure 7: Mécanisme photocatalytique proposé pour la réaction d'oxydation de 2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline

D'un autre côté, la première réaction photocatalytique ayant utilisée l'éosine Y comme photocatalyseur dans la synthèse organique était la photoréduction des sels de sulfonium [15]. Ainsi, un exemple de la photoréduction en présence de l'EY est la réaction de désulfonylation. Dans cette réaction, l'EY a pu remplacer les métaux contenant un agent réducteur comme les Bu_3SnH , Al (Hg) et $Sm/HgCl_2$ afin de réaliser une désulfonylation et obtenir des groupes sulfones. En 1980, la désulfonylation des arylcétosulfones en arylcétones a été accomplie en présence de sel de bis-tétrabutylammonium d'éosine Y (TBA-éosine Y) comme photocatalyseur et de diisopropylethylamine (iPr_2NEt) comme agent réducteur sacrificiel.

[15] V. Srivastava, P. P. Singh, *RSC. Adv.*, **2017**, 7, 31377-31392.

Chapitre I : Etat de l'art

Le mécanisme proposé pour cette réaction est présenté sur la **figure 8**.

Sous irradiation appropriée (LED bleu), l'EY passe dans son état excité (EY*) qui est désactivé par la réduction du β -arylcétosulfone (I-6).

Le radical anion (I-C) subit une désulfonylation pour donner le radical (I-D) qui peut capter un hydrogène du milieu réactionnel pour générer le produit (I-7). L'EY est régénéré par l'oxydation de l'iPr₂NEt sacrificiel.

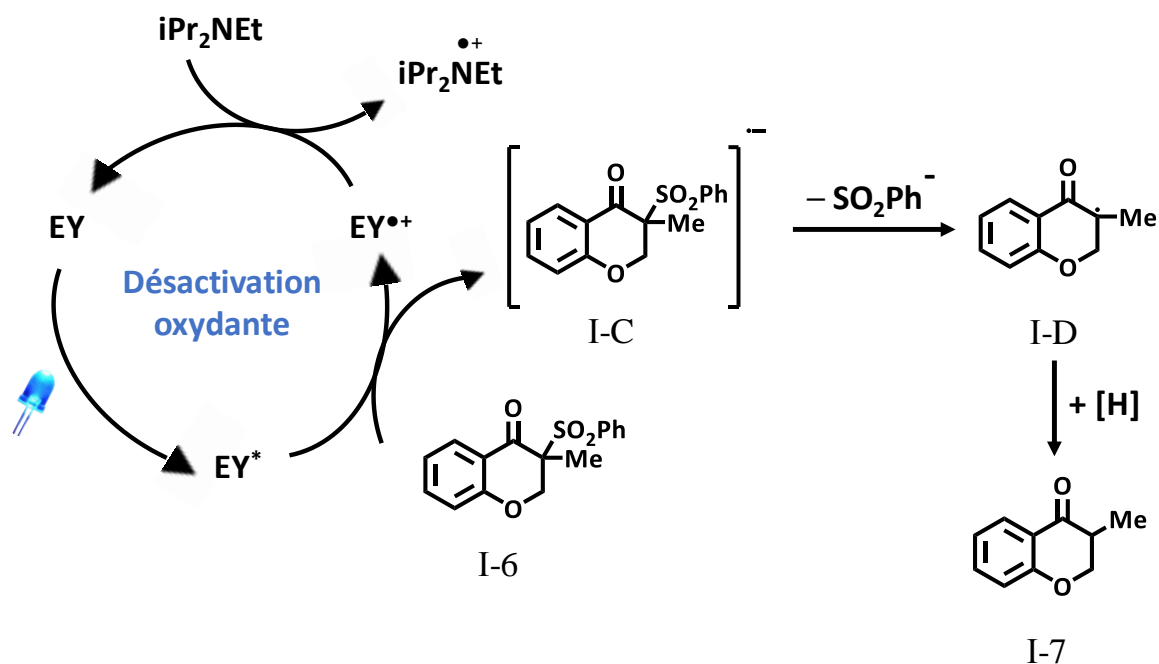


Figure 8: Mécanisme proposé du cycle oxydatif de la désulfonylation photocatalytique

I.2.3 Transfert d'énergie

L'excitation des photocatalyseurs sous l'effet de la lumière visible engendre une modification de la répartition des électrons. Durant la relaxation, l'électron de l'état excité S₁ peut se relaxer selon deux voies, comme le montre le diagramme de Perrin-Jablonski (**Figure 4**) : soit il revient directement à son état fondamentale S₀, soit il accomplit un croisement intersystème et passe en T₁ pour revenir en S₀. Dans les deux cas, le photocatalyseur peut s'engager dans un transfert monoélectronique avec des molécules organiques, mais il peut aussi transférer son énergie depuis son état triplet T₁ [7].

Généralement le transfert d'énergie est un transfert non radiatif entre une molécule excitée (donneur) et une molécule organique à l'état fondamental (accepteur). Deux mécanismes possibles pour le transfert d'énergie, connue sous le nom de transfert d'énergie de Förster et de Dexter [11].

Chapitre I : Etat de l'art

Le mécanisme coulombien de transfert d'énergie de Förster est un processus qui aura lieu dans des distances dépassant les diamètres des molécules impliqués dans le transfert d'énergie (ne nécessite aucun contact rapproché entre le donneur et l'accepteur). Il est utilisé surtout dans les biomolécules et intervient donc dans plusieurs processus naturels tels que la photosynthèse.

Le second mécanisme de transfert d'énergie est celui proposé par Dexter. Ce mécanisme est prédominant pour l'activation des substrats dans la synthèse organique. Il est dépendant de la distance entre les molécules en interaction.

Ce mécanisme de double transfert aboutit généralement à la génération d'un substrat organique excité et à la relaxation d'un photosensibilisateur (PS). Après excitation d'un PS, un croisement intersystème a lieu permettant au photosensibilisateur de passer à son état triplet (^3PS). Ainsi, un électron se déplace vers l'orbitale LUMO d'un accepteur (substrat organique). En même temps, un électron de l'HOMO d'un accepteur se déplace vers l'HOMO du PS (**Figure 9**). Par suite, le double échange électronique, connue par échange triplet-triplet, aboutit à la formation d'un substrat organique dans son état excité triplet ($^3\text{sub}^*$).

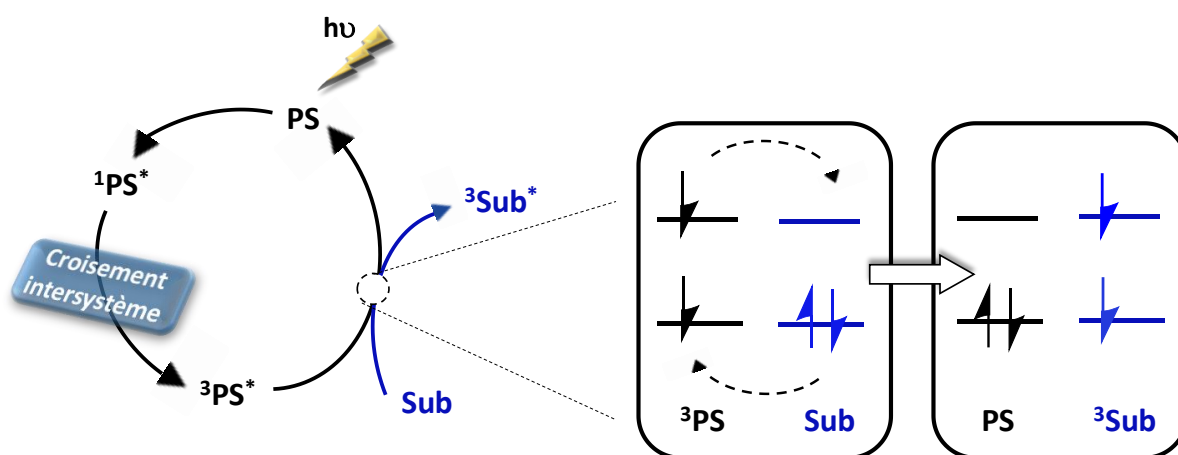


Figure 9: Description du mécanisme de transfert d'énergie de Dexter

Le transfert d'énergie de Dexter est alors puissant pour accéder à l'état triplet pour les molécules qui n'absorbent pas la lumière de grandes longueurs d'onde ($\lambda \geq 400$ nm), ou pour les molécules ayant un croisement intersystème inefficace.

Etant donné que les photocatalyseurs (PC) tels que les colorants organiques absorbent dans le visible et peuvent être excités par cette lumière ; ces colorants ont ainsi la capacité de jouer le rôle d'un photosensibilisateur. Ils transfèrent l'énergie captée par excitation vers un substrat organique.

Pour qu'un transfert d'énergie soit possible et efficace, l'écart énergétique de l'état triplet entre le donneur et l'accepteur doit être négatif, tel que $\Delta E_T (E_T (A) - E_T (D)) < 0$. Dans le cas où E_T

Chapitre I : Etat de l'art

(A) $> E_T(D)$ le transfert d'énergie entre le donneur et l'accepteur est considéré négligeable [7, 11].

Les photosensibilisateurs (PS) sont ainsi des molécules chromophores capables de transférer leur énergie à l'état excité vers un substrat pour initier une réaction. Par exemple le Rose Bengale (RB), possédant un rendement de croisement intersystème élevé ($\Phi_{ISC} = 0,77$ [16]) et un état triplet de longue durée de vie, est capable d'accomplir un échange triplet-triplet.

Cependant, il existe des cas particuliers de transfert d'énergie de Dexter, où l'échange énergétique aura lieu entre deux molécules à l'état triplet (échange triplet-singulet). Ainsi, cet échange génère une molécule excitée dans son état singulet et l'autre revient à son état fondamental. Un exemple de ce processus est la génération de l'oxygène singulet (1O_2) (Figure 10) par transfert d'énergie.

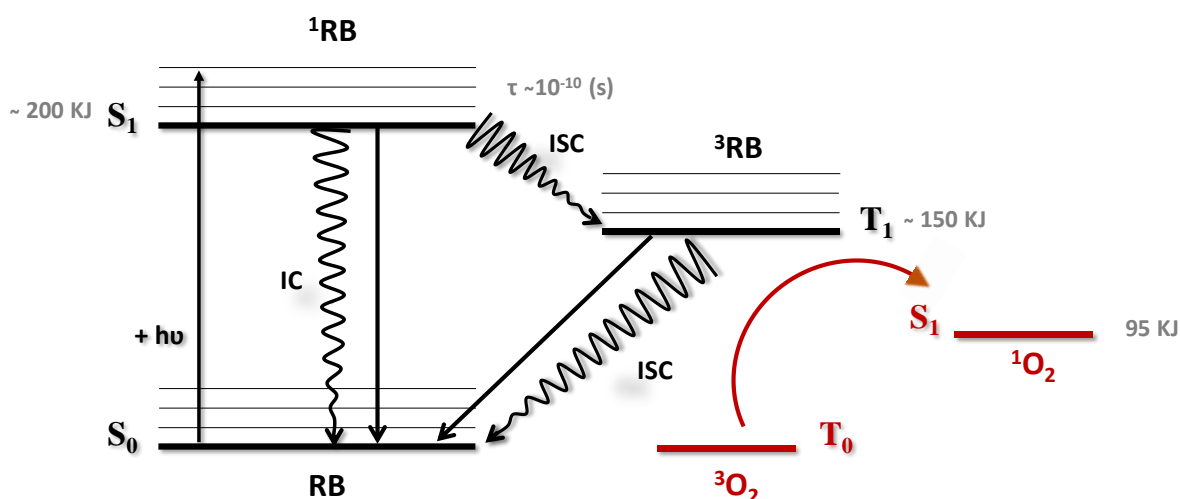


Figure 10: Echange énergétique entre l'état excité triplet du rose Bengale (RB) et l'état fondamental triplet de l'oxygène

Ainsi, le rose Bengale (RB) qui subit un rapide croisement intersystème (ISC) pour arriver à son état triplet (3RB) ayant une énergie assez haute ($E_T(RB) \approx 150$ KJ/mol) est capable d'interagir avec l'oxygène de l'air à l'état fondamental (3O_2) par transfert d'énergie. Il en résulte la formation de l'oxygène singulet (1O_2) qui peut intervenir dans des différentes réactions chimiques [11,17].

[16] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.*, **2016**, 116, 10075-10166.

[17] S. Ray, P. K. Samanta, P. Biswas, *Visible Light-Active Photocatalysis*, **2018**, 393-419.

I.3 Photocatalyseurs sous lumière visible

Les photocatalyseurs absorbant dans le visible peuvent être regroupés en trois familles : Les nanoparticules (NPs) métalliques et semi-conducteurs ; les complexes de métaux de transition et les colorants organiques.

I.3.1 Les nanoparticules métalliques et semi-conducteurs :

La manipulation des NPs et semi-conducteurs en catalyse photoredox sous lumière visible a attiré une attention notable, étant une voie prometteuse pouvant résoudre les problèmes récents de l'environnement [18, 19].

Les matériaux semi-conducteurs ont été les plus impliqués en catalyse photoredox de par leur faible énergie de gap (écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction). Lors de l'excitation de ces matériaux par un photon ayant une énergie suffisante, un électron va quitter la bande de valence (bande le plus haut occupé de haute énergie HOMO) en générant un trou positif pour passer à une bande d'énergie plus élevée : la bande de conduction (bande vide de plus basse énergie LUMO) (**Figure 11**).

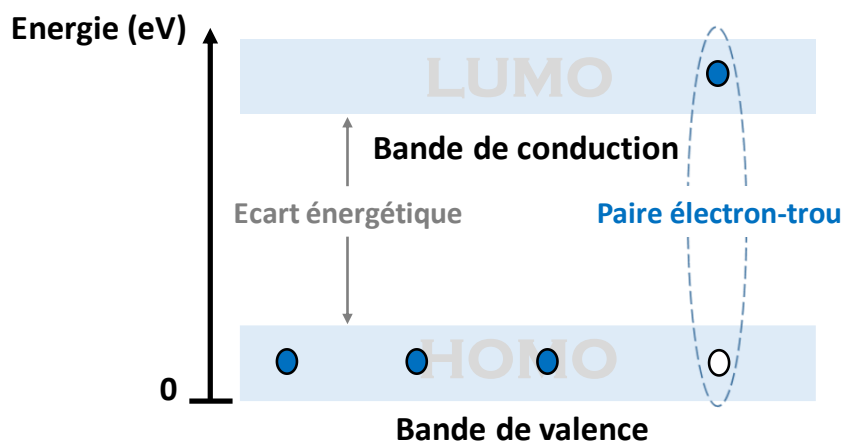


Figure 11: Génération d'une paire électron -trou par un semi-conducteur

Ce processus de génération d'une paire d'électron-trou peut initier la catalyse photoredox et permettre d'accomplir plusieurs réactions chimiques [20]. De sorte que la lacune positive créée peut réagir avec un donneur d'électrons ou que l'électron de la bande de conduction est capable

[18] P. A. K. Reddy, P. V. L. Reddy, V. M. Sharma, B. Srinivas, V. D. Kumari, M. Subrahmanyam, *J. water resource prot.*, **2010**, 2, 235-244.

[19] T. Kawawaki, Y. Mori, K. Wakamatsu, S. Ozaki, S. Hossain, Y. Negishi, *J. Mater. Chem. A*, **2020**, 8, 16081-16113.

[20] R. V. Kumar, M. Coto, *Visible Light-Active Photocatalysis*, **2018**, 499-526.

Chapitre I : Etat de l'art

de réagir avec un accepteur d'électrons. Ainsi, grâce à ce système d'oxydoréduction créé, une molécule d'eau (H_2O) ou un ion HO^\cdot peut être oxydé par le trou positif pour former des radicaux HO^\cdot . Ce radical très réactif et peu sélectif est capable d'attaquer plusieurs molécules organiques. De plus, les substrats organiques (S) peuvent alors se comporter comme donneur d'électrons pour former le radical cation $S^{+\cdot}$ ou comme accepteur pour être réduit en S^\cdot [21].

Plusieurs semi-conducteurs (oxydes métalliques : TiO_2 , ZnO , et autre, tel que le CdS) ont été utilisés dans la littérature dans des buts de dépollution. Le TiO_2 est le plus étudié et le plus utilisé pour le traitement de l'eau. Parmi les avantages de ce dernier [22] on note :

- Stabilité
- Sûreté
- Bon marché
- Efficacité catalytique
- Capacité de dégrader des polluants à température ambiante

Cependant, ce matériau présente une large énergie de gap (écart énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction : $E_{g(\text{anatase})} = 3.2 \text{ eV}$; $E_{g(\text{rutile})} = 3.0 \text{ eV}$) ce qui empêche son activité photocatalytique sous lumière visible (43% de la lumière solaire). Ainsi, plusieurs efforts ont été menés afin de développer des photocatalyseurs à base de semi-conducteurs efficaces sous lumière visible [8].

L'une des tentatives réalisées est le dopage du TiO_2 . L'idée de dopage est de réduire l'énergie de la bande interdite (bande gap) en introduisant des niveaux d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. Plusieurs métaux de transition ont été utilisés dans ce contexte comme Mo, V, Co, Al.... Ainsi, la présence d'un métal de transition peut fournir des niveaux d'énergie supplémentaires capables de permettre le transfert d'électrons de leur bande de valence vers la bande de conduction de TiO_2 (**Figure 12**) [23].

Panagiotis Lianos et al. ont préparé des titanes nanocristallins dopés par Fe^{3+} , Cr^{3+} et Co^{2+} . L'activité photocatalytique de ces NPs de titanes a été testée par la décoloration d'une solution de basic bleu 41 (colorant organique). Tous les matériaux dopés ont présenté une forte absorption de la lumière visible [24].

[21] S. Lacombe, T.-H. Tran-Thi, C. Guillard, J.-M. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M.-T. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, A.-G. Rincon, D. Robert, *Actual. Chim.*, **2007**, 308-309.

[22] N. Chekir, H. Boukendakdji, S. Igoud, W. Taane, *Procedia Eng.*, **2012**, 33, 174-180.

[23] G. S. Mital, T. Manoj, *Chin. Sci. Bull.*, **2011**, 56, 1639-1657.

[24] P. Bouras, E. Stathatos, P. Lianos, *Appl. Catal., B.*, **2007**, 73, 51-59.

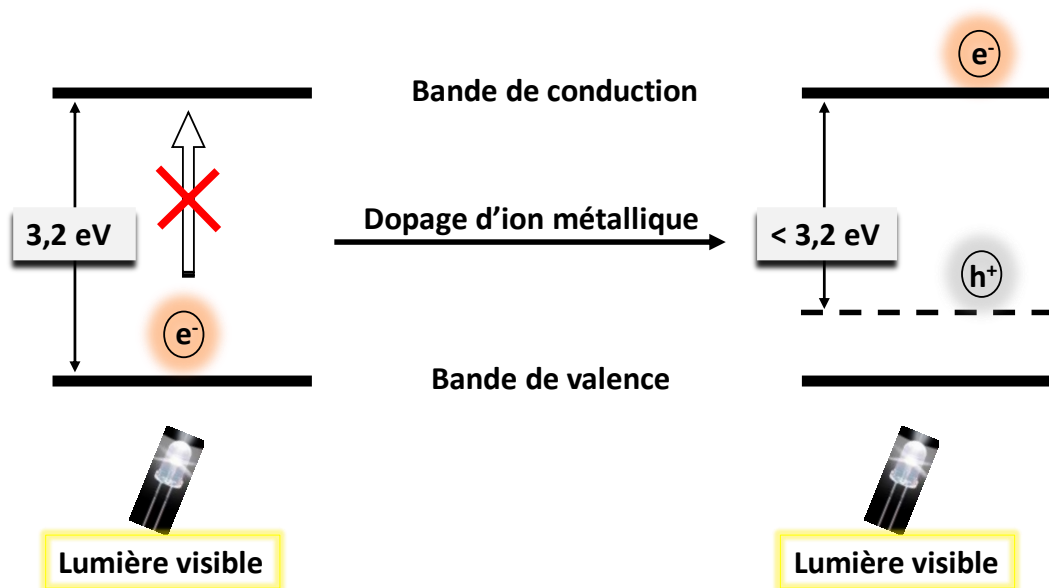


Figure 12: Effet de dopage sur le transfert d'électron avec e^- : électron et h^+ : trou créé

D'autres types de dopage ont été utilisés afin d'améliorer l'absorption de TiO_2 dans le visible, tel que le dopage non métallique, par exemple le dopage par les anions d'azote, de bore, de carbone et de fluor. Cependant, malgré les effets positifs apportés par le dopage, cette technique reste compliquée. En effet, le dopage devrait être réalisé juste à la surface des semi-conducteurs afin de permettre le transfert d'électron, de plus il faut contrôler la position et le pourcentage de dopant. Plusieurs articles ont montré l'augmentation de l'instabilité thermique et la diminution de l'activité photocatalytique des métaux de transition après dopage [24, 25, 26].

D'autre part, d'autres efforts ont été menés pour rendre les métaux de transition absorbants dans le visible tel que le couplage avec d'autres semi-conducteurs (ex : TiO_2 -Cds). Cependant, la toxicité des métaux de transition et leur fabrication qui nécessite plusieurs étapes de préparation empêchent leur utilisation dans ce travail.

I.3.2 Les complexes de métaux de transition

Ces dernières années, la catalyse photoredox est devenue très importante en chimie organique, surtout pour la création de liaison C-C. Elle est considérée comme une stratégie puissante pour l'activation des substrats organiques [27].

[25] M. M. oshi, N. K. Labhsetwar, P. A. Mangrulkar, S. N. Tijare, S. P. Kamble, S. S. Rayalu, *App Catal A Gen*, **2009**, 357, 26-33.

[26] G. S. Mital, T. Manoj, *Chinese Sci Bull*, **2011**, 56, 1639-1657.

[27] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 6898-6926.

Chapitre I : Etat de l'art

Le facteur clé de l'intérêt croissant de cette stratégie a été la découverte que des complexes de métaux de transition, facilement accessibles, pouvait renforcer la conversion de la lumière visible en énergie chimique. Ainsi, une route de chimie verte respectueux de l'environnement est suivie par cette stratégie.

En 1978, Kellogg et ses collègues ont pu montrer une accélération de la réduction des ions sulfonium en alcanes et thioéthers correspondants en présence d'un réducteur I-9 (diethyl 1,2,6-triméthyl-1,4-dihydropyridine-3,5-dicarboxylate) en ajoutant le complexe de ruthénium $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$. La réduction du I-8 en I-10 est achevée pendant 20 min au lieu de 48 h sans photocatalyseur [28].

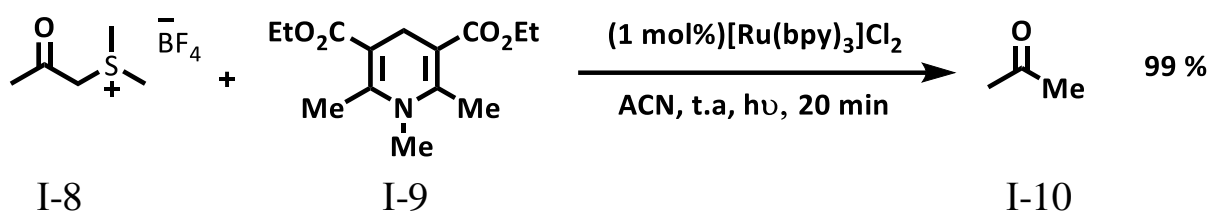


Figure 13: Réaction de réduction de l'ion sulfonium en acétophénone photocatalysée par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

Les complexes polypyridiles de ruthénium et d'iridium et plus précisément les complexes tris (2,2'-bipyridine) ruthénium (II) et tris (2-phénylpyridine) iridium (III) sont parmi les photocatalyseurs actifs sous lumière visible les plus reportés dans la littérature (Figure 14).

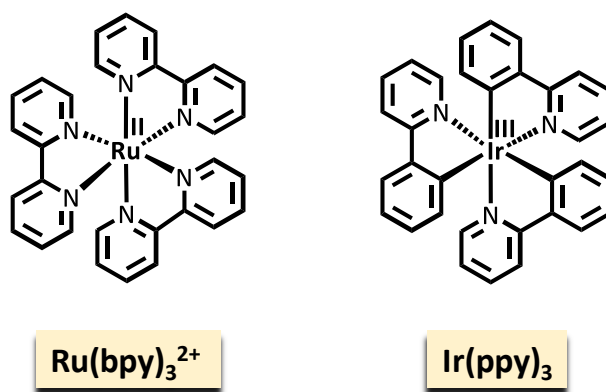


Figure 14: Photocatalyseurs organométalliques

[28] T. J. van Bergen, D. M. Hedstrand, W. H. Kruijzinga, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.*, **1979**, 44, 4953-4962.

Chapitre I : Etat de l'art

Les recherches récentes se sont concentrées sur l'utilisation des complexes polypyridiles de ruthénium et d'iridium non seulement à cause de leurs capacité d'absorption dans le visible mais aussi de leurs propriétés redox favorables (E_{ox}^* , E_{red}^* et durée de vie de leur état excité) (Tableau 1).

Tableau 1: Propriétés photophysiques du $Ru(bpy)_3^{2+}$ et du $Ir(ppy)_3$

| Complexes | Absorbance (nm) | Durée de vie de l'état excité (ns) | E_{ox}^* (V) | E_{red}^* (V) |
|------------------|-----------------|------------------------------------|----------------|-----------------|
| $Ru(bpy)_3^{2+}$ | 452 | 1100 | - 0,81 | + 0,77 |
| $Ir(ppy)_3$ | 375 | 1900 | - 1,73 | + 0,31 |

Sous irradiation visible, ces complexes passent à leurs états excités stables et de longue durée de vie. Ceci facilite l'engagement de ces complexes excités dans des réactions à transfert d'un seul électron. De plus, les états excités sont à la fois plus oxydants et plus réducteurs que l'état fondamental correspondant. Par exemple, concernant le complexe de ruthénium (II) ($Ru(bpy)_3^{2+}$), le potentiel d'oxydation de l'état excité ($E_{ox}^* = - 0,81$ V) est plus important que celui de l'état fondamental ($E_{ox} = +1,29$ V). De même, le potentiel de réduction de l'état excité ($E_{red}^* = + 0,77$ V) montre que cette espèce est plus fortement oxydante dans son état excité que dans son état fondamental [13, 29]

Ensuite, l'irradiation des complexes polypyridiles sous lumière visible, aboutit à un état excité de durée de vie suffisante pour permettre le transfert monoélectronique (Figure 15).

[29] M. H. Shaw, J. Twilton, D. W. C. MacMillan, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 6898-6926.

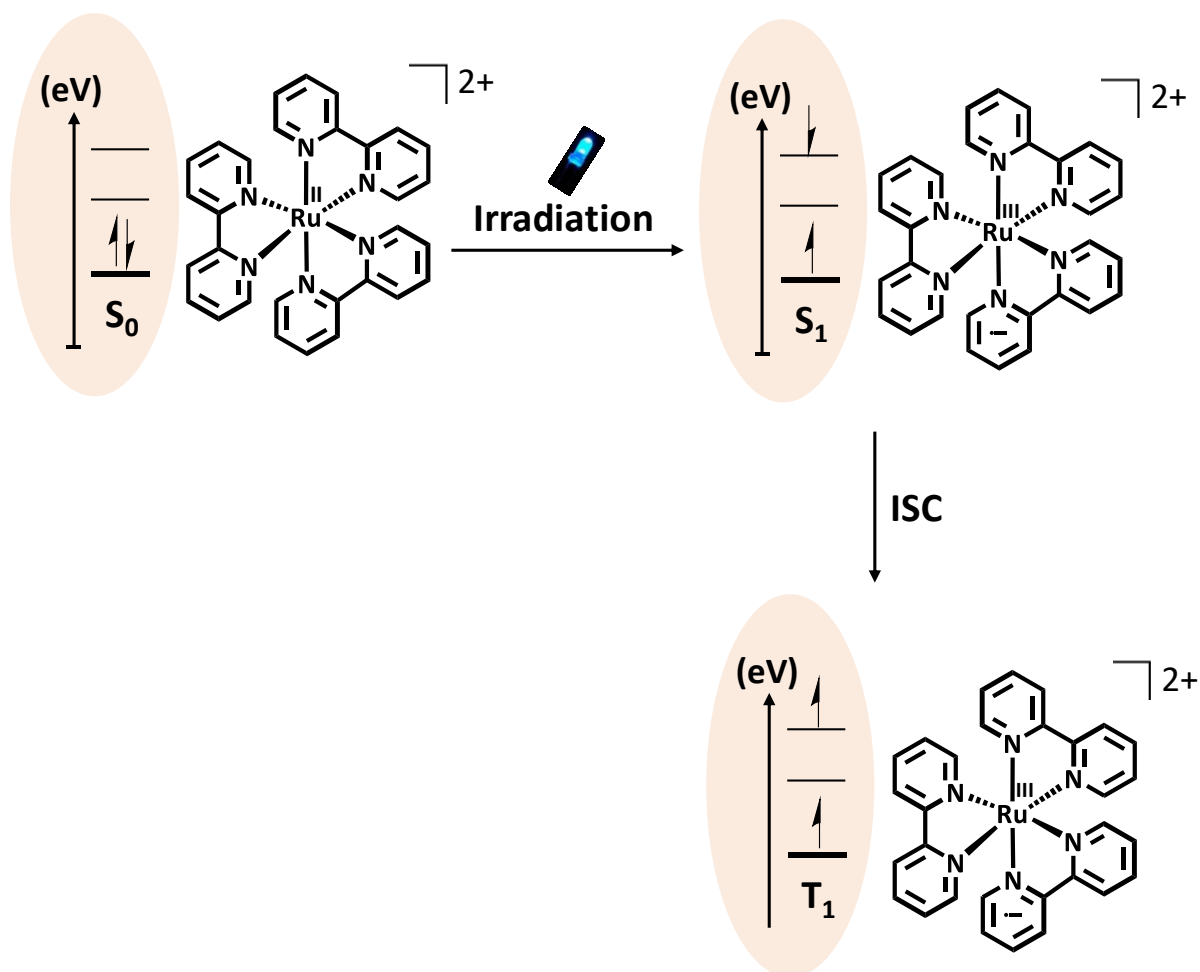


Figure 15: Excitation du $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sous irradiation visible

Ainsi, le complexe $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ sous l'effet de la lumière visible passe de son état fondamental (S_0) vers son état singulet excité (S_1). Durant ce changement d'état, un événement de transfert de charge métal à ligand (MLCT) est subi par le photocatalyseur. Puis, l'état excité (S_1) subit un croisement intersystème (ISC), qui générera un inversement de spin de l'électron et conduira à un état excité triplet (T_1). Par transfert monoélectronique avec des substrats organiques, le complexe est capable de photocatalyser plusieurs réactions de synthèse organique [10].

Yoon et ses collaborateurs ont montré la capacité du complexe de ruthénium ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) à photocatalyser la réaction de cycloaddition [2+2] formelle des bis (énones) sous lumière visible. Durant cette réaction, le substrat I-11 a été réduit par Ru^{I} pour former l'intermédiaire radical anion correspondant I-E. De l'éthyldiisopropylamine a été utilisé comme donneur d'électrons, pour générer l'espèce oxydée du complexe de Ru (Ru^{I}). Le radical anion ainsi formé (I-F) perd un électron pour donner le produit désiré I-12 (**Figure 16**) [30].

[30] K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9785-9789.

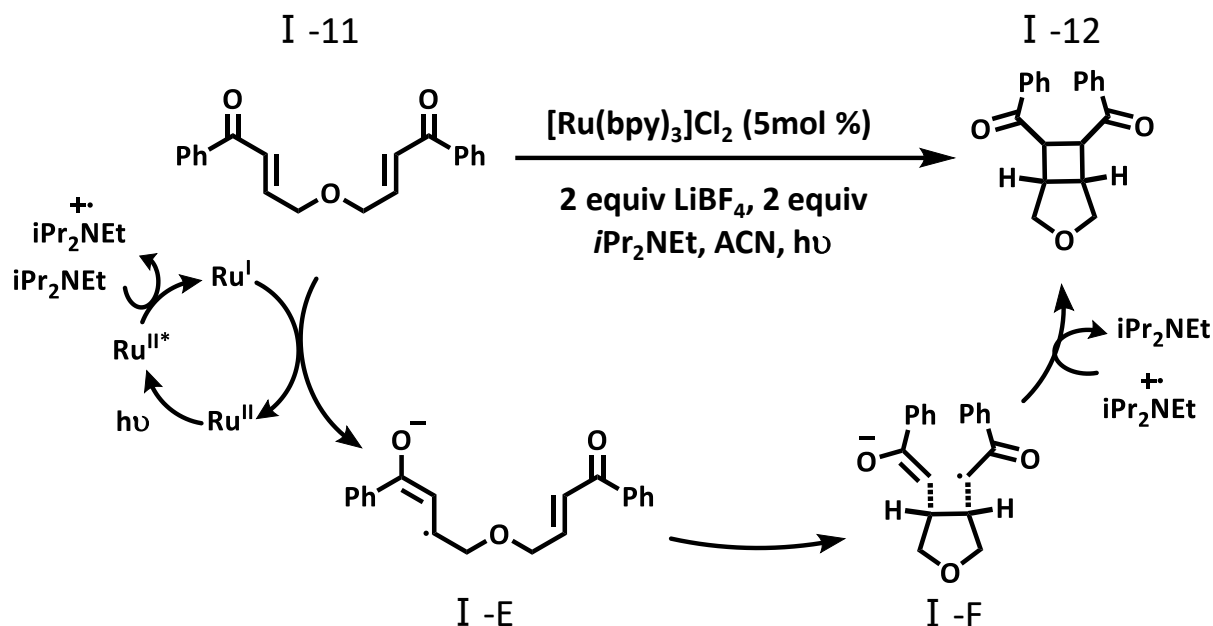


Figure 16: Réaction de cycloaddition [2+2] formelle photocatalysée par $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$

En plus de leur état excité à longue durée de vie et de leurs potentiels redox favorables à cet état, les complexes de métaux de transition présentent l'avantage d'avoir la possibilité d'affiner leur potentiel redox par simple changement de ligand. Par exemple, concernant le complexe à base d'irridium, le potentiel redox d'oxydation et de réduction peut changer en changeant le ligand $[\text{df}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})^+$ par $(\text{ppy})_3$ ($E_{\text{ox}}^* = -0,89 \text{ V}$ pour le complexe $\text{Ir}[\text{df}(\text{CF}_3)\text{ppy}]_2(\text{dtbbpy})^+$ contre $-1,73 \text{ V}$ pour le complexe $\text{Ir}(\text{ppy})_3$) [13].

Malgré, les nombreux et importants avantages que présentent les complexes de métaux de transition, aujourd'hui, ces photocatalyseurs sont difficilement transposable à des procédés industriels, à cause de leur coût très élevé et de leur toxicité potentielle surtout à grand échelle.

I. Les colorants organiques

Les colorants organiques connus depuis longtemps sont utilisés dans de nombreuses applications. On peut les trouver, par exemple, dans les rouges à lèvres comme pigment colorant. Ils peuvent être utilisés dans la biochimie pour la coloration cellulaire, comme indicateur de pH [20] ... Par ailleurs, les colorants organiques sans métal sont de plus en plus utilisés en catalyse photoredox pour la synthèse organique.

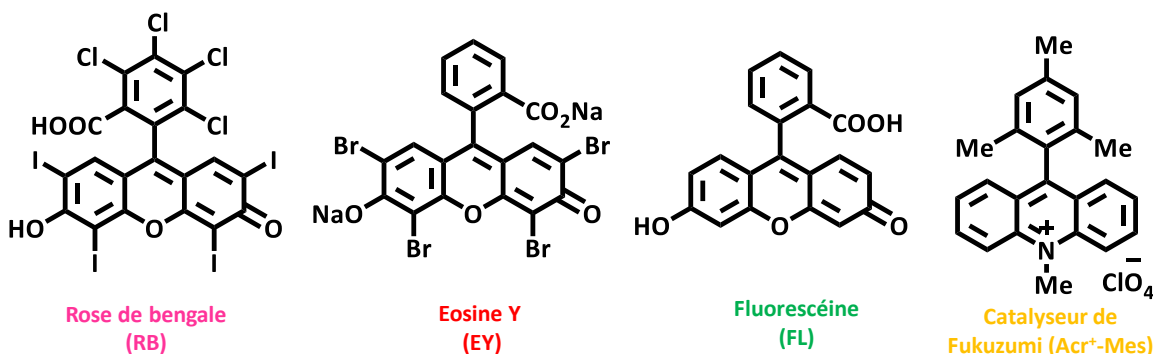
Grâce à leurs fortes absorptions dans la zone visible (ex : l'éosine Y possède un coefficient d'extinction molaire $\epsilon = 60\,803 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [14]) et à leurs profitables caractéristiques :

- Une manipulation facile (accessibilité et stabilité) ;

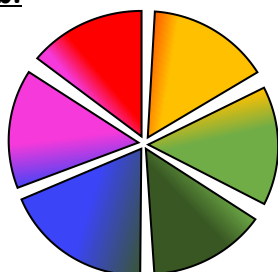
Chapitre I : Etat de l'art

(**Figure 18-a**). Ils présentent une forte absorption dans le visible, ils deviennent plus oxydants et plus réducteurs que leur état fondamental lors de l'excitation (**Figure 18-b**), ce qui leurs permet d'être largement utilisés dans la catalyse photoredox sous lumière visible.

a.



b.



| Colorants | λ_{abs} (nm) | E_{red} | E_{ox} | $E_{\text{red}}^{S_1}$ | $E_{\text{ox}}^{S_1}$ | $E_{\text{red}}^{T_1}$ | $E_{\text{ox}}^{T_1}$ |
|-----------------------|-----------------------------|------------------|-----------------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|
| RB | 549 | -0,99 | 0,84 | 1,18 | -1,33 | 0,81 | -0,96 |
| EY | 520 | -1,08 | 0,76 | 1,23 | -1,58 | 0,83 | -1,15 |
| FL | 437 | -1,17 | 0,87 | 1,25 | -1,55 | 0,77 | -1,07 |
| Acr ⁺ -Mes | 425 | -0,49 | 1,88 | 2,18 ^[a] | | 1,45 | -0,08 ^[b] |

Figure 18: (**a.**) Formules des colorants organiques photocatalyseurs Rose de Bengale, Eosine Y, Fluorescéine et catalyseur de Fukuzumi, et (**b.**) leurs propriétés spectrales et redox: maxima d'absorbance et potentiels redox (en V contre SCE) [16]; [a] du ref [31], [b] du ref [32]

Les colorants organiques tels que l'EY et le RB après excitation passent à leur état excité singulet S_1 , puis ils subissent un croisement intersystème rapide, amenant à leur état triplet T_1 . Par suite, la majorité de leurs interactions avec les molécules organiques ont lieu dans leur état triplet [17]. Alors que le catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) composé de deux molécules donneur (mésityle)-accepteur (acridinium) d'électrons peut réagir dans son état singulet et dans son état triplet [33].

Afin d'oxyder une molécule organique, le photocatalyseur choisit doit avoir un potentiel de réduction à l'état excité plus élevé que le potentiel d'oxydation de celle-ci (molécule organique). Par exemple, le tétraphényléthylène (TPE) possède un potentiel d'oxydation élevé

[31] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1600-1601.

[32] K. Ohkubo, H. Kotani, S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, **2005**, 4520-4522.

[33] B. Zilate, C. Fischer, C. Sparr, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 1767-1775.

Chapitre I : Etat de l'art

($E_{\text{ox}} = 1,56$ V contre SCE). Ce potentiel est plus grand que le potentiel de réduction de l'état excité (E_{red}) de RB, EY et de FL (**Figure 18-b**). Par conséquent, le TPE ne peut être oxydé que par le photocatalyseur de Fukuzumi excité (Acr-Mes^*) qui présente un potentiel de réduction ($E_{\text{red}}^* = 2,18$ V contre SCE) plus grand que le potentiel d'oxydation du TPE. Ainsi, le transfert d'électrons entre l' Acr-Mes^* et le TPE est considéré favorable et il en résulte la génération du radical cation $\text{TPE}^{+\bullet}$ qui peut se transformer pour donner un autre produit en fonction du milieu réactionnel [34].

Les colorants organiques possèdent l'avantage de présenter un potentiel redox modulable. En effet, il suffit de changer ou d'ajouter un groupe chromophore sur leurs structures pour que leurs propriétés photophysiques et électrochimiques soient modifiées (**Figure 19**).

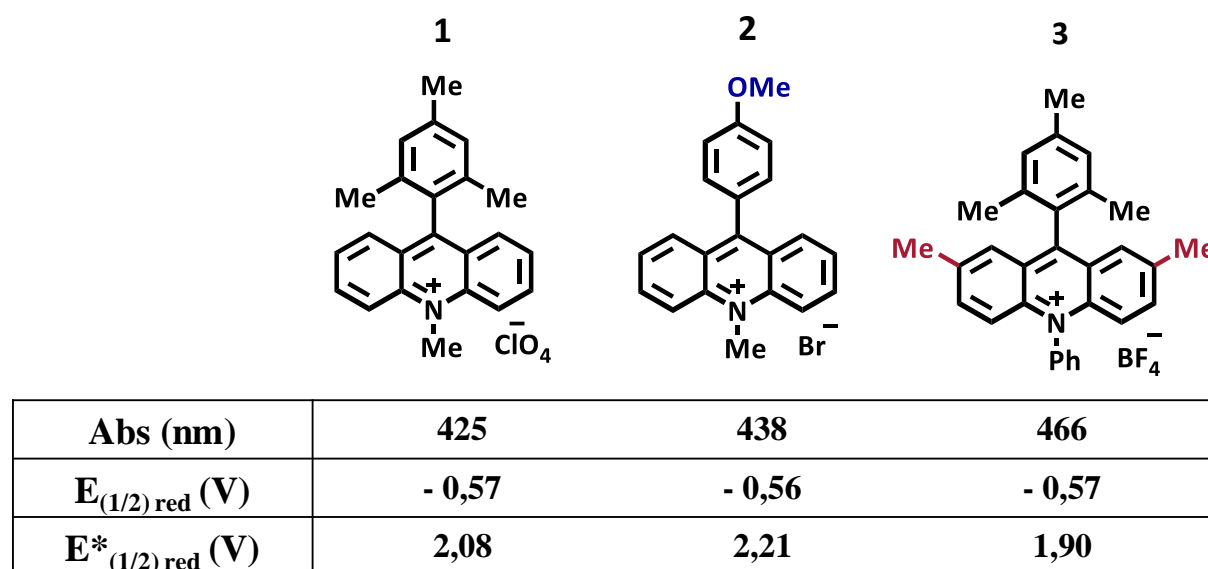


Figure 19: Propriétés photo/ électrochimiques de différents colorants dérivés du catalyseur de Fukuzumi

Ainsi, le changement du groupe mésithyle du catalyseur de Fukuzumi (1) par un groupe anisole (2) augmente son potentiel de réduction à l'état excité. Or, l'incorporation de substituants électrodonneurs en positions 3 et 6 en ajoutant un groupe phényle lié à l'atome d'azote du photocatalyseur de Fukuzumi (3) affecte le potentiel redox de ce dernier en conservant son pouvoir oxydant à l'état excité [33].

Par ailleurs, un simple changement des substituants des colorants à base de xanthène peut modifier leur potentiel redox (**Figure 8**)

[34] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Org. Biomol. Chem.*, **2014**, 12, 6059-6071.

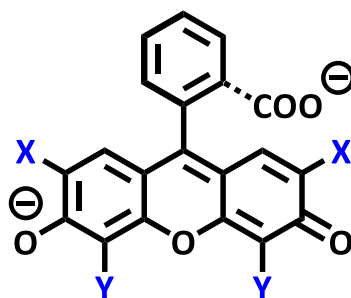


Figure 20: Structure des colorants à base de Xanthène.

Par suite, la présence des atomes hydrogènes en position X et Y aboutit à la formation du colorant Fluorescéine ($E_{ox}^* = -1,56$ V et $E_{red}^* = 1,25$ V). Alors que, la substitution du position X et Y en brome peut contribuer à l'obtention du colorant Eosine ($E_{ox}^* = -1,55$ V et $E_{red}^* = 1,22$ V) [35].

II. Hétérogénéisation de photocatalyseurs homogènes

La photocatalyse sous lumière visible est devenue importante pour la synthèse organique, du fait que la majeure partie de la lumière du soleil est émise dans la région visible. Ainsi, utiliser une source énergétique verte, abondante et renouvelable est une nécessité pour atteindre l'objectif d'une chimie verte.

Cependant, la manipulation des photocatalyseurs homogènes (solubles dans le milieu réactionnel) peut provoquer des problèmes inhérents tel que la difficulté de la séparation du milieu réactionnel [36].

Ainsi, le développement d'un système photocatalytique capable d'absorber la lumière visible et d'être récupéré efficacement et réutilisé est un objectif prédominant pour la synthèse organique dans le contexte de la chimie verte et durable.

Une stratégie majeure pour y parvenir est l'immobilisation des photocatalyseurs homogènes sur des supports solides insolubles, connus pour l'hétérogénéisation des catalyseurs homogènes [37].

[35] X.- F. Zhang, I. Zhang, L. Liu, *Photochemistry and Photobiology*, **2010**, 86, 492-498.

[36] Z. Li, Z. Zhou, J. Ma, Y. Li, W. Peng, G. Zhang, F. Zhang, X. Fan, *Appl. Catal. B.*, **2018**, 237, 288-294.

[37] A. Savateev, M. Antonietti, *ACS. Catal.*, **2018**, 8, 9790-9808.

II.1 Des supports solides pour l'immobilisation des PC

La plupart des recherches menées pour l'immobilisation des photocatalyseurs utilisent des supports solides poreux pour leurs surfaces spécifiques très élevées.

Parmi ces supports, les polymères poreux organiques (PPOs ou POPs pour Porous Organic Polymers) ont attiré l'attention des scientifiques pour la catalyse hétérogène. Ainsi, Yin-Feng Han et al. ont signalé l'incorporation de l'éosine Y (EY) dans un réseau nanoporeux formé par le couplage de 1,3,5-triéthynylbenzene avec l'éosine Y (EY-POPs) (**Figure 21**). Le polymère photoactif obtenu (EY-POPs) a été testé dans la réaction d'Aza-Henry. Il s'est révélé être hautement actif (rendement 98 %) et réutilisable pour 12 cycles photocatalytiques sans aucune perte d'activité [38].

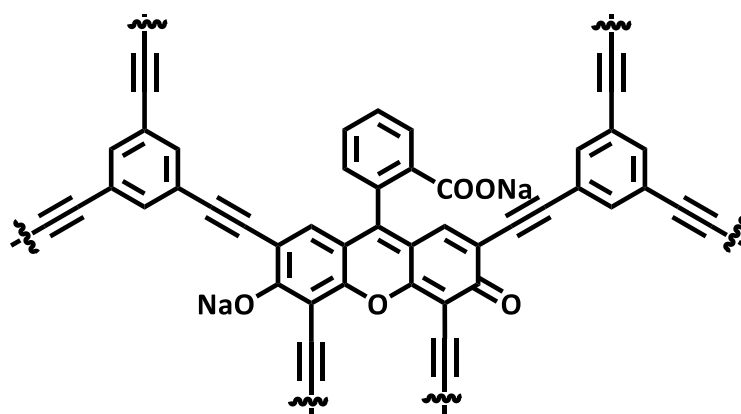


Figure 21: Structure du précurseur du polymère organique poreux EY-POPs

Les metal-organic frameworks (MOFs) sont aussi utilisés comme support pour la catalyse hétérogène. Ainsi, les nanoparticules de Pt supportées sur le PCN-224 (Pt/PCN-224) ont montré un rendement élevé (99 %) pendant 50 min dans l'oxydation de l'alcool benzylique sous irradiation par la lumière visible [39].

D'autre part, vue leur structure bien définie, leur stabilité thermique et mécanique les silices à porosité contrôlée semblent être idéales pour la catalyse hétérogène. Par exemple, les zéolithes qui présentent une structure cristalline et une stabilité chimique élevée ont été utilisées pour immobiliser le Rose Bengal afin de photocatalyser des réactions de formation de liaisons C-C [40]. Les silices mésoporeuses organisées (SMO) peuvent également servir de support pour les photocatalyseurs en raison de leurs diamètres de pores très larges permettant l'immobilisation

[38] C.-A. Wang, Y.-W. Li, X.-L. Cheng, J.-P. Zhang, Y.-F. Han, *RSC. Adv.*, **2017**, 7, 408-414.

[39] J. Liang, Z. Liang, R. Zou, Y. Zhao, *Adv. Mater.*, **2017**, 29, 1701139.

[40] S. M. Soria-Castro, B. Lebeau, M. Cormier, S. Neunlist, T. J. Daou, J.-P. Goddard, *Eur. J. Org. Chem.*, **2019**, 2020, 1572–1578.

Chapitre I : Etat de l'art

de molécules de grande taille. Par exemple, deux photocatalyseurs à la base de complexe de métaux de transition ($[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ et $[\text{RuCl}_2(-\text{C}_6\text{Me}_6)]_2$) ont été immobilisés avec succès sur une SMO de type SBA-15 [39]. Les deux photocatalyseurs hétérogènes ont été testés dans une réaction d'hydrogénation de cétones. Après photocatalyse, ils étaient facilement récupérés et réutilisés sept fois sans affecter leur activité catalytique.

Ainsi, le développement d'un système catalytique robuste et respectueux de l'environnement nécessite l'emploi de matériaux non coûteux, stables et réutilisables. Les silices mésoporeuses organisées ne présentent pas seulement ces propriétés mais aussi une surface spécifique élevée (parfois supérieure à $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) et des tailles et géométrie de pores contrôlables [39].

Dans le cadre de ce travail, les silices mésoporeuses organisées (SMO) ont été étudiées comme supports pour l'hétérogénéisation des photocatalyseurs.

- **Les silices mésoporeuses organisées (SMO)**

Les matériaux poreux, tout comme leur nom l'indique, présentent de nombreux pores dans leur structure, lesquels leur confèrent de grandes surfaces spécifiques. Les matériaux poreux sont classés selon leur taille de pores. D'après la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), il existe trois types de matériaux poreux [41, 42] :

- Les matériaux microporeux ayant un diamètre de pores inférieur à 2 nm, ex : les zéolithes
- Les matériaux mésoporeux ayant un diamètre de pores compris entre 2 et 50 nm, ex : les SMO
- Les matériaux macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm, ex : les verres poreux.

La petite taille de pores des zéolithes limite leur application en synthèse organique. Une solution astucieuse a été développée après la découverte des silices mésoporeuses organisées (SMO) ayant des larges pores.

Généralement, les SMO sont formées à partir d'un précurseur inorganique silicique et en présence de tensioactifs jouant le rôle d'agents porogènes.

Le tensioactif est une molécule ou un copolymère amphiphile qui présente une double affinité grâce à sa tête (ou chaîne) hydrophile et sa chaîne hydrophobe (lipophile) (**Figure 22**). En solution aqueuse, ces molécules s'agglomèrent afin de minimiser les interactions répulsives entre leur partie hydrophobe et l'eau pour former des micelles. Ainsi, au-delà d'une

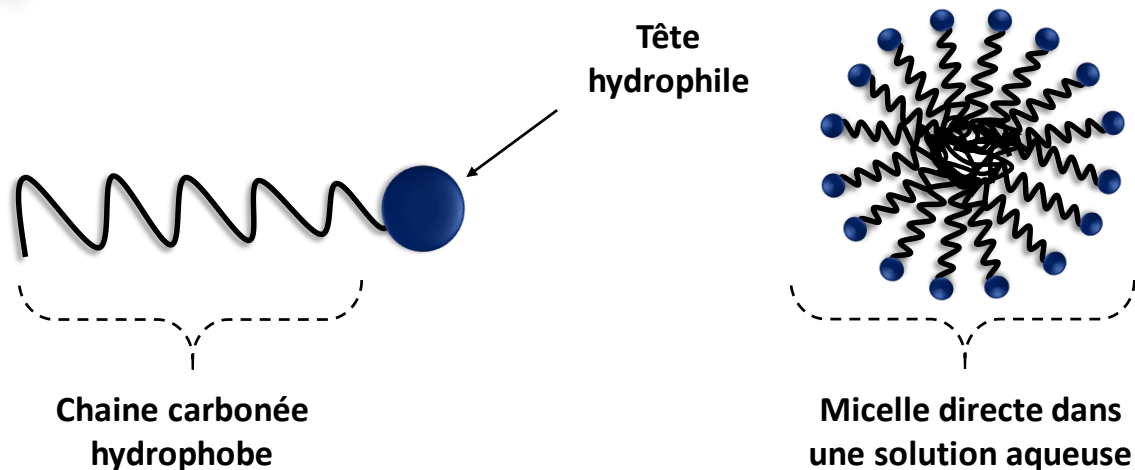
[41] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniowska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603.

[42] P. Behrens, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 127.

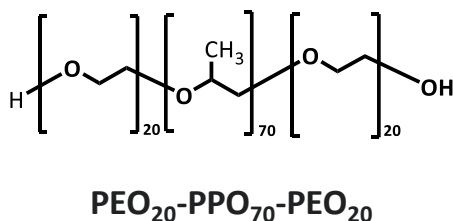
Chapitre I : Etat de l'art

concentration dite "concentration micellaire critique, (CMC)" les micelles se forment. Selon la nature du tensioactif, la formation des micelles dépend d'autres paramètres tels que la force ionique et la température.

a)



b)



PEO: Partie hydrophile
PPO: Partie hydrophobe

Figure 22: a) Représentation d'une molécule tensioactif et d'une micelle directe ; b) la structure du tensioactif copolymère P123

Le CMC varie d'un tensioactif à un autre. Il existe plusieurs types de tensioactif : les tensioactifs cationiques (ex : cetyltriméthylammonium bromide CTAB), anioniques (ex : N-triméthoxysilylpropyl-N, APS) non ioniques, neutres (ex : Pluronic P123 un copolymère amphiphile à 3 blocs POE-POP-POE où le motif poly(oxyde d'éthylène) (POE) forme la partie hydrophile et le motif poly (oxyde de propylène) (POP) forme la partie hydrophobe) et amphotères ou zwitterioniques (ex : sulfonate de 3-diméthyl-dodecylamine) [43].

Parmi ces tensioactifs, les non ioniques (ex : P123) sont les plus largement utilisés dans l'industrie. Ainsi, vue leur faible coût, leur non toxicité et leur biodégradabilité, ils sont de plus en plus populaires dans la synthèse des silices mésoporeuses organisées [43].

[43] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, "Ordered Mesoporous Materials", Wiley-VCH, 2013, Chapter 2 (pages 5-54).

Chapitre I : Etat de l'art

D'autre part, les précurseurs inorganiques les plus efficaces pour la préparation des SMO sont les alcoxydes de silicium, tels que le tétraéthylorthosilicate (TEOS), le tétraméthylorthosilicate (TMOS) et le tétrapropylorthosilicate (TPOS). Ils favorisent la synthèse des matériaux mésoporeux hautement ordonnés. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) est le précurseur de silice le plus couramment utilisé dans la synthèse des silices mésoporeuses organisées [43].

La synthèse des matériaux siliciques mésoporeux organisés est généralement réalisée suivant un mécanisme d'auto-assemblage coopératif (Cooperative Templating Mechanism, CTM). Le principe de ce mécanisme repose sur l'utilisation du tensioactif en faible concentration. Il consiste en la polycondensation du précurseur de silice à l'interface des micelles de tensioactif. Cette polycondensation se réalise dans une solution aqueuse très acide dans le cas des pluronics, en mettant en jeu des réactions du procédé sol-gel (**Figure 23**).

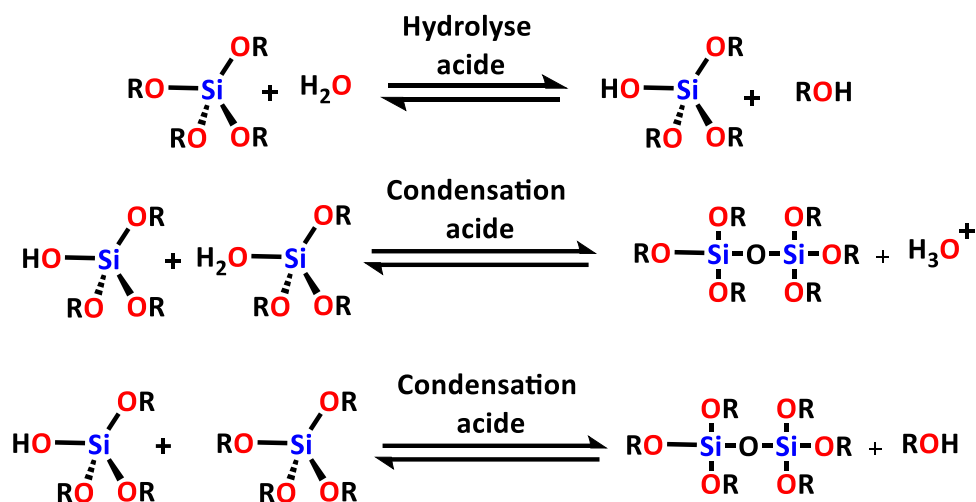


Figure 23: Etapes d'hydrolyse et de condensation des silanols en milieu acide

Durant le mécanisme de CTM (**Figure 24**), les précurseurs de silices s'hydrolysent (dans le cas des alcoxydes de silicium) et polycondensent simultanément avec la formation des micelles de tensioactif. A ce moment, une polycondensation intra-micellaire est observée entre la source de silice et les micelles de surfactant. Puis, un allongement suivie d'un empilement de micelles sphériques se déroule via la polycondensation inter-micellaire. Ensuite l'élimination de tensioactifs, génère les pores [44].

[44] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Inorganic Hybrid Materials*, **2006**, 45, 3216-3251.

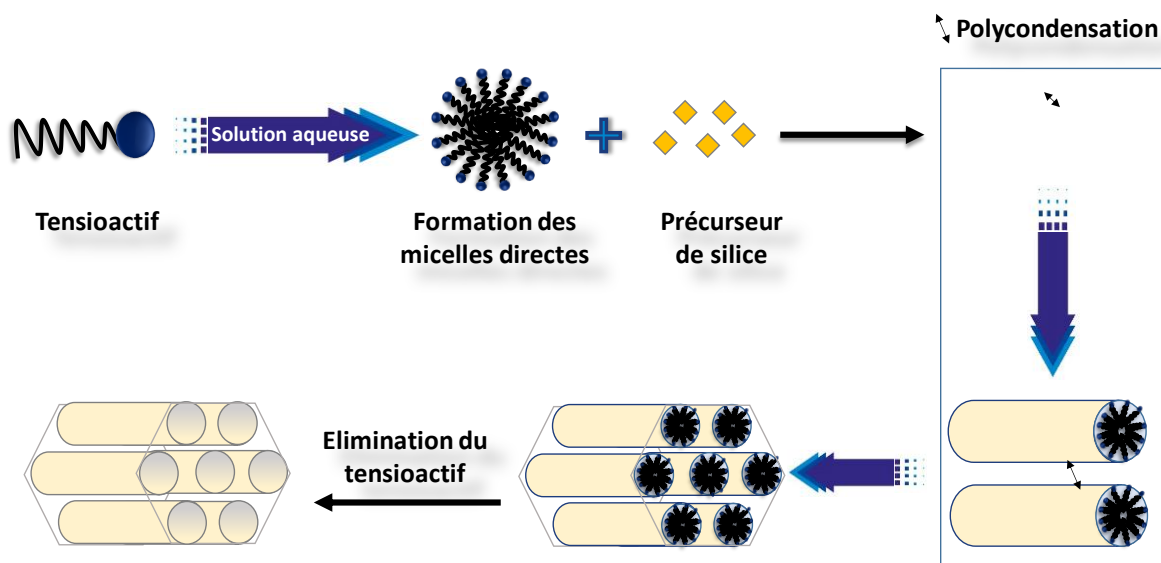


Figure 24: Synthèse d'un solide mésoporeux organisé (MCM-41) suivant le mécanisme de CTM

II.2 Les méthodes de l'immobilisation de PC homogène

L'hétérogénéisation du photocatalyseur (PC) consiste à son immobilisation sur un support solide insoluble tel que les silices mésoporeuses organisées. Ainsi, l'immobilisation des PC combine leur activité photocatalytique élevée sous lumière visible avec les avantages classiques de la catalyse hétérogène tels que la récupération facile et le recyclage.

Pour immobiliser des PC, quatre méthodes, basées sur l'interaction entre le photocatalyseur et le solide poreux sont possibles : l'adsorption, l'encapsulation, l'interaction électrostatique et la liaison covalente.

II.2.1 Adsorption-physiosorption

L'adsorption est la méthode la plus simple à utiliser pour l'immobilisation. Elle est adoptée pour l'immobilisation d'enzymes sur des matériaux organisés mésoporeux [45]. Généralement, elle ne nécessite aucun traitement du support avant l'immobilisation. L'adsorption peut être réalisée dans une solution tampon, en changeant le pH de la solution contenant l'adsorbat et l'adsorbant. Ainsi, plusieurs avantages sont trouvés pour cet approche d'immobilisation, tels que :

[45] X.S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, F. Y. Lee, *Mater. Today*, **2006**, 9, 32-39.

Chapitre I : Etat de l'art

- La simplicité de la méthode ;
- La forte adsorption des molécules invitées, vue la grande surface spécifique offerte par les matériaux mésoporeux ;
- L'effet de confinement offert par les matériaux mésoporeux, ce qui améliore la stabilité de l'adsorption.

Ainsi, les silices mésoporeuses organisées étaient utilisées pour hétérogénéiser des enzymes, des protéines telles que l'immobilisation de cytochrome C sur une SMO de type SBA-15 [45, 46]. Des charges d'adsorption élevés (≈ 500 mg/g) sont obtenues. Ces silices mésoporeuses ont également été utilisées pour immobiliser des catalyseurs tels que des complexes de ruthénium et de rhodium. Par exemple, Aderson et ses collègues ont montré l'immobilisation d'un catalyseur à base de Rh sur une silice mésoporeuse avec un diamètre de pore de 2,6 nm, ce qui minimise la perte de catalyseur.

Un complexe de ruthénium Ru(II) a été immobilisé sur une silice mésoporeuse organisée par adsorption. Afin d'augmenter la stabilité de l'immobilisation, ce complexe a été lié à la silice par des liaisons hydrogène. Le catalyseur hétérogène a donné des résultats significatifs en termes de sélectivité des réactions par rapport à son homologue homogène [47].

Cependant, cette approche d'immobilisation repose sur des interactions faibles de type van der Waals. Cette interaction repose sur des concepts d'électronégativité. Ainsi, le catalyseur adsorbé à la surface des pores d'une SMO sera facilement relargué dans la solution. Par conséquent, ces catalyseurs hétérogènes présentent une faible stabilité.

II.2.2 Encapsulation

L'encapsulation est une méthode d'immobilisation très proche de la méthode précédente, l'adsorption. Elle peut reposer aussi sur des liaisons hydrogène entre la molécule hôte et le support solide poreux. Néanmoins, cette méthode se diffère de l'adsorption par la nécessité d'avoir le catalyseur supporté piégé dans les solides poreux, c'est-à-dire, en enfermant le catalyseur dans l'espace poreux des supports solides.

L'immobilisation des catalyseurs homogènes par la méthode d'encapsulation peut être réalisée en utilisant trois approches différentes : Dans le cas où le photocatalyseur est un complexe de métaux de transition, la coordination des ligands avec des métaux de transition préalablement introduits dans les pores des zéolites sera possible (Flexible Ligand Method). De plus, la

[46] P. McMorn, G. J. Hutching, *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 108-122.

[47] C. Bianchini, V. D. Santo, A. Meli, W. Oberhauser, *Organometallics*, **2000**, 19, 13, 2433-2444.

Chapitre I : Etat de l'art

méthode de Ship-in-Bottle peut être utilisée. Cette méthode consiste à faire assembler les unités de construction individuelles (le métal et le ligand) dans les pores du matériaux. D'autre part, une troisième méthode peut être utilisé : la méthode sol-gel. La méthode de synthèse sol-gel est souvent utilisée pour former des supports à base de silice autour du catalyseur par polymérisation de précurseur de silice.

La condition la plus importante, afin de réussir une bonne encapsulation du catalyseur dans le cas des pores cages, est d'avoir une taille de catalyseur supérieur à celle de l'ouverture de pores. De sorte que, le catalyseur ne pourra être relargué dans la solution réactionnelle.

Les zéolithes sont des matériaux favorables pour encapsuler une grande variété de photocatalyseurs au vue de leur structure, et de la taille des pores restreinte. Ainsi, les zéolithes Y de la famille Faujasite (FAU) possèdent des supercages dont le diamètre est de $\approx 1,3$ nm ce qui favorise l'encapsulation des complexes polybipyridyl ($\approx 1,2$ nm) [48]. Par exemple, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ a été encapsulé dans les cavités de zéolithe Y ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}@\text{Na}^+-\text{Y}$) par la méthode "ship-in-a-bottle". Ce photocatalyseur hétérogène obtenu a été testé par une réaction d'oxydation de styrène (I-15) sous lumière visible (**Figure 25**).

Complexe de Ru encapsulé dans la supercage d'un zéolithe Y

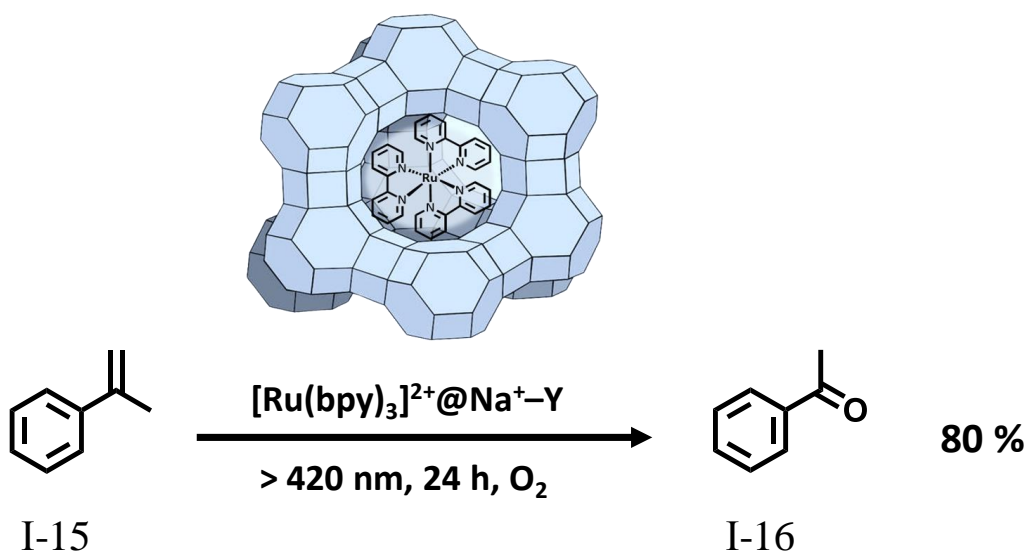


Figure 25: Réaction d'oxydation de α -méthyle styrène par un complexe de Ru encapsulé dans un zéolithe Y

[48] H. Yamashita, K. Mori, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, M. Wen, P. Verma, M. Che, *Chem. Soc. Rev.*, **2018**.

Chapitre I : Etat de l'art

Une sélectivité supérieure à 70 % est obtenue par le catalyseur hétérogène pour donner l'acétophénone (I-18) comme produit. La catalyse homogène (en présence du complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ libre) a favorisé l'obtention des ligands bpy dissociés ou partiellement oxydés dans le milieu réactionnel.[49].

Ce procédé d'immobilisation n'a pas été largement utilisé pour l'encapsulation des catalyseurs dans des silices mésoporeuses organisées. Cela est peut-être dû au large diamètre des pores des SMO, qui n'empêchent pas la perte des molécules y supportées durant la manipulation.

De plus, bien que cette méthode d'encapsulation soit simple, le fait de fixer le photocatalyseur en le piégeant dans les pores de support peut imposer une forte résistance au transfert de masse en empêchant la diffusion des réactifs et des produits dans les pores [45, 46].

II.2.3 Interaction électrostatique

L'interaction électrostatique, comme son nom l'indique, repose sur l'interaction entre les molécules à supporter désirées (ex : photocatalyseurs) et les supports solides (ex : SMO) où les deux se trouvent de charge électriquement opposés (**Figure 26**).

Cette méthode d'immobilisation s'est avérée très utile pour la création d'un catalyseur hétérogène stable, par comparaison avec l'adsorption, et pour renforcer le non relargage des PC dans le cas d'encapsulation.

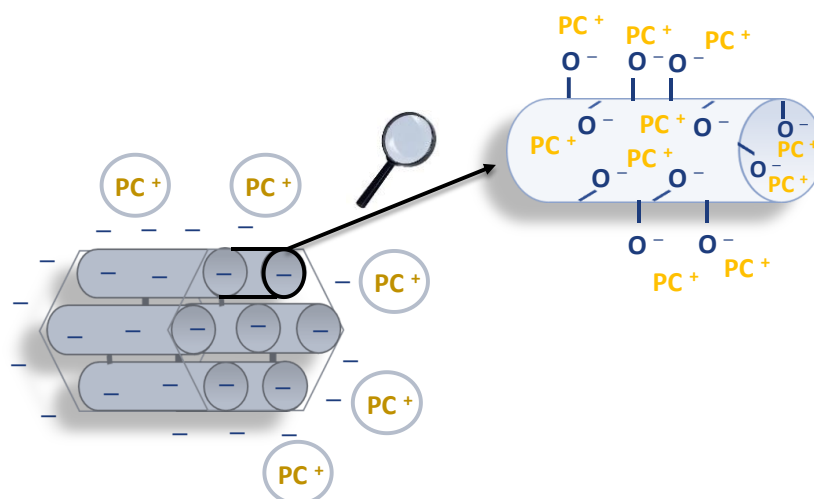


Figure 26: Représentation d'une interaction électrostatique entre un matériau chargé négativement et un photocatalyseur (PC) cationique

[49] K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1-17.

Chapitre I : Etat de l'art

Par exemple, divers complexes de [Rh] diphosphine cationiques ont été immobilisés sur des silices mésoporeuses organisées telles que la MCM-41 contenant de l'aluminium [45]. Le catalyseur hétérogène a été préparé par imprégnation du support par un sel précurseur de catalyseur dans le dichlorométhane pendant 24 h. La décoloration du solvant et la coloration du matériau support à la fin de l'imprégnation montrent le chargement du complexe sur le support. Le catalyseur immobilisé a été facilement récupéré du milieu réactionnel et réutilisé sans aucune perte d'activité catalytique. Cette stabilité du PC hétérogène est due à l'interaction ionique entre le complexe cationique et la charpente anionique de l'Al-MCM-41 [42, 50].

La silice mésoporeuse organisée de type MCM-41 a été utilisée pour immobiliser un colorant organique cationique, le bleu de méthylène (MB), par Wenhe Deng et ses collaborateurs [51]. Afin de favoriser l'immobilisation par interaction électrostatique entre ce colorant et la SMO de type MCM-41 plusieurs facteurs ont été optimisés tels que le pH et le rapport massique MB/MCM-41. Le matériau support est chargé négativement dans les régions basiques ($\text{pH} \geq 6$). Le rapport massique optimal MB/MCM-41 trouvé pour l'immobilisation était de 340 (mg)/1000 (mg).

L'interaction électrostatique est conceptuellement simple et constitue une méthode d'immobilisation efficace des photocatalyseurs (PC) ionisés ou qui peuvent être ionisés facilement. Ce procédé d'immobilisation génère des photocatalyseurs hétérogènes stables et réutilisables pour plusieurs cycles.

II.2.4 Liaison covalente

L'immobilisation par liaison covalente est la méthode la plus fréquemment utilisée pour l'hétérogénéisation de catalyseurs homogènes car elle assure une immobilisation robuste du PC sur le support.

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) sont des excellents candidats pour être utilisées comme support dans l'immobilisation par liaison covalente. En effet, la présence et la disponibilité des groupes silanol (Si-OH) de surface leur fournit l'opportunité de lier facilement d'autres molécules (ex : les colorants organiques). Ces groupes silanol sont des sites réactifs pour la fonctionnalisation, permettant de contrôler la dispersion et la position du photocatalyseur immobilisé [45].

[50] H. H. Wagner, H. Hausmann, W. F. Hölderich, *J. Catal.*, **2001**, 203, 150-156.

[51] X. Huang, R. Li, F. Mo, R. Zhang, W. Deng, *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9, 105327.

Chapitre I : Etat de l'art

Ainsi, le lien covalent entre le photocatalyseur et le matériau est réalisé directement si le PC possède une fonction condensable ou via un lien ("linker") qui est généralement de type organosilane. Dans ce dernier cas la fonctionnalisation de la surface du matériau est obtenue par silanisation. Cette réaction consiste à lier les silanols de la surface du matériau (Si-OH) à un organosilane de formule générale $F_n\text{-Si-(R)}_{4-n}$: F peut être une chaîne carbonée terminée par un groupement alkyle (-CH₃), amine (-NH₂), thiol (-SH), fluoré (-CF₃) ... et les (R) sont des groupements condensables qui permettent à créer les liaisons Si-O-Si entre le matériau et l'organosilane. Ces groupements peuvent être des halogènes (ex : -Cl) ou des alkoxy (ex : -OMe) [52].

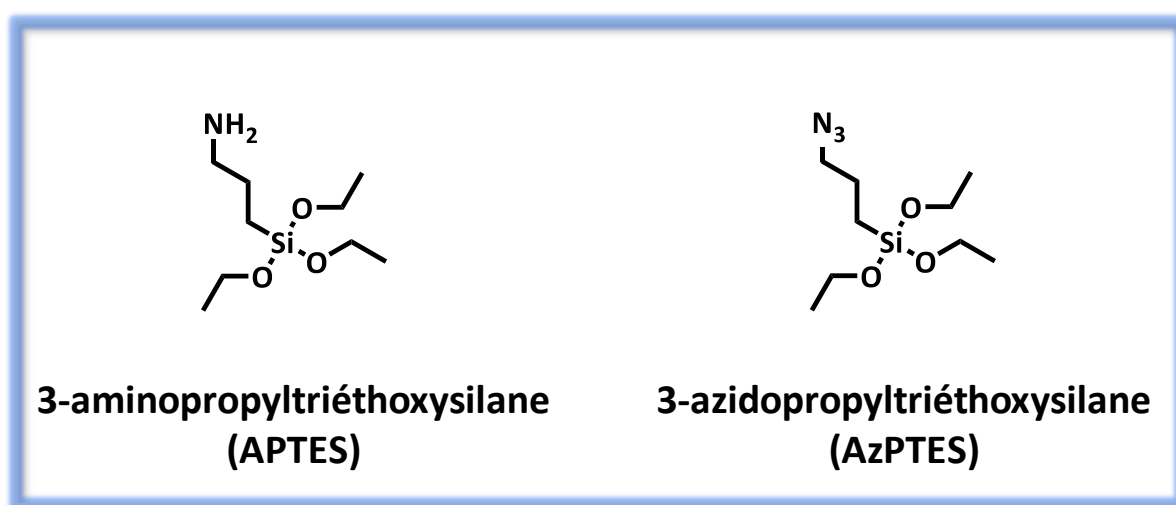


Figure 27: Formules chimiques des organosilanes fréquemment utilisés comme agents de couplage pour le greffage

Le 3-aminopropyltriéthoxysilane et le 3-azidopropyltriéthoxysilane (**Figure 27**) sont des exemples d'organosilanes fréquemment utilisés pour l'immobilisation par liaison covalente et appelés agents de couplage.

Ainsi, les silices mésoporeuses organisées ont été utilisées pour immobiliser diverses molécules par liaison covalente tels que des enzymes, des catalyseurs et des photocatalyseurs. Par exemple, les SMO de type SBA-15 ont été fonctionnalisées par des groupements propyle sulfonique (SO₃H) afin de générer un catalyseur hétérogène acide. La SBA-15 fonctionnalisée a été utilisée pour catalyser une réaction modèle de la stabilisation des bio-huiles [53].

[52] F. Hoffman, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3216-3251.

[53] S. Miao, B. H. Shanks, *J. Catal.*, **2011**, 279, 136-143.

Chapitre I : Etat de l'art

Par conséquent, la fonctionnalisation des SMO peut être nécessaire pour l'immobilisation par liaison covalente et ainsi, pour la synthèse des matériaux hybrides (inorganiques/organiques). Ainsi, deux différentes voies de fonctionnalisation des SMO par des groupements organiques via des liaisons covalentes vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

II.3 Voies de fonctionnalisation des SMO

La fonctionnalisation de la surface des SMO vers un matériau hybride peut être réalisée suivant deux méthodes : la fonctionnalisation post synthèse (greffage covalent) et la fonctionnalisation par co-condensation (synthèse directe).

II.3.1 Greffage post-synthèse

Le greffage covalent consiste à une post-modification de la surface d'un matériau silicique inorganique. Ainsi, cette méthode est utilisée pour la modification de silices mésoporeuses organisées, préalablement synthétisées, par fixation via une liaison covalente d'un composé organique fonctionnel sur leur surface.

Ce procédé est réalisé par réaction des groupes silanol libres de la surface du matériau avec un organosilane, généralement de formule $F_n\text{-Si-(R)}_{4-n}$ (avec n un chiffre entiers peut être égale à 1 ; 2 ou 3). Ainsi, la formule d'organosilane doit présenter au moins un groupe fonctionnel condensable (R) afin d'être lié au matériau. Plus que la molécule d'organosilane à lier est fonctionnelle (présentant deux ou trois groupements condensables) plus l'ancrage sur la surface du matériau sera forte. Le greffage post-synthèse est ainsi, une technique d'ancrage, de sorte que le matériau après préparation sera lié à un groupement fonctionnel par liaison covalente (Si-C) stable à l'hydrolyse [52, 54].

La **figure 28** représente les fonctionnalisations possibles par post synthèse, selon le nombre de groupe fonctionnel présent dans l'organosilane.

[54] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schrodin, Adv. Mater., **2000**, 12, 1404-1419.

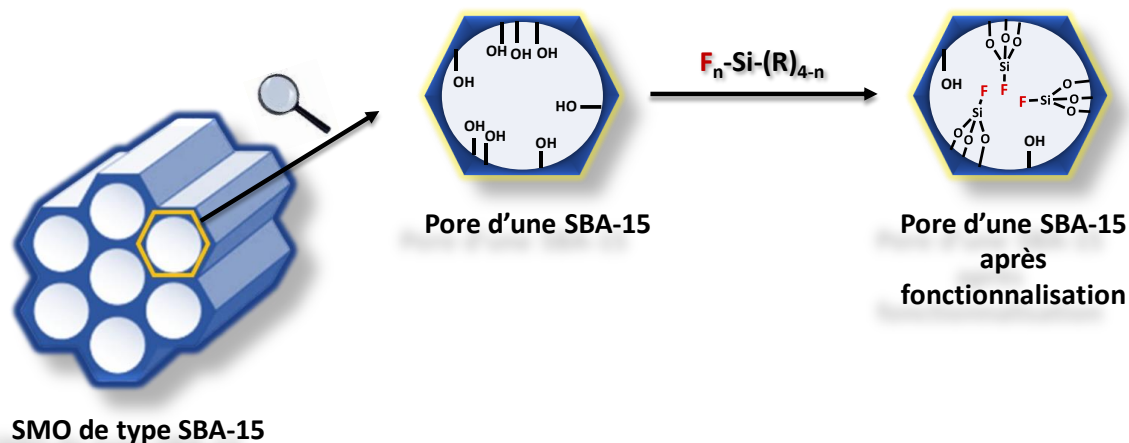


Figure 28: Fonctionnalisation d'une SMO de type SBA-15 par greffage post-synthèse

Les groupes fonctionnels, liés au matériau support via des organosilanes, peuvent être couplés selon leur fonctionnalité avec d'autres molécules (ex : les photocatalyseurs).

Par exemple, la SMO de type SBA-15 présentant une structure hexagonale avec des larges pores cylindriques (≈ 6 nm), a été utilisée pour le greffage d'un photocatalyseur de type colorant organique, le rose Bengale (RB) [40]. D'abord, les groupes OH libres de la SBA-15 ont été condensés sur un organosilane, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) présentant 3 groupes fonctionnels condensables et une fonction amine. Ensuite, le rose Bengale a été couplé avec le groupement 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) grâce à sa fonction amine par une liaison amide.

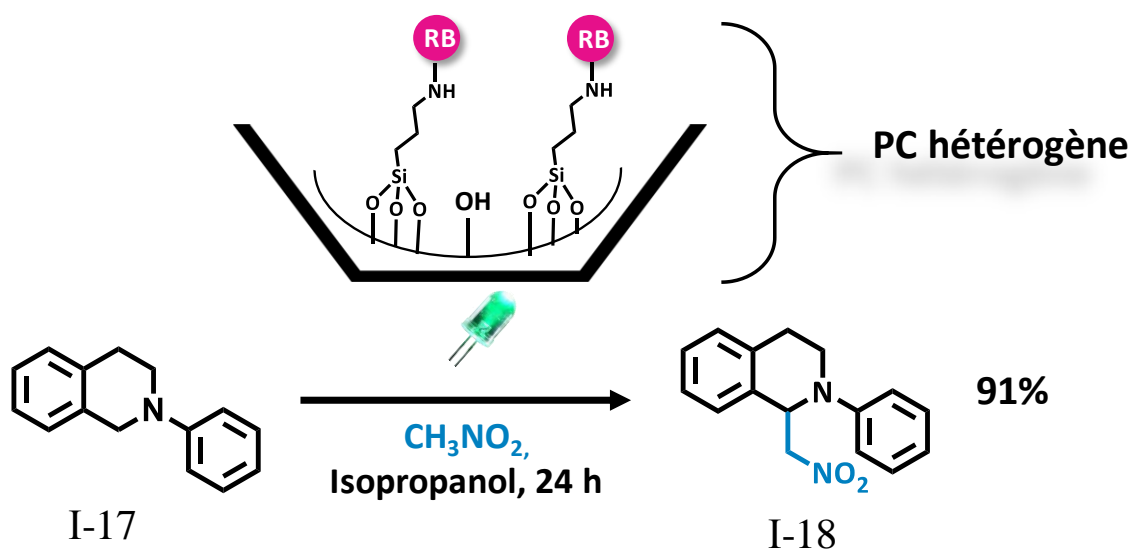


Figure 29: Photocatalyse de la réaction d'Aza-Henry par un PC hétérogène à la base de RB

Chapitre I : Etat de l'art

Le photocatalyseur hétérogène résultant a montré une excellente activité photocatalytique dans la réaction d'Aza-Henry (**Figure 29**), avec une recyclabilité pour 8 cycles sans aucune perte d'activité.

D'autre part, un complexe d'Ir III, le [Ir(Mebip)(ppy)Cl] (avec Mebip = bis(N-methylbenzimidazolyl) pyridine et ppy=2-phenylpyridine), a été greffé aux SMO de type MCM-41, MCM-48 et SBA-15 [55]. Les silices mésoporeuses organisées ont été fonctionnalisées par greffage post-synthèse avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Puis, le complexe d'Ir III a été lié d'une façon covalente à via la fonction amine de l'APTES greffé sur les SMO (**Figure 30-A**).

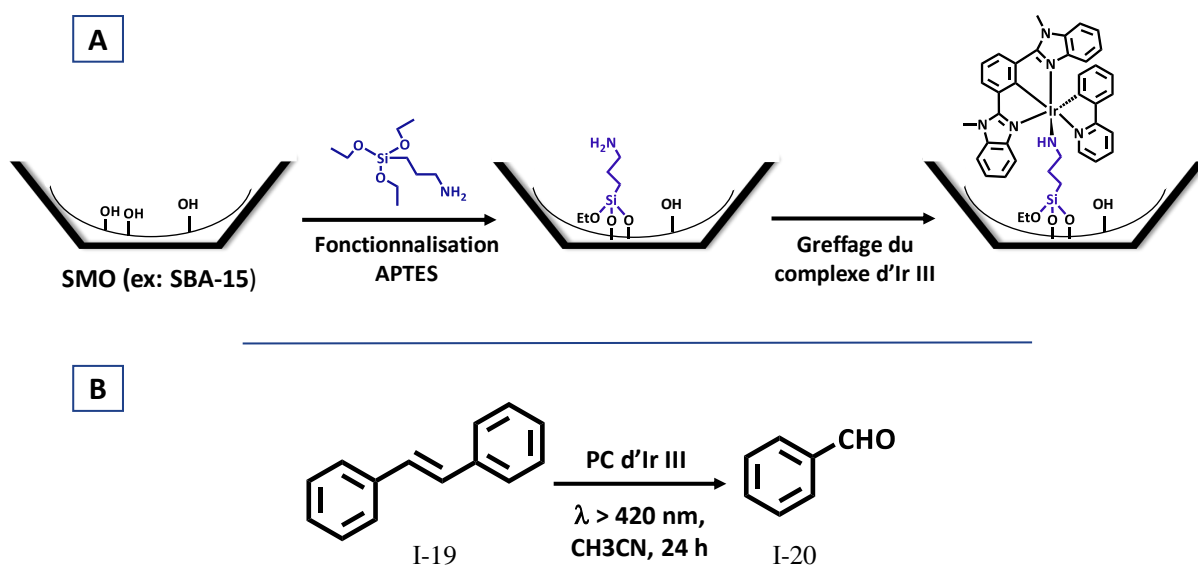


Figure 30: A : Etapes de greffage du complexe d'Ir III sur un matériau SMO ; B : Réaction d'oxydation du trans stilbène en présence du complexe d'Ir III

Les photocatalyseurs hétérogènes résultants ont été testés par des réactions d'oxydation de stilbène générant un oxygène singulet ¹O₂ par transfert d'énergie (**Figure 30 B**). Dans le cas de la catalyse hétérogène, de bonnes conversions ont été obtenues (un nombre de turn over, TON = 8), alors que par catalyse homogène (en présence du complexe d'Ir III libre, non lié) la conversion était négligeable. Ce phénomène peut être dû à un auto-désactivation du complexe libre dans la solution, ainsi le greffage du complexe d'Ir III sur des SMO a permis de limiter la désactivation du PC et d'augmenter son rendement quantique. De plus, le TON basé sur Ir a augmenté dans l'ordre MCM-41 < MCM-48 < SBA-15 selon la capacité de chaque matériau à diffuser l'oxygène de l'air dans ses pores.

[55] K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 1-17.

La méthode de fonctionnalisation par post-synthèse est considérée comme un procédé d'immobilisation qui conserve la mésostructure mère des supports silicieux poreux organisés. Le taux de greffage est dépendant de la réactivité du groupement greffé et par les facteurs stériques caractérisant chaque matériau (ex : diamètre des ouvertures de pore). Ainsi, si les molécules sont volumineuses et se greffent préférentiellement au niveau des ouvertures de pores, des perturbations de la diffusion des autres molécules (substrats organiques) peuvent être observées allant jusqu'au bouchage des pores [52].

II.3.2 Co-condensation

La fonctionnalisation par co-condensation est une synthèse en une seule étape (one-pot synthesis) ou autrement dit, c'est une synthèse directe des silices mésoporeuses organisées et fonctionnalisées. Durant cette voie de fonctionnalisation, les précurseurs de silice du matériau de type $\text{Si}(\text{OR}')_4$ sont co-condensés avec des organosilanes de type $\text{R-Si}(\text{OR}')_3$ en présence d'un agent structurant (**Figure 31**). Cette approche de fonctionnalisation permet une synthèse en une seule étape des SMO fonctionnalisées. Les fonctionnalités organiques sont ainsi ancrées de façon covalente aux parois siliciques du matériau [56].

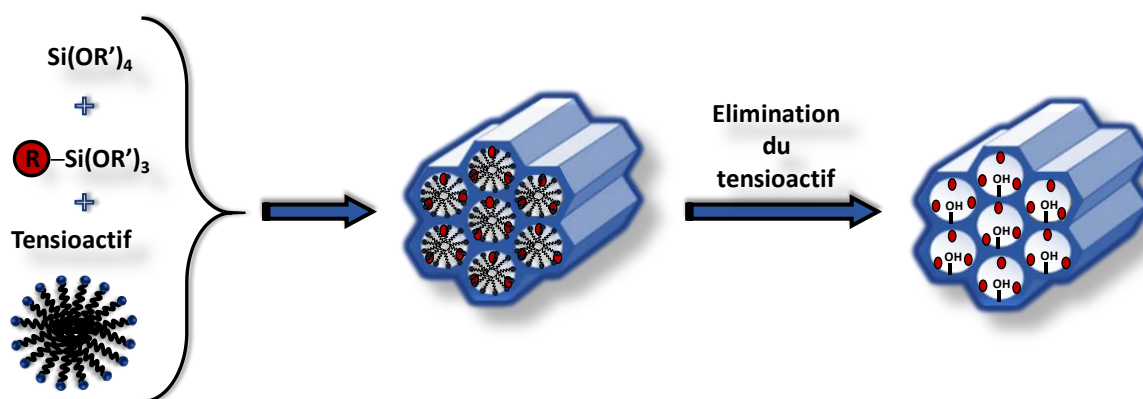


Figure 31: Fonctionnalisation par co-codensation

Par exemple, la SMO de type MCM-41 a été fonctionnalisée directement par un groupe vinyle (v-MCM-41). Les groupes alcoxyasilane du précurseur du réseau de silice (TEOS) ont été co-condenser avec les groupes alcoxyasilane du précurseur portant la fonction vinyle, le vinyltriéthoxysilane (VTES). Un matériau bien ordonné avec une surface spécifique élevée est obtenu. Les groupes vinyles sont fixés par liaison covalente sur les parois des pores de la MCM-

[56] S. Yismaw, S. G. Ebbinghaus, M. Wenzel, D. Poppitz, R. Gläser, J. Matysik, F. Bauer, D. Enke, *J. Nanopart. Res.*, **2020**, 22, 279.

Chapitre I : Etat de l'art

41[57]. Dans ce cas, une distribution homogène des fonctionnalités est obtenue ; les groupes vinyle se situent sur la surface externe, près des ouvertures ainsi qu'au sein de la mésoporosité. Le matériau modifié par co-condensation (v-MCM-41) a été testé dans une réaction de bromation. Tous les groupes vinyles étaient accessibles pour réagir avec le dibrome (Br_2), sauf que la réaction entre eux était lente à cause de la présence majoritaire des groupes vinyle sur la surface interne des mésopores cylindriques.

D'autre part, la rhodamine B (RhB) a été immobilisée directement sur des nanoparticules sphériques de type SBA-15. Dans ce cas, le colorant organique RhB a été lié premièrement à un organosilane, l'APTES (3-aminopropyltriéthoxysilane) et l'organosilane résultant a été co-condenser dans un second temps avec le précurseur de silice (TEOS) de la silice mésoporeuse de type SBA-15. Ainsi, la rhodamine B modifiée a été ancrée directement au sein matériau.

En effet, le rhodamine B, est un colorant organique fluorescent qui absorbe dans le visible ($\lambda_{\text{max}} = 566 \text{ nm}$) et qui présente un grand intérêt pour des applications biologiques. L'hétérogénéisation de ce colorant sur des SMO de type SBA-15 par co-condensation, a permis une photostabilité ainsi qu'une optimisation du signal de fluorescence. Par suite, les nanoparticules de la SBA-15 fonctionnalisées par la rhodamine B (RhB-Cc-SBA-15 NPs) se sont révélées prometteuses pour être utilisées dans le diagnostic médical et la thérapie synchrone [58].

En conclusion, par cette méthode, les fonctionnalités organiques sont des composantes directes de la matrice de silice. Par conséquent, le problème de diffusion est limité, en particulier dans le cas d'une SMO possédant des pores étroits. De plus, le blocage des pores est minimisé voire inexistant vu que les groupes fonctionnels sont dispersés de façon homogène à la surface externe des particules, à l'ouverture des pores et à la surface interne de ces derniers.

Cependant, la méthode de co-condensation affecte généralement le degré d'ordre mésoscopique, ce qui peut conduire à une désorganisation totale du matériau. En outre, un diamètre moyen de pores inférieur à celui obtenu par greffage post-synthèse peut être obtenu, ce qui empêche parfois des applications ultérieures comme la synthèse organique des molécules volumineuses [52].

La quantité des fonctionnalités incorporées est souvent plus faible qu'attendue, à cause des homo-condensations parasites. De plus, en utilisant la voie de co-condensation, l'élimination

[57] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 4090-4091.

[58] Q. He, J. Shi, X. Cui, J. Zhao, Y. Chen, J. Zhou, *J. Mater. Chem.*, **2009**, 19, 3395-3403.

Chapitre I : Etat de l'art

du tensioactif par calcination, pour libérer les pores, n'est pas possible, vue la sensibilité thermique des fonctions organiques liées au parois de pores.

Quelle que soit la méthode de fonctionnalisation des matériaux poreux et quelle que soit l'approche choisie pour l'immobilisation des photocatalyseurs, l'importance de l'hétérogénéisation de ces derniers n'est pas négligeable étant donnée, la possibilité de récupération et de réutilisation des systèmes photocatalytiques hétérogènes.

Un autre avantage peut s'ajouter à l'hétérogénéisation des photocatalyseurs dans le cas de l'utilisation des solides poreux : l'effet de confinement. Les matériaux mésoporeux organisés (SMO) présentent des pores de formes variées dont leurs tailles peuvent varier de 2 à 50 nm selon le type de matériaux. La fixation de lier une molécule photoactive aux parois des pores d'une SMO peut changer la géométrie des produits formés, l'activité catalytique, la sélectivité... soit par effet de restriction spatiale au sein des pores sur ces molécules soit par interaction entre les parois de pores et les molécules à transformer. Ce phénomène de changement ou d'optimisation des propriétés des photocatalyseurs supportés dans les pores est connu par l'effet de confinement dû à l'espace restreint pour une topologie donnée des pores.

Ainsi, l'effet de confinement au sein des matériaux poreux a suscité l'intérêt des scientifiques et a pu être étudié dans différents domaines, tels que la biologie, l'électronique et la catalyse. Cependant, cet effet a été peu exploité en synthèse organique et encore moins en photocatalyse [45, 59].

II.4 L'effet de confinement pour une chimie organique verte

Lorsqu'une espèce chimique ou biologique est placée dans un environnement étroit présentant des restrictions physiques (taille et forme), des changements de propriétés de celle-ci peuvent avoir lieu [60].

Dans le cas de l'immobilisation d'une espèce dans les pores d'une SMO, l'effet de confinement (effet de restriction spatiale) peut être présent et peut modifier les propriétés et les caractéristiques de l'espèce invitée. Ainsi, le diamètre et la forme des pores sont évidemment des paramètres importants qui influencent non seulement les propriétés physico-chimiques des matériaux mésoporeux mais également les propriétés des espèces placées à l'intérieur de leurs pores [61].

[59] A. Taguchi, F. Schüth, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2005**, 77, 1-45.

[60] W. T. S. Huck, *Chem. Commun.*, **2005**, 4143-4148.

[61] F. Goettmann, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 24-30.

Chapitre I : Etat de l'art

Mureseanu *et al.* ont réalisé l'immobilisation d'une enzyme, la lipase, sur une silice mésoporeuse organisée. Le relargage de cette enzyme a été bloquée par l'effet de confinement dans les pores de cette silice. Une stabilité ainsi qu'une activité biocatalytique élevée a été observée dans le milieu confiné [62]. Cependant, il est important de noter que dans le cas de l'immobilisation des enzymes, l'effet de confinement peut affecter dans certains cas, l'activité de ces dernières par changement de conformation [63].

D'autre part, des études en chimie inorganique ont été menées afin de confiner des métaux semi-conducteurs dans les pores des silices mésoporeuses organisées. Un exemple de ces travaux est le confinement de séléniure d'argent dans les pores de silices mésoporeuses organisées ayant différents tailles et formes de pores. Le séléniure d'argent présente des propriétés électroniques très importantes telles que la résistance magnétique. Il peut être utilisé alors comme sonde magnétique. Au-delà d'une température, dite température de transition de phase, ce semi-conducteur devient plus ionique. Une fois confiné dans la SMO de taille de pores de 2 nm, sa température de transition de phase diminue montrant une amélioration des propriétés électro-résistantes [64].

Une autre application de l'effet de confinement des SMO apparaît dans le domaine de la catalyse avec ses propriétés du régio- et/ou stéréosélectives supérieures induites par les catalyseurs confinés obtenues. Par contre, la présence du catalyseur à proximité de la paroi des pores de la SMO peut limiter l'approche du substrat et l'état de transition. Une altération de l'activité et/ou de la sélectivité peut donc être observée en utilisant des supports poreux.

La reconnaissance qu'une faible quantité d'un catalyseur peut produire des énormes quantités d'un produit ciblé a conduit les chercheurs à mener plus d'efforts pour concevoir des nouveaux catalyseurs hybrides [65].

Par exemple, le complexe chiral MnIII(salen) a été ancré dans les pores d'une SMO de type MCM-41. Ceci a été réalisé par une stratégies à plusieurs étapes (**Figure 32**).

[62] M. Mureseanu, A. Galarneau, G. Renard, F. Fajula, *Langmuir*, **2005**, 21, 4648-4655.

[63] M. Tortajada, D. Ramon, D. Beltrand, P. Amoros, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3859-3868.

[64] V. Leon, Etude des effets de confinement dans la silice mésoporeuse et dans certaines nanostructures carbonées.. Matériaux, Université d'Orléans, **2006**.

[65] B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. S. Shephard, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, G. Sankar, Stefen Bromley, R. Oldroyd, L. Gladdenc, M. D. Mantle, *Chem. Commun.*, **1999**, 1167-1168.

Chapitre I : Etat de l'art

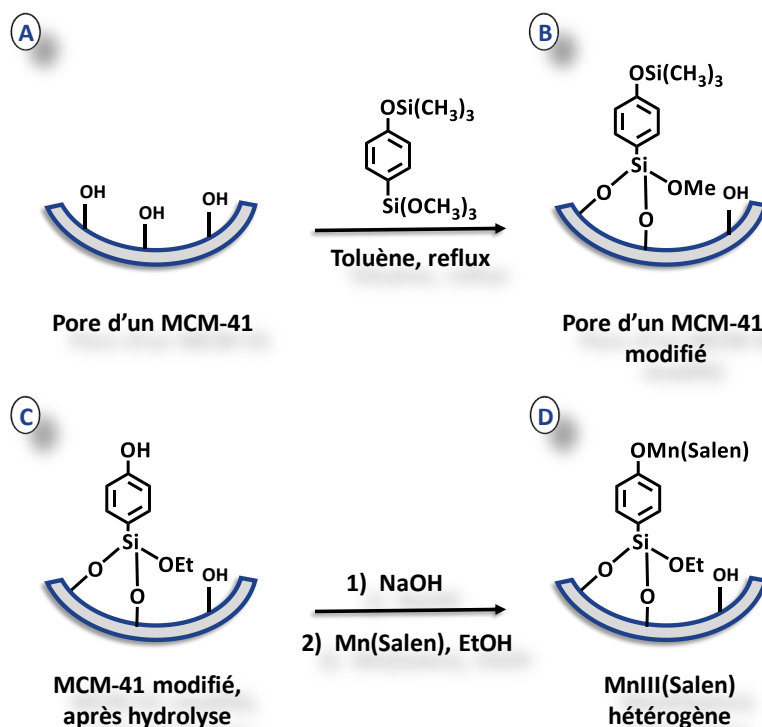


Figure 32: Immobilisation du complexe chiral de Mn III (Salen) sur une SMO de type MCM-41

La silice de type MCM-41 a été greffée par des groupe de 4-triméthoxysilylphenoxytriméthylsilane (**Figure 32-B**). En présence de l'acide chlorhydrique, le 4-triméthoxysilylphenoxytriméthylsilane s'hydrolyse en 4-triméthylsilylphénol (**Figure 32-C**). Un complexe chiral a été ensuite ancré par la complexation de l'atome de manganèse avec les atomes d'oxygène des groupes phénolates (**Figure 32-D**).

Après hétérogénéisation, ce catalyseur hétérogène (I-21) a été testé par une réaction d'époxydation asymétrique d'oléfines simples (**Figure 33**) [66].

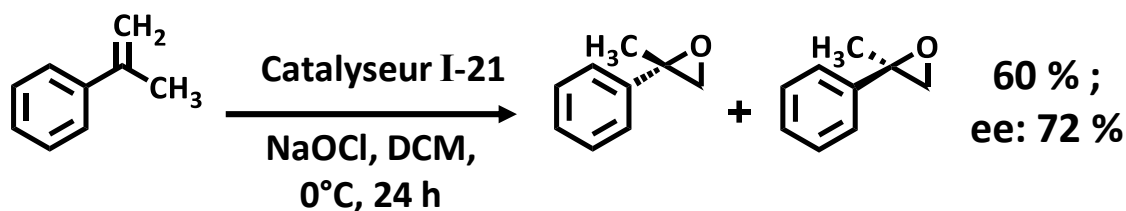


Figure 33: Réaction d'époxydation du α -méthylstyrène

La réaction d'époxydation de α -méthylstyrène, en présence de l'oxydant (NaOCl) a été catalysée une fois par le complexe Mn(Salen) libre et l'autre par le complexe hétérogène. Une

[66] S. Xiang, Y. Zhang, Q. Xin, C. Li, Chem. Commun., **2002**, 2696-2697.

Chapitre I : Etat de l'art

conversion totale est obtenue par le catalyseur homogène (96%), alors qu'une conversion moins importante est obtenue par catalyse hétérogène (MnIII(Salen)-MCM-41). Cette diminution de conversion a été expliquée par la diminution de la vitesse de diffusion du réactif et de l'oxydant dans les mésopores du support MCM-41 [45].

Cependant, une énantiosélectivité plus importante est observée par catalyse hétérogène. De sorte qu'une valeur d'excès énantiomérique (e.e.) de 72% est obtenue par le complexe supporté sur MCM-41, contre une valeur de 56 % obtenue par le complexe libre. Cette optimisation de la valeur d'excès énantiomérique dans les pores du MCM-41 a été expliquée par l'environnement spatiale unique imposé par les mésopores du MCM-41. Ainsi, dans ce cas, l'effet de confinement avait une double influence : négative sur la conversion à cause du problème de diffusion et positive sur l'énantiosélectivité de la réaction [45,66].

Une étude a été menée par Can Li [67], pour discuter des facteurs qui pourraient entraîner des changements d'énantiosélectivité dans les catalyseurs immobilisés. Cette étude suppose que les améliorations de la sélectivité pourraient s'expliquer par les contraintes imposées par le confinement.

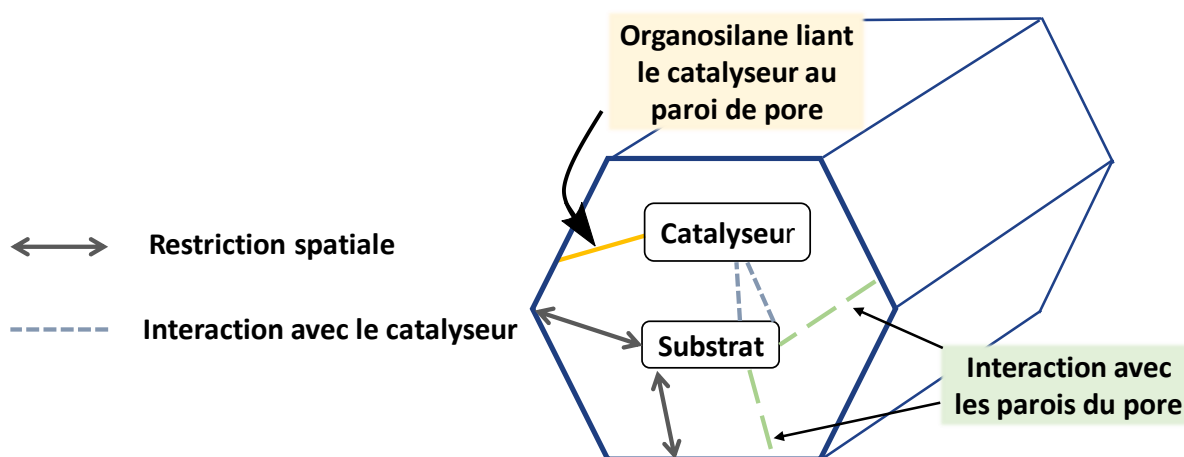


Figure 34: Représentation du concept de l'effet de confinement dans les mésopores

Ainsi, les états de transition d'un substrat pendant une réaction donnée, ne sont pas seulement influencés par l'interaction avec le catalyseur mais aussi par l'effet de confinement tels que la restriction spatiale imposé par la taille de pores, les interactions électrostatiques et d'adsorption avec les parois des pores ainsi que la dynamique de diffusion (**Figure 34**).

[67] C. Li, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **2004**, 46, 419-492.

Chapitre I : Etat de l'art

Une étude plus ancienne décrit l'effet de confinement sur les réactions organiques comme étant un paramètre influençant la sélectivité [68]. Cette étude adopte la présence de trois types de sélectivité : sélectivité selon le volume du réactif, la forme du produit et finalement la formation de l'état de transition. Dans les deux premiers cas (concernant la forme du réactif et du produit), la sélectivité a été liée au problème de diffusion des molécules, alors que dans le cas de la formation de l'état de transition, la sélectivité est expliquée par la limitation spatiale (contraintes conformationnelles) engendrée par les pores.

En présence de plusieurs réactifs, l'utilisation d'un support solide ayant une taille bien définie de pore peut favoriser la transformation sélective d'un des réactifs. Le réactif trop volumineux qui ne peut pas pénétrer dans les pores ou qui a une faible vitesse de diffusion aura difficilement, voire pas, accès aux sites actifs du catalyseur. Un exemple simple, l'hydrogénation sélective des oléfines. Un catalyseurs d'hydrogénation est préparé par incorporation de nanoparticules de platine dans une zéolithe A, ayant une taille de pore de 0,4 nm. En présence d'un mélange de 1-butène et de 2-méthylpropène, une hydrogénation sélective de 1-butène est observée (**Figure 35**). La réaction est réalisée en utilisant un mélange équimolaire des deux réactifs et de l'hydrogène à température ambiante. Après environ 0,1 sec 50 % de 1-butène sont convertis en butane [69].



Figure 35: Hydrogénation sélective de 1-butène dans le pore de la Zeolithe A

La sélectivité du volume des produits semble beaucoup à celle des réactifs. Dans ce cas, seul le produit qui peut sortir des pores (selon son taille) est récupéré dans le milieu réactionnel. L'autre produit sera piégé dans les pores de support ou dans certains cas s'isomériser pour former un produit pouvant sortir.

La méthylation de toluène dans le méthanol produit des xylènes (ortho, méta et para). Lorsque cette réaction est réalisée en présence d'une zéolithe de type ZSM-5 modifiée par imprégnation avec une solution d'acide phosphorique (taille de pore < 0,5 nm) le produit para est obtenu majoritairement (97%) avec des traces de produit méta (2%) [70]. Cette sélectivité est expliquée

[68] C. Song, J. M. Garcés, Y. Sugi, ACS Symposium Series, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 1-16.

[69] P. B. Weisz, V. J. Frillette, *J. Phys. Chem. C*, **1960**, 64, 382–382.

[70] N. Y. Chen, W. W. Kaeding, F. G. Dwyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101, 6783-6784.

Chapitre I : Etat de l'art

par une isomérisation des produits méta-xylène en para-xylène dans les pores de la ZSM-5 modifiée.

La troisième forme de sélectivité concerne l'état de transition. En condition homogène (réactifs et catalyseur dans la même phase), le réactif passe par un état de transition dont sa conformation est dépendante de la nature des molécules qui réagissent. Cependant, quand la réaction a lieu dans un milieu confiné la géométrie des pores impose des restrictions spatiales et stériques sur l'état de transition pouvant changer la sélectivité d'une réaction donnée [68, 71].

L'obtention d'un produit dans un milieu confiné est donc dépendant de la possibilité de la formation de l'état de transition correspondant. Ainsi, la sélectivité de l'état de transition se produit lorsqu'une réaction cinétiquement réalisable est empêchée par une restriction spatiale. En effet, l'état de transition correspondant nécessite plus d'espace qu'il n'en est disponible [68].

L'impact de confinement au sein des matériaux microporeux ainsi que des mésoporeux a été utilisé pour différentes applications. Cependant, cet effet n'est pas répandu dans le domaine de la photocatalyse pour les transformations organiques.

Ainsi, peu d'exemples sont présents dans la littérature discutant du changement de la sélectivité de réactions photocatalysées dans des milieux confinés.

Un exemple d'effet de confinement dans le domaine de la photocatalyse est la réaction de l'isomérisation de 1,2-diphénylcyclopropane dans les pores de la zéolithe Y (Faujasite) en présence d'un photosensibilisateur (4'-méthoxyacétophénone) [72, 73, 74].

L'irradiation directe de 1,2-diphénylcyclopropane sous UV ou en présence de 4'-méthoxyacétophénone, en solution (milieu homogène) aboutit à un mélange quasi-équimolaire d'isomères *cis* et *trans* (45% *cis* et 55% *trans*) (**Figure 36**).

[72] J. Sivaguru, J. Shailaja, V. Ramamurthy, *Handb. Zeolite Sci. Technol.*, **2003**, 515-589.

[73] L. S. Kaanumalle, J. Sivaguru, R. B. Sunoj, P. H. Lakshminarasimhan, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 8711-8720.

[74] J. Sivaguru, A. Natarajan, L. S. Kaanumalle, J. Shailaja, S. Uppili, A. Joy, V. Ramamurthy, *Acc. Chem. Res.*, **2003**, 36, 509-521.

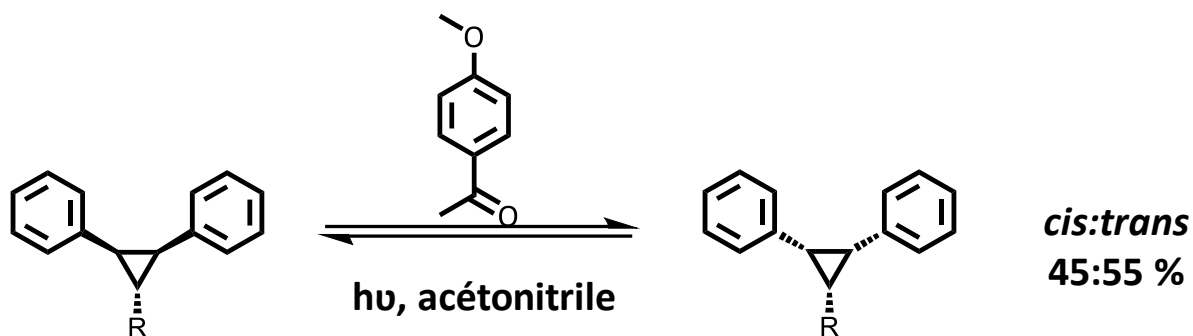


Figure 36: Isomérisation de 1,2-diphénylcyclopropane en présence de 4'-méthoxyacétophénone

La réalisation de la même réaction en présence de la zéolithe Y (type FAU) donne sélectivement le produit *cis*. Pour mieux comprendre l'origine de cette sélectivité, une description de la structure de la zéolithe Y a été proposée par le groupe de Ramamurthy [72]. Les zéolithes de type FAU sont des aluminosilicates présentant des pores/cavités dans leurs structures. Leur charpente délimite des cages et des canaux de différentes dimensions et formes. En raison de la présence d'atomes d'aluminium, les parois de la zéolithe présentent une charge négative qui est compensée par des contre-ions chargés positivement (cations de compensation). La structure de la zéolithe Y est constituée d'un réseau tridimensionnel interconnecté de cavités sphériques appelés supercages de diamètre de 1,3 nm. Les supercages sont connectés par des fenêtres de 0,78 nm de diamètre (**Figure 37**) [74].

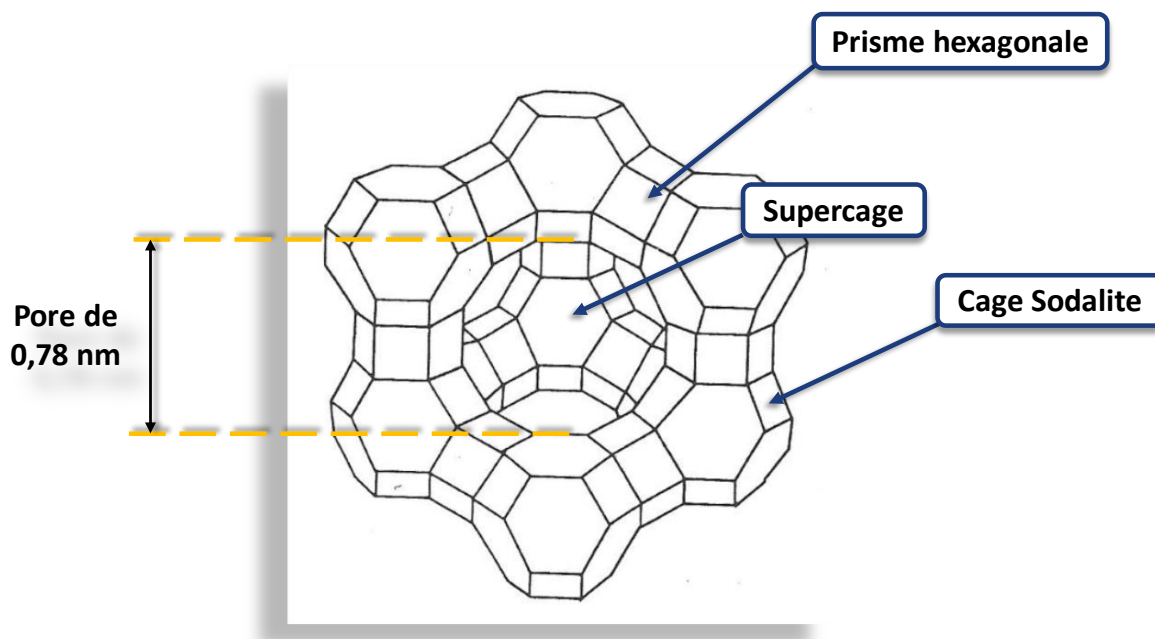


Figure 37: Représentation de la structure de la zéolithe Y (FAU)

Chapitre I : Etat de l'art

La sélectivité obtenue pour la photoisomérisation de la molécule de 1,2-diphénylcyclopropane en présence de la zéolithe Y a été expliquée par un effet de confinement remarquable au sein de ce type de zéolithe. La restriction spatiale au sein des pores n'était pas le seul facteur de confinement pour conduire à la formation sélective du produit *cis*, il y avait aussi l'interaction du 1,2-diphénylcyclopropane avec la surface des pores de la faujasite. Ainsi, les cations de compensation bien répartis dans la structure de la zéolithe peuvent avoir un vrai impact sur la sélectivité. De sorte que la complexation du cation avec l'isomère *cis* est plus facile qu'avec l'isomère *trans*. Dans cette réaction d'isomérisation, la formation sélective de l'isomère *cis* a été obtenue avec les ions de lithium et de sodium comme cations de compensation [72].

L'effet de confinement dans les pores des zéolithes et des SMO en photocatalyse a été peu étudié, probablement à cause des problèmes de diffusion qui peuvent avoir lieu et impacter négativement la vitesse et la conversion des transformations organiques. Il est à noter que la plupart des exemples trouvés dans la littérature correspondent à la photocatalyse sous lumière ultra-violet.

III. Choix des systèmes photocatalytiques

Dont le but de l'élaboration d'un nouveau système photocatalytique susceptible de catalyser de nombreuses réactions organiques dans des conditions douces, un matériau hybride (organique/inorganique) a été conçu.

III.1 Choix des photocatalyseurs : Colorants organiques

Les colorants organiques présentent des propriétés avantageuses telles que la non-toxicité, le faible coût et la possibilité de moduler leurs potentiels redox, ce qui facilite leur utilisation dans une large gamme de réactions de synthèse. Ainsi, parmi les photocatalyseurs absorbants dans le visible, les colorants organiques ont été choisis pour ce travail de thèse.

En effet, les colorants organiques semblent être des photocatalyseurs (PC) verts pour une application à grande échelle, respectueux de l'environnement avec des propriétés physico-chimiques permettant une synthèse de différents produits sous conditions douces [75].

De plus, les colorants organiques sous excitation, deviennent plus oxydants et/ou plus réducteurs et sont donc capables de réaliser des réactions d'oxydo-réduction (**Figure 38**) et

[75] H. Miyabe, *Visible-Light Photocatalysis of Carbon-Based Materials.*, 2018.

aussi, selon leur croisement intersystème (ISC) ils sont capables d'accomplir des transferts d'énergie avec une multitude de substrats.

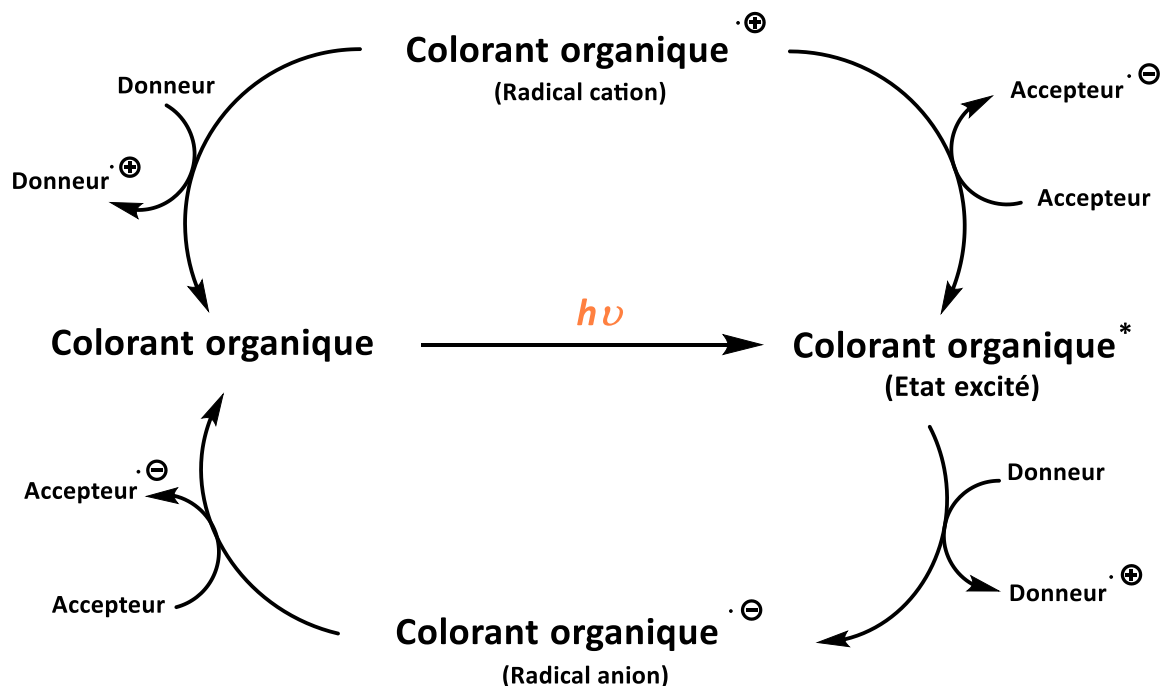


Figure 38: Cycle photoredox des colorants organiques

III.1.1 Eosine Y

L'éosine Y (EY) est un colorant organique typique qui sert à des transformations photorédox utiles en synthèse organique. Elle présente une absorbance maximale à 539 nm dans l'éthanol avec un coefficient d'extinction molaire important ($\epsilon = 60\,803\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). Ainsi, l'éosine Y est un bon absorbant de la lumière verte [18].

Lors de l'irradiation sous lumière visible, l'éosine Y excitée passe à son état excité singulet S_1 ($^1\text{EY}^*$) puis, elle subit un croisement intersystème rapide vers son état triplet T_1 ($^3\text{EY}^*$) qui possède l'énergie la plus basse. La durée de vie de son état excité T_1 est suffisamment longue ($\tau = 24\ \mu\text{s}$) pour garantir l'engagement de $^3\text{EY}^*$ dans différentes synthèses organiques.

De plus, l'éosine Y dans son état excité ($^3\text{EY}^*$) est plus réductrice ($E^{\text{T}_1_{\text{ox}}} = -1,11\text{ V}$) et plus oxydante ($E^{\text{T}_1_{\text{red}}} = +0,83\text{ V}$) que EY dans son état fondamental (Figure 39) [76, 77].

[76] A. Penzkofer, A. Beidoun, *Chem. Phys.*, **1993**, 177, 203-216.

[77] M. Neumann, S. Földner, B. König, K. Zeitler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, 50, 951-954.

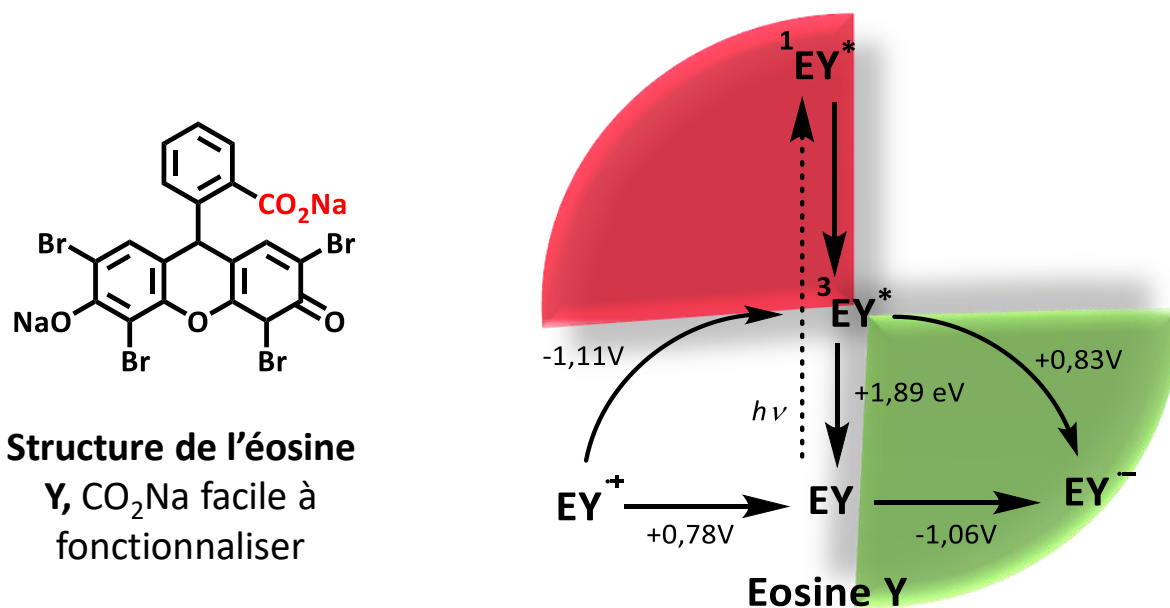


Figure 39: Structure et propriétés photoredox de l'éosine Y à l'état excité et fondamental dans l'acetonitrile-eau (1 :1)

De plus, la molécule de l'éosine Y (**Figure 39**) présente une fonction carboxylate, ce qui facilite sa modification et par suite son greffage par liaison covalente sur des supports solides. Ainsi, un système photocatalytique hétérogène stable et récupérable peut être élaboré.

En se basant sur ses propriétés photo-physiques/chimiques et structurale, l'éosine Y a été choisie dans ce travail de thèse comme colorant organique pour la synthèse organique via la photocatalyse hétérogène.

De plus, les résultats intéressants obtenus avec l'hétérogénéisation du photocatalyseur rose Bengal dans une étude précédente par notre équipe ont montré une conservation de l'activité catalytique de ce colorant après hétérogénéisation avec une facilité de récupération et réutilisation pour 8 cycles photocatalytique sans aucune perte d'activité [40]. Ces résultats laissaient prévoir une bonne efficacité catalytique de l'éosine Y vue leurs structures chimiques proches.

III.1.2 Catalyseur de Fukuzumi

Le catalyseur de Fukuzumi, l'ion 9-mésityl-10-méthylacridinium (Acr⁺-Mes), a pu montrer une photoactivité remarquable dans de nombreuses transformations organiques. Sa photoactivité élevée observée a été attribuée à la possibilité de transfert d'électrons entre les groupes mésityle (donneur) et acridinium (accepteur). Il fait partie des molécules de dyade donneur-accepteur d'électrons (D-A). Ainsi, la photoexcitation de ce sel donne naissance aux états de charge séparée (D⁺-A⁻) (**Figure 40**) [31].

Chapitre I : Etat de l'art

Parmi les photocatalyseurs qui présentent le couple donneur-accepteur, le catalyseur de Fukuzumi est celui qui a les meilleures performances. Lors de la photoexcitation, il atteint son état de transfert d'électrons qui a une durée de vie longue (2 h at 203 K) ainsi qu'une énergie élevée de l'ordre de 2,37 eV avec un rendement quantique de l'ordre de 98 % [32].

En effet, du fait de l'orthogonalité des groupements donneur (mésityle) et accepteur (acridinium), lors de l'excitation, le transfert d'électron du groupe mésityl vers l'état excité de l'acridinium est retardé. Ce transfert d'électrons aboutit à la formation de l'état ($\text{Acr}^{\bullet+}\text{-Mes}^{\bullet+}$) (**Figure 40**). De plus, le sel de Fukuzumi possède un pouvoir oxydant très fort à l'état excité ($E_{\text{red}}^* = +2,18 \text{ V}$). Ainsi, ce catalyseur a montré une oxydation efficace des alcènes et des arènes [78].

Ce catalyseur (Acr^+-Mes) de haute performance, présente une charge positive dans son structure, ce qui facilite son incorporation par interaction électrostatique dans des supports solides chargés ou capables d'être chargés négativement.

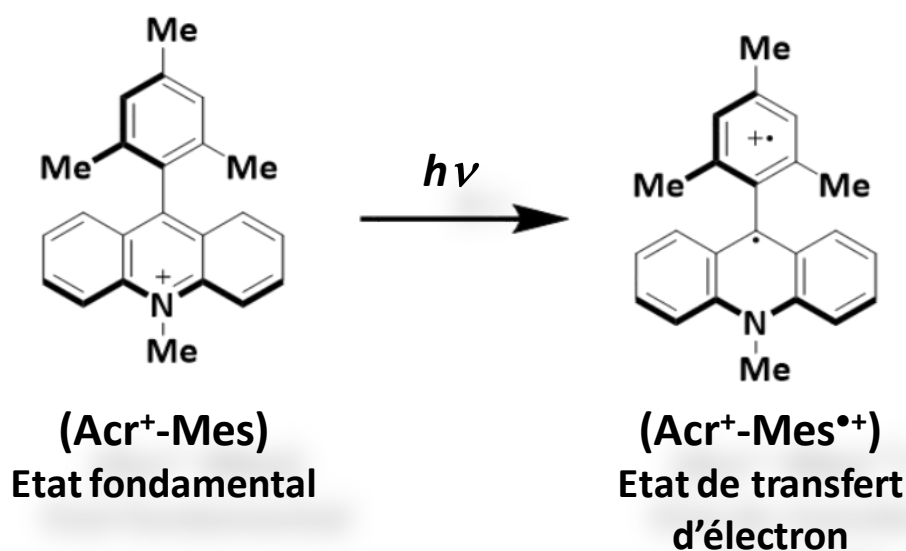


Figure 40: Structures du catalyseur de Fukuzumi à l'état fondamental et excité

Un autre critère qui nous a amené à choisir le catalyseur de Fukuzumi (Acr^+-Mes) est que son hétérogénéisation était très peu étudiée dans la littérature.

Les minéraux argileux présentent une surface solide idéale pour l'hétérogénéisation. La saponite est un phyllosilicate de type TOT (feuillelet composé de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique). Shinsuke Takagi et al ont modifié la composition de la saponite par remplacement des sites Si^{4+} par Al^{3+} dans les couches tétraédriques afin de créer une charge

[78] A. Tlili, S. Lakhdar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60, 2-26.

Chapitre I : Etat de l'art

négative dans l'espace interfoliaire capable d'interagir avec la charge positive du catalyseur de Fukuzumi. Ils ont ainsi immobilisé le sel d'acridinium grâce à une interaction électrostatique avec le support solide afin de l'hétérogénéiser [79].

Une autre étude par Shinji Inagaki, montre l'hétérogénéisation du catalyseur de Fukuzumi en préparant des organosilices mésoporeuses périodiques (PMO). Ces PMO sont préparés par auto-assemblage d'un tensioactif et d'un précurseur d'organosilane ponté ((R'O)₃Si-R-Si(OR')₃, avec R un groupe organique pontant). Le catalyseur de Fukuzumi a été modifié pour générer un organosilane ponté précurseur de PMO [80, 81].

III.2 Choix de support

Dans ce travail les photocatalyseurs hétérogènes vont être engagés dans des transformations organiques vertes. La non toxicité, le faible coût, la stabilité thermique et chimique dans des solvants organiques seront des critères clés pour se positionner dans un contexte de chimie durable. La présence de porosité dans le support solide est une nécessité afin de pouvoir étudier l'influence de l'effet de confinement dans les pores sur la catalyse photoredox et plus précisément sur la stéréosélectivité des réactions organiques photocatalysées.

Les silices mésoporeuses organisées sont des matériaux solides présentant des caractéristiques idéales pour l'hétérogénéisation [36, 39, 82] telles que :

- ✓ Une structure bien définie (ex : hexagonal, cubique, lamellaire...) ;
- ✓ Une surface spécifique élevée (jusqu'à 1500 m²/g) ;
- ✓ De larges pores, accessibles pour les molécules organiques volumineuses (jusqu'à 20 nm) ;
- ✓ Une stabilité thermique et mécanique ;
- ✓ Un diamètre et une géométrie de pores contrôlables (possibilité de jouer sur la taille et la forme des pores) ;
- ✓ Un faible coût ;
- ✓ Une non-toxicité ;

[79] Y. Yoshida, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, *RSC Adv.*, **2020**, 10, 21360–21368.

[80] N. Mizoshita, K.-i. Yamanaka, T. Shimada, T. Taniab, S. Inagaki, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 9235-9237.

[81] S. Fukuzumi, K. Ohkubo, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, **2012**.

[82] X. S. Zhao, X. Y. Bao, W. Guo, F. Y. Lee, *Mater. Today.*, **2004**, 9, 32-39.

Chapitre I : Etat de l'art

- ✓ Une possibilité de pénétration des irradiations au sein des particules (les matériaux siliciques poreux ne constituent pas un isolant de la lumière verte) ;
- ✓ Une surface hydrophile (groupe hydroxyl) qui peut être judicieusement utilisée pour greffer des fonctions organiques.

De plus, ces matériaux ont été largement utilisés dans le domaine de la catalyse hétérogène et ont pu montrer des améliorations des performances des photocatalyseurs dans certains cas.

Quelques exemples de structures des silices mésoporeuses organisées sont représentées sur la **Figure 41**.

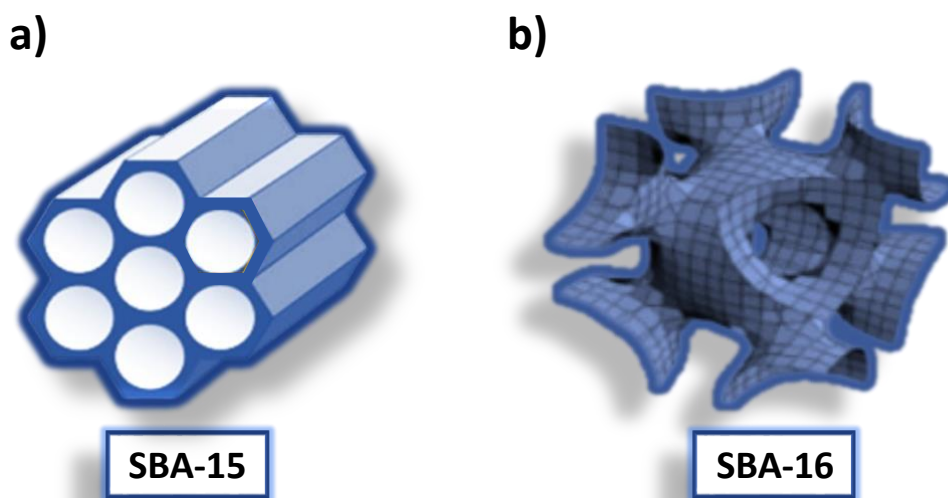


Figure 41: Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille SBA-n : a) SBA-15 de structure hexagonale et b) SBA-16 de structure cubique

En se basant sur cette étude bibliographique, notre travail a été consacré à l'incorporation des colorants organiques (EY et Acr⁺-Mes) dans des matériaux mésoporeux (SBA-15, SBA-16, MCF) afin de concevoir des nouveaux photocatalyseurs hybrides hétérogène. Leurs réactivités photocatalytiques ainsi que l'effet du matériau-support ont été étudiés dans des réactions organiques modèles.

Chapitre I : Etat de l'art

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Chapitre II :
Conception de photocatalyseurs
hétérogènes

I. Synthèse des matériaux à base de silice

Afin de préparer les photocatalyseurs hétérogènes, les matériaux–supports sont synthétisés dans un premier temps.

Etant donné l'objectif d'étudier la photocatalyse dans un milieu confiné et afin d'exploiter l'influence des géométries et des tailles de pores sur la stéréosélectivité des réactions, différents types de matériaux siliciques organisés sont préparés.

I.1 Matériaux aux morphologies/tailles de pores différentes

I.1.1 Silices mésoporeuses organisées de type SBA-15

Le matériau SBA-15 a été découvert et synthétisé la première fois par Zhao *et al.* en 1998 [83]. Il était préparé à partir d'un tensioactif neutre le pluronic P123 (de formule $\text{POE}_{20}\text{POP}_{70}\text{POE}_{20}$) et du tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme précurseur de silice, hydrolysé en milieu très acide.

Les SMO de type SBA-15 présentent des mésopores cylindriques rectilignes bien définis et empilés en réseau hexagonal, dont le diamètre est modulable (5 à 30 nm) en fonction des conditions de synthèse, ainsi qu'une surface spécifique élevée allant jusqu'à 1000 m²/g, ce qui en fait de bons candidats pour l'immobilisation de grosses molécules organiques telles que les colorants organiques volumineux.

La synthèse de la SBA-15 se réalise en deux étapes. La première, commence après l'ajout du précurseur de silice et est nommée mûrissement. La seconde se déroule sous l'effet de la chaleur et est nommée vieillissement ou maturation. En effet, la préparation de la SBA-15 est réalisée comme suit ; après dissolution du tensioactif sous agitation à 40 °C, dans un milieu acide, le précurseur de silice est ajouté. L'agitation est arrêtée, le chauffage est maintenu, c'est l'étape de nucléation-croissance. La seconde étape de synthèse de la SBA-15 aura lieu lors de la maturation dans une étuve à 90 °C (**Figure 42**).

Le mode opératoire de la préparation de la SBA-15 est détaillé dans la partie expérimentale.

[83] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky., *Science.*, **1998**, 279, 548-552.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

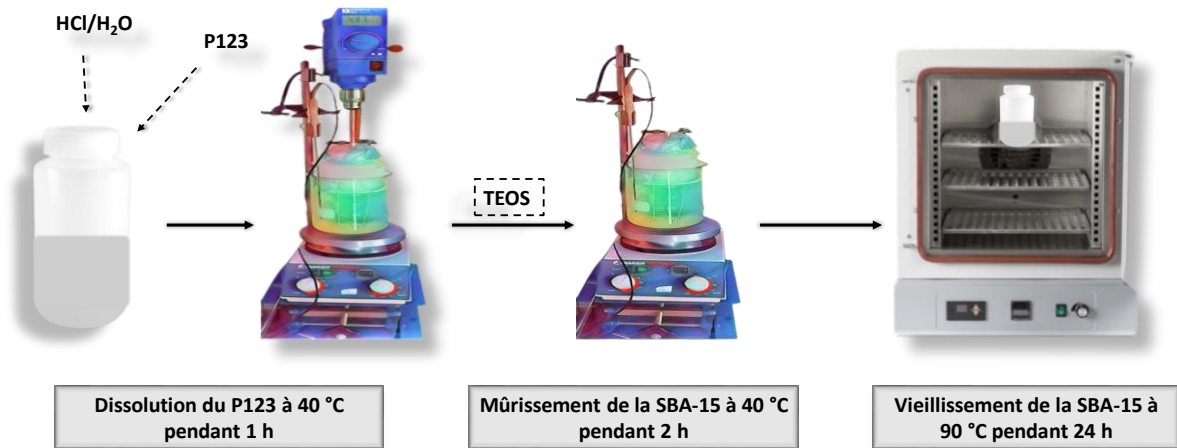


Figure 42: Protocole de synthèse de la SBA-15

Afin de vérifier l'obtention de la SBA-15, différentes techniques de caractérisation telles que la diffraction de rayons X (DRX) et la manométrie d'adsorption-désorption d'azote (BET) ont été utilisées (**Figure 43**).

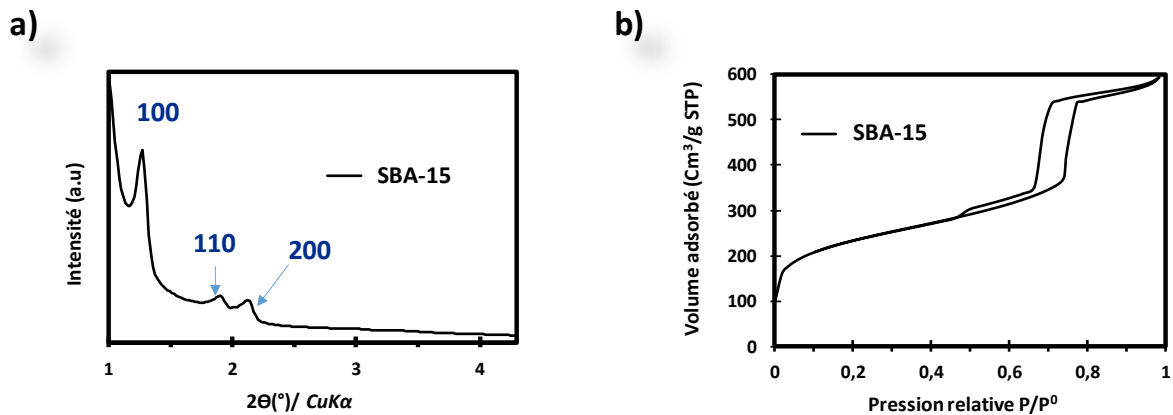


Figure 43: a) Diffractogramme de rayons X ; b) isotherme de physisorption de N₂ de la SBA-15

La figure **43-a)** montre un diffractogramme de RX présentant trois pics de diffractions aux bas angles ($2\theta < 8^{\circ}$) indexables selon les plans (100), (110) et (200). Cette indexation correspond à une mésostructure hexagonale P6mm 2D (cas de la SBA-15). De plus, les trois pics obtenus dans ce diffractogramme montrent un bon degré d'organisation des canaux.

La figure **43-b)** représente l'isotherme de physisorption de N₂ obtenue qui est un mélange de deux types d'isotherme : type I caractéristique des matériaux microporeux et type IV

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

correspondant aux matériaux mésoporeux, ce qui est le cas de la SBA-15 présentant les deux types de pores (micro/mésopores) [84].

La marche observée due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores de la SBA-15 présente une hystérèse de type H1, correspondant à une géométrie de pores cylindriques.

Plusieurs lots de SBA-15 ont été synthétisés suivant le même mode de préparation. A partir des résultats obtenus par physisorption de N₂, des surfaces spécifiques allant de 851 jusqu'à 1000 m²/g et des diamètres de mésopores de 6,7 jusqu'à 7,6 nm sont obtenus.

Ces résultats confirment l'obtention d'une SBA-15 de grande surface spécifique avec une mésostructure hexagonale formée par des pores cylindriques droits.

Afin de limiter les problèmes de diffusion tout en ayant une grande surface accessible à la fonctionnalisation, nous avons eu l'idée de synthétiser une autre SBA-15 ayant des mésopores plus larges.

I.1.2 Silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 à larges pores

Afin de synthétiser une SBA-15 avec de plus larges pores, le 1,3,5-triméthylbenzène (TMB) a été utilisé comme agent de gonflement des micelles [85].

Dans ce cas, le TMB est ajouté lors de la préparation de la SBA-15, cette molécule hydrophobe s'insère dans le cœur hydrophobe des micelles ce qui conduit à la formation de micelles plus grandes et ainsi à des pores plus larges après calcination.

Ces larges pores peuvent être formés par fusion de plusieurs pores ensemble (**Figure 44**).

La SBA-15+TMB est préparée selon le même protocole que la SBA-15 classique en y ajoutant le TMB. Le 1,3,5-triméthylbenzène est ajouté avec un rapport molaire TMB/P123 de 0,1 après dissolution du tensioactif P123 dans la solution acide à 40 °C.

[84] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, *Langmuir*, **2001**, 17, 8328-8335.

[85] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying, *Langmuir*, **2000**, 16, 8291-8295.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

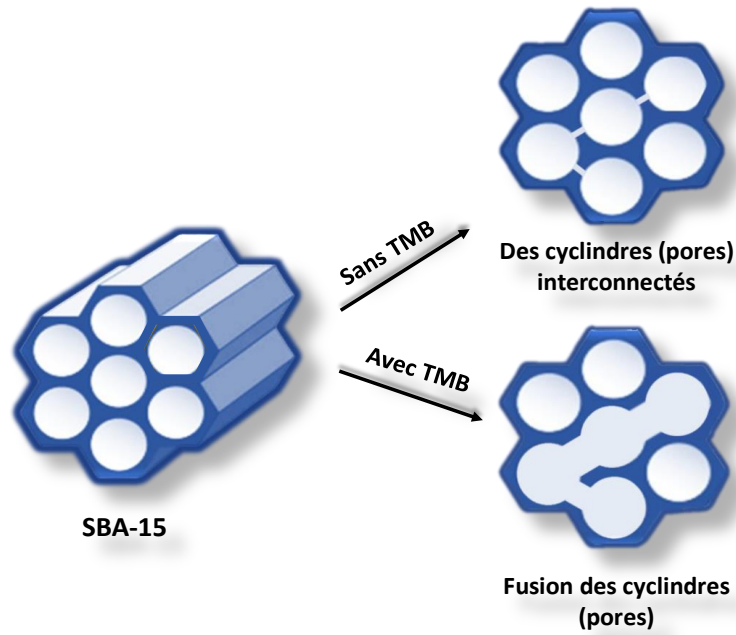


Figure 44: Représentation de la formation des larges pores en présence de TMB

Les résultats obtenus par la diffractions des rayons X (**Figure 45**) confirment l'obtention d'une mésostructure organisée hexagonale 2D ce qui correspond à la structure d'une SBA-15. L'isotherme obtenue par physisorption d'azote est de même type que celle obtenue pour une SBA-15 classique. Le type d'hystérèse correspond aussi à la forme des pores de la SBA-15 (cylindriques), ce qui confirme la formation de la silice mésoporeuse organisée de type SBA-15.

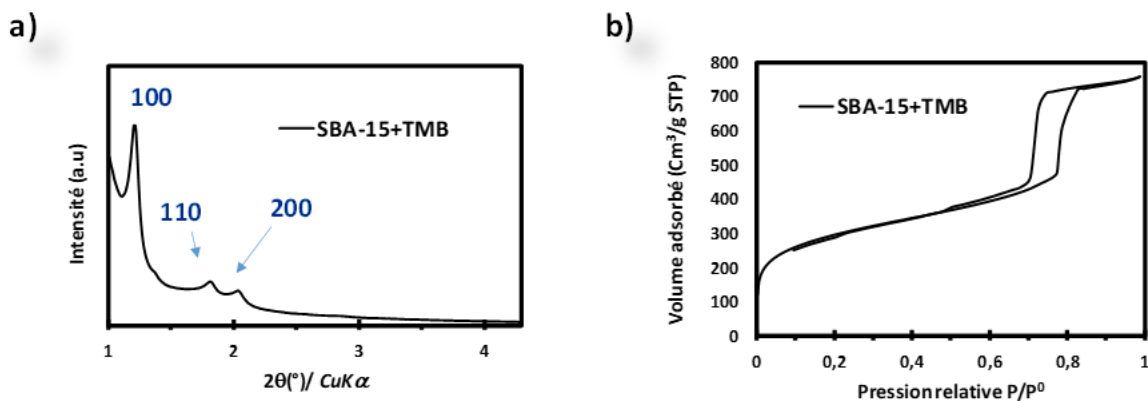


Figure 45: a) Diffractogramme des rayons X ; b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la SBA-15+TMB

La surface spécifique obtenue dans ce cas de l'ordre de 1018 m²/g est légèrement plus grande que celle obtenue dans le cas de la synthèse d'une SBA-15 classique (1000-851 m²/g). De plus,

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

le diamètre de pore de la SBA-15+TMB de 8,7 nm est aussi légèrement supérieur au diamètre de pore de la SBA-15 classique (7,6 nm). Ces résultats sont compatibles avec les résultats obtenus dans la littérature (diamètre des pores = 9 nm) pour un rapport de TMB/P123 = 0,1 [86]

Le résultat obtenu pour la préparation de la SBA-15+TMB n'étant pas trop différent de celui de la SBA-15 en terme de taille de pores, nous nous sommes orientés vers la préparation de mousses siliciques mésocellulaires (mesocellular foams notées MCF) présentant de larges cavités de type cage interconnectées par des fenêtres.

I.1.3 La mousse silicique mésocellulaire MCF

Ce matériau de large cavité est préparé selon la même méthode de préparation de la SBA-15+TMB mais en ajoutant une quantité plus importante de 1,3,5-triméthylbenzène (rapport molaire TMB/P123 = 0,6). Dans ce cas le matériau formé (MCF) n'aura pas la même mésosstructure que la SBA-15 (**figure 46**).

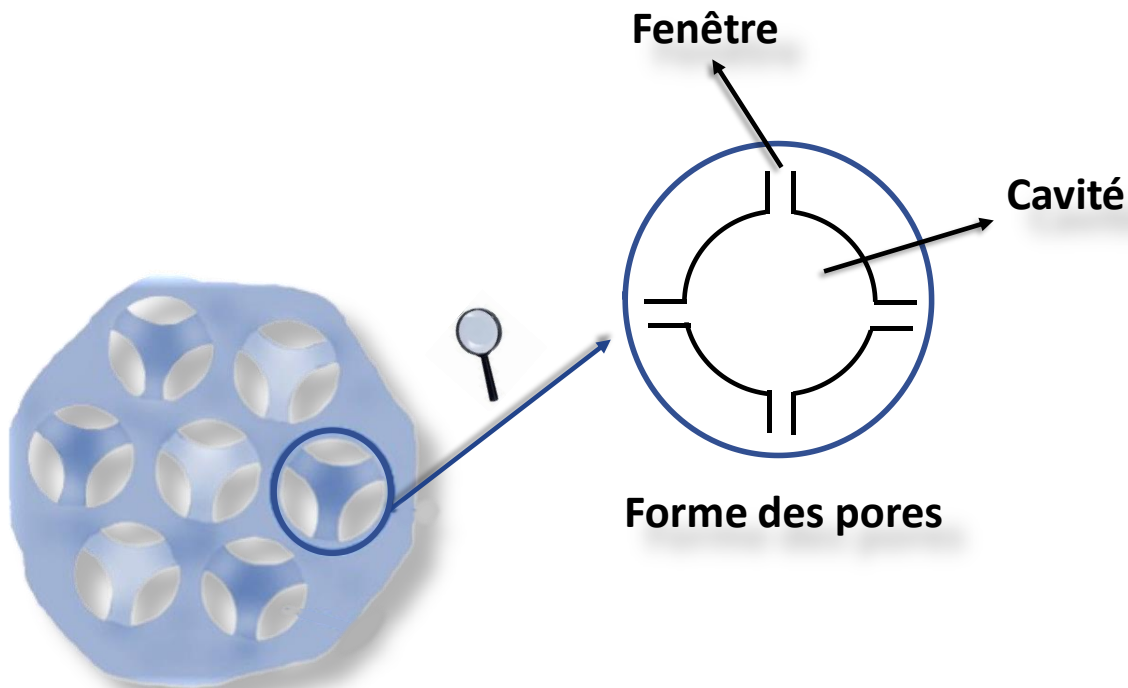


Figure 46: Représentation de la structure d'une MCF

[86] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying, *Langmuir*, **2000**, *16*, 8291-8295.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Le MCF présente des mésopores sphériques (cavités) ayant des fenêtres comme ouverture des pores.

Dans la configuration de nos équipements la diffraction des rayons X n'a pas permis d'identifier la mésostructure de la MCF. En effet, la caractérisation de la mésostructure des MCF nécessitant une autre technique telle que la diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).

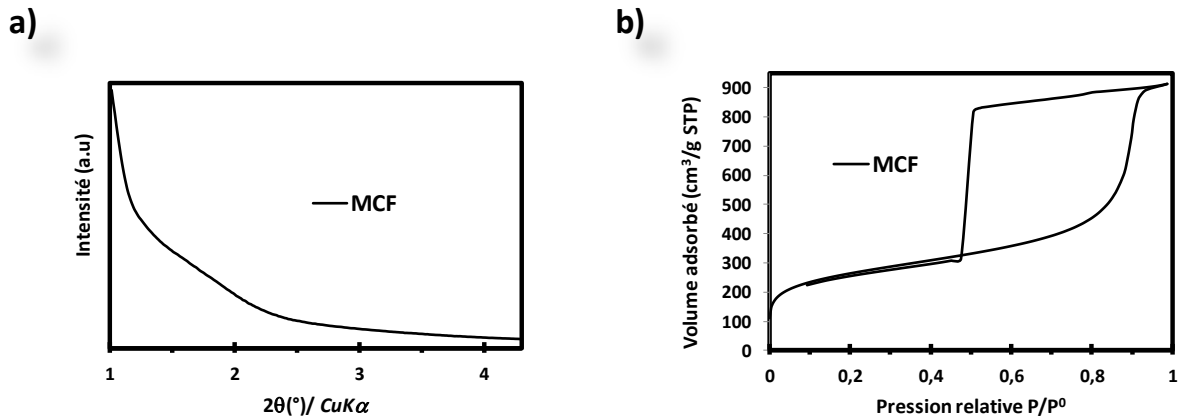


Figure 47: a) Diffractogramme de rayons X ; b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la MCF

La diffraction de rayons X (**Figure 47-a**) ne montre aucun plan d'indexation comme prévu. Cela correspond à la situation de la MCF présentant des larges cavités.

D'un autre côté, l'adsorption-désorption d'azote a donné une isotherme de même type que la SBA-15 (I+ IV) ce qui montre la présence de micro- et mésopores. Cependant, la forme d'hystérèse ne correspond pas à la forme d'hystérèse des silices mésoporeuses organisées de type SBA-15. L'hystérèse obtenue dans la **figure 47-b** est de type H2 où les courbes d'adsorption est de désorption donne une forme triangulaire. Ce type d'hystérèse est caractéristique des larges pores de forme sphérique interconnectés par de petites fenêtres entraînant un phénomène de cavitation. Ainsi, ces techniques de caractérisation peuvent confirmer l'obtention de la mousse MCF.

La surface spécifique obtenue est de $963 \text{ m}^2/\text{g}$ avec un diamètre de pore très large de 22 nm soit plus grande que celle de la SBA-15 ($\approx 7,6 \text{ nm}$)

Vue la grande taille des pores obtenue pour la MCF, nous l'avons utilisée dans des réactions modèles comme support référence sans effet de confinement à cause de l'espace important dans les pores de type cage de ce matériau.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Par suite, afin de tester une autre géométrie de pores avec des diamètres plus restreints, nous avons décidé de préparer la SBA-16 qui fait partie des matériaux de type SBA-n découverts par l'équipe de Zhao et qui présente à des pores de type cage avec une taille plus réduite.

I.1.4 Silices mésoporeuses organisées de type SBA-16

Les silices mésoporeuses organisées de type SBA-16 présentent une symétrie 3D cubique centrée avec des pores en forme de cage. La structure de la SBA-16 peut être décrite comme une cavité sphérique connectée à huit mésopores voisins (**Figure 48**). L'entrée (ouverture) des mésopores sphériques est de taille inférieure à celle de la cavité [87, 88].

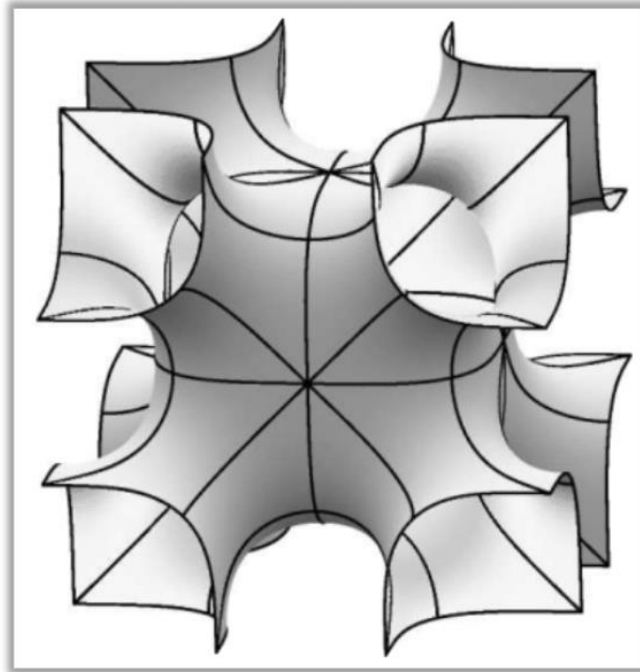


Figure 48: Représentation de la structure cubique centrée d'une SBA-16 [82]

Le protocole de synthèse de la SBA-16 est assez proche de celui utilisé pour la préparation de la SBA-15. Sauf que le tensioactif utilisé pour la préparation de la SBA-16, le pluronic F-127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$) n'est pas le même que celui utilisé pour la SBA-15 (Pluronic P123). De plus les températures de préparation (mûrissement et maturation) changent.

Les caractérisations réalisées pour le matériau de type SBA-16 sont présentées dans la figure 43.

[87] O. C. Gobin, SBA-16 Materials Synthesis, Diffusion and Sorption Properties, Laval University, Ste-Foy, Quebec, Canada, January 2006.

[88] Ken Brakke. Surface Evolver, 2005.

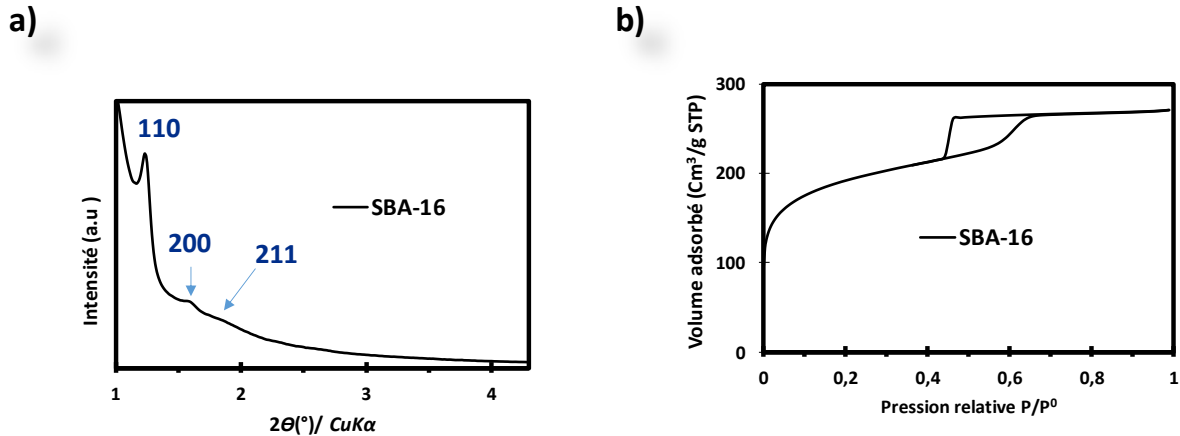


Figure 49: a) Diffractogramme de rayons X ; b) Isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la SBA-16

Le diffractogramme RX (**Figure 49-a**) montre aux bas angles ($< 8^\circ$) trois pics de diffraction indexables selon les plans (110), (200) et (211) qui correspondent au groupe d'espace cubique $Im\bar{3}m$ (3D). L'apparition de ces trois pics dans le diffractogramme de la SBA-16 confirme une bonne organisation de la structure cubique centrée. La manométrie d'adsorption-désorption d'azote donne un isotherme de type mixte (I+ IV) avec une boucle d'hystérèse triangulaire de type H2 (**Figure 49-b**). Cette boucle d'hystérèse est typique pour les matériaux ayant des pores de type cage avec des connectivités [89]. Ces résultats correspondent à la structure du matériau SBA-16.

Par suite, dans le but d'étudier l'influence des pores (taille, géométrie, effet de confinement) sur les transformations organiques photocatalysées, la synthèse d'un matériau non poreux était nécessaire. Ainsi, les résultats obtenus avec ce matériau pourront être comparés avec ceux obtenus avec les autres matériaux poreux.

I.1.5 La silice de Stöber non poreuse

La silice de Stöber comme son nom l'indique a été découverte la première fois par W. Stöber et A. Fink en 1968 [90]. Cette silice est connue pour son bon contrôle de la dispersion de la taille de ses particules sphériques. Par conséquent, elle a fait l'objet d'applications variées comme l'adsorption/transport des ions et le stockage du dioxyde de carbone [91].

[89] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.

[90] W. Stöber, A. Fink, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1968**, 26, 62-69.

[91] S. Li, Q. Wan, Z. Qin, Y. Fu, Y. Gu, *Langmuir*, **2015**, 31, 824-832.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Dans cette partie, nous sommes intéressés à la silice de Stöber non poreuse, nous l'avons nommée Stöber.

Ce matériau est synthétisé par un procédé sol-gel catalysé par l'ammoniaque. Les résultats de caractérisation sont présentés dans la **figure 50**.

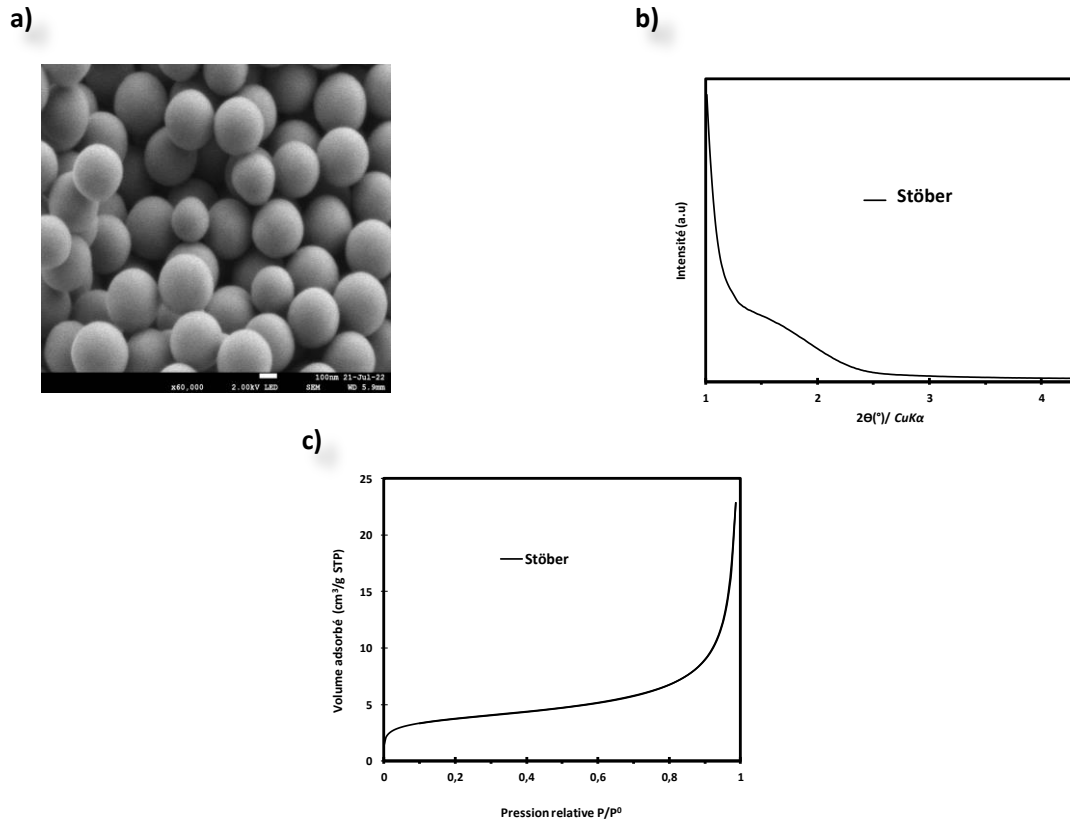


Figure 50: a) cliché de microscopie électronique à balayage ; b) diffractogramme de rayons X ; c) isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la silice de Stöber (Stöber)

Le cliché de microscopie électronique à balayage (MEB) confirme l'obtention de particules sphériques (diamètre = $2.8 \pm 0.7 \mu\text{m}$). Le diffractogramme RX de la figure 50-b montre l'absence de pic et donc d'organisation comme celle observée dans les silices mésoporeuses organisées.

Concernant l'isotherme donné par la physisorption d'azote, il correspond au type II caractéristique des matériaux non poreux. De plus, aucune hystérèse marquant la présence de pores n'est observée.

Par ailleurs, nous envisageons d'étudier des réactions de photocatalyse dual (action combinée du photocatalyseur et d'un autre catalyseur). Nous avons préparé des photocatalyseurs possédant des silices dopés par des métaux.

I.2 Matériaux dopés par des métaux

Dans le but de préparation d'un matériau silicique organisé acide ayant de larges pores, la SMO de type SBA-15 a été dopée par de l'aluminium par traitement post-synthèse pour former l'Al-SBA-15.

En effet, la présence de l'aluminium dans la charpente de la SBA-15 génère de l'acidité de Brønsted et de Lewis. Les atomes de l'aluminium peuvent remplacer une partie des atomes de silicium pour former un matériau aluminosilicate. En conséquence de la présence de l'aluminium trivalent, chaque tétraèdre AlO_4 de la SBA-15 porte une charge négative (**Figure 51**). Cette charge est compensée par des cations de compensation (alcalin ou alcalino-terreux) afin de neutraliser la charge de la charpente. Ainsi, un échange ionique avec les cations de compensation peut permettre d'incorporer un autre type d'ion comme le cation lithium (Li^+) présentant de l'acidité de Lewis.

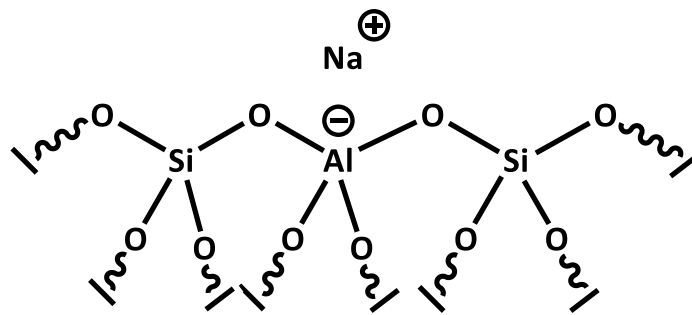


Figure 51: Représentation de la SBA-15 dopée aluminium

La méthode de préparation de l'Al-SBA-15 est présentée dans la **figure 52**. Le précurseur de l'Al a été ajouté à une suspension d'eau et de SBA-15. Une filtration suivie d'une calcination à 550 °C permettent de récupérer le matériau Al-SBA-15.[92].

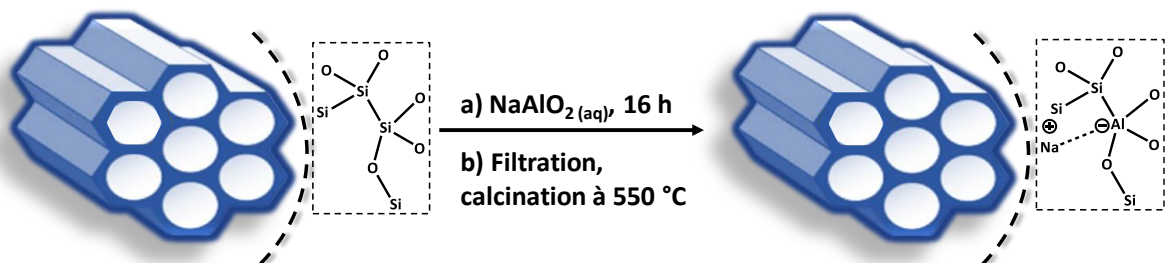


Figure 52: Préparation de l'Al-SBA-15 par traitement post synthèse

[92] R. Beucher, C. Cammarano, E. Rodríguez-Castellon, V. Hulea, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2020**, 59, 7438-7446.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Ensuite, afin d'utiliser ce matériau dans une réaction modèle dépendante à la fois de la photocatalyse et de l'acidité de Lewis, un échange ionique entre les cations de compensation, ions sodium Na^+ et ceux de lithium Li^+ présentant une acidité de Lewis est réalisé. Un matériau Li-Al-SBA-15 est ainsi formé.

Plusieurs techniques de caractérisation sont utilisées afin de vérifier la présence de l'aluminium et du lithium dans le matériau final synthétisé (Li-Al-SBA-15), telles que la spectroscopie de fluorescence des rayons X (XRF) et la résonance magnétique nucléaire en phase solide (RMN ^{27}Al). L'adsorption et la thermodésorption de pyridine suivie par infrarouge est réalisée afin d'analyser l'acidité du matériau ainsi formé (Li-Al-SBA-15). La diffraction de rayons X ainsi que la manométrie d'adsorption-désorption d'azote sont réalisées pour déterminer la mésostructure ainsi que la surface spécifique et la forme des pores (**Figure 53**). Ainsi, nous avons eu recours à la spectroscopie de fluorescence des rayons X afin de déterminer le pourcentage massique en aluminium et déduire son nombre de mole ($\approx 0,2$ mol). La quantification des cations de lithium (Li^+) est réalisée par comparaison entre les deux matériaux Al-SBA-15 et Li-Al-SBA-15. En effet, la détermination du nombre de mole des cations sodium (Na^+) dans le matériau Al-SBA-15, puis dans le matériau Li-Al-SBA-15 qui a subi un échange ionique entre les ions Na^+ et Li^+ peut donner une idée sur le nombre de mole des cations Li^+ qui ont remplacé les cations de Na^+ . Par suite le nombre de mole des cations Li^+ trouvé ($n_{\text{Na}^+_{\text{Al-SBA-15}}} - n_{\text{Na}^+_{\text{Li-Al-SBA-15}}}$) est presque égale à 0,107 mol. De plus, l'absence de brome (le Br^- est le contre ion du précurseur de Lithium utilisé LiBr) dans le matériau Al-SBA-15 et son apparition dans le matériau Li-Al-SBA-15 peut confirmer la réussite de l'échange ionique réalisé.

La diffraction de rayons X montre par la présence des trois pics indexables selon les plans (100), (110) et (200) que le matériau Li-Al-SBA-15 a conservé la mésostructure hexagonale 2D d'une SBA-15.

L'acidité des matériaux Al-SBA-15 et Li-Al-SBA-15 a été étudiée à 150 °C après adsorption de pyridine suivie d'une désorption des espèces faiblement liées. Cette désorption est étudiée par spectroscopie infrarouge (IR). La pyridine, molécule sonde, est capable de réagir avec les deux types d'acidité. Elle se protone en présence des sites de Brønsted (PyH^+), détectables à ≈ 1545 cm^{-1} et se coordonne en présence des sites de Lewis pour donner PyL, détectable à ≈ 1454 cm^{-1} [93].

[93] M. Guisnet, P. Ayrault, J. Datka, *Pol. J. Chem.*, **1997**, 71, 1455.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

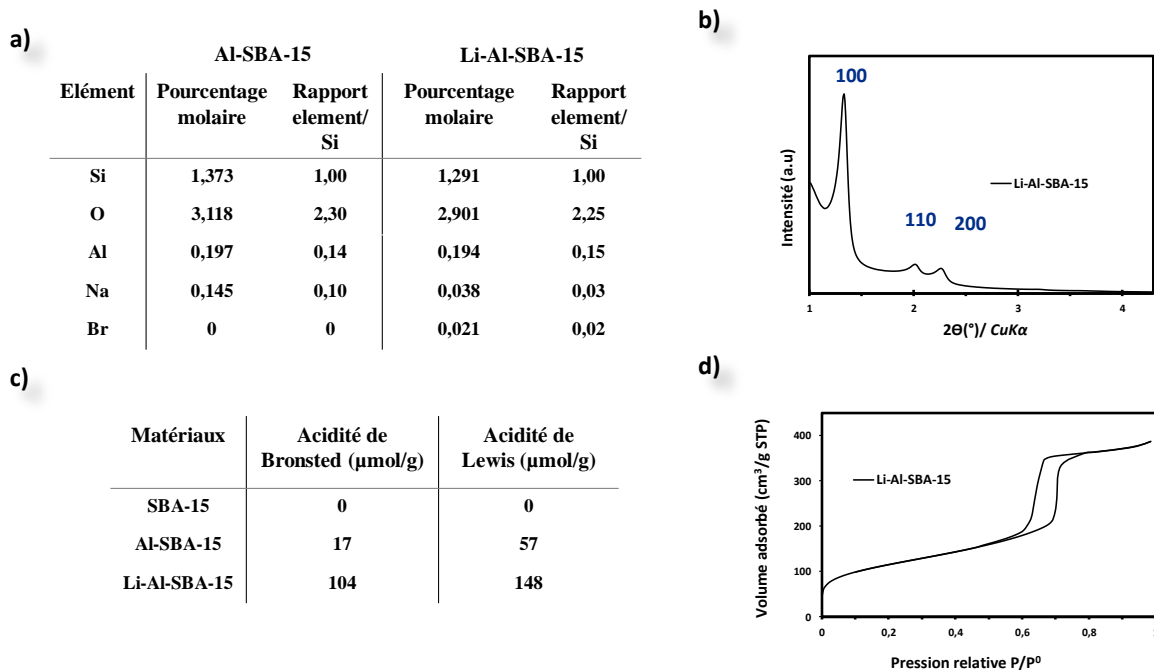


Figure 53: a) concentrations massiques des éléments obtenues par spectroscopie de fluorescence des rayons X ; b) diffractogrammes de rayons X ; c) résultats obtenus par thermodésorption de pyridine suivie IRTF ; d) manométrie d'adsorption-désorption d'azote du matériau acide Li-Al-SBA-15

Par suite, l'acidité du matériau Li-Al-SBA-15 (104 μmol/g de sites de Brønsted et 148 μmol/g de sites de Lewis) confirme les résultats obtenus par XRF : la présence des éléments Al et Li a conféré au matériau une acidité de type H et L.

La manométrie d'adsorption-désorption d'azote confirme l'obtention du même type d'isotherme que la SBA-15 (I+ IV) avec une hystérèse de type H1 correspondante à la forme d'hystérèse de la SBA-15 qui présente des pores cylindriques.

Etant donné que le but de cette thèse ne porte pas seulement sur la conception des photocatalyseurs hétérogènes hybrides (colorants organiques/SMO), mais aussi sur l'étude de l'effet de confinement des matériaux SMO sur la sélectivité des réactions, la préparation d'un matériau apte à accueillir les colorants organiques préférentiellement dans ses pores est devenue l'un de nos objectifs.

Une voie pour la préparation de ce type de matériau est la passivation (capping) de la surface externe.

I.3 Passivation de la surface externe des SMO

Les matériaux SMO passivés sont des matériaux ayant subi une fonctionnalisation sélective de leur surface externe afin de permettre le greffage du photocatalyseur uniquement à l'intérieur des pores.

La méthode efficace pour permettre la passivation de la surface externe d'une SMO est la silylation sélective. Cette méthode de passivation est généralement basée sur trois étapes successives de modification :

1. Greffage covalent d'un organosilane sur la surface externe d'une SMO brute (en présence de tensioactifs dans les pores) ;
2. Elimination du tensioactif par extraction pour libérer les pores et conserver les organosilanes liés à la surface externe ;
3. Immobilisation des molécules souhaitées, dans ce cas les colorants organiques, dans les pores de la SMO.

Le triméthylsilane (TMS) est l'organosilane le plus utilisé pour la passivation. Il permet de rendre la surface d'un matériau hydrophobe du fait de la transformation des groupes hydroxyles de surface en groupes triméthylalcoxysilane [94, 95, 96].

Plusieurs protocoles de passivation ont été testés en utilisant la SBA-15 comme matériau de départ afin de réussir à silyler principalement la surface externe.

I.3.1 Préparation de la SBA-15-CH₃

Parmi les deux voies de passivation utilisées, la méthode suivante paraît être la plus rapide. Ainsi, après avoir synthétiser la SMO de type SBA-15 brute (contenant le tensioactif), le matériau est fonctionnalisé par un organosilane, le triméthylchlorosilane (TMCS), pour former l'As-SBA-15-CH₃ (**Figure 54-1**). Ensuite le tensioactif est éliminé par extraction par solvant. Le solvant utilisé dans notre cas est l'éthanol. Le matériau silylé est ainsi nommé SBA-15-CH₃ (**Figure 54-2**).

[94] H. Zhao, H. Han, *J. Solid State Chem.*, **2020**, 282, 121074.

[95] F. de Juan, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **2000**, 12, 430-432.

[96] S. Yismaw, S. G. Ebbinghaus, M. Wenzel, D. Poppitz, R. Gläser, J. Matysik, F. Bauer, D. Enke, *J Nanopart Res*, 2020, 22, 279.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

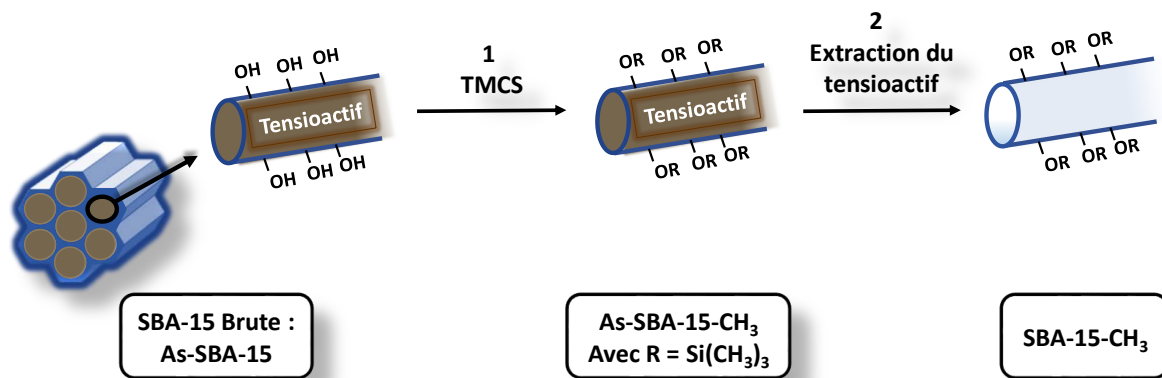


Figure 54: Protocole de passivation de la surface externe de la SBA-15

Pour la préparation de la SBA-15 silylée, la SBA-15 brute est préparée premièrement comme décrite dans la partie de préparation de la SBA-15 classique sans post-traitement. La SBA-15-CH₃ brute (As-SBA-CH₃) est préparée sous reflux dans le toluène, en mélangeant la SBA-15 brute avec de triméthylchlorosilane (TMS). L'extraction du tensioactif est réalisée sous reflux dans l'éthanol en utilisant un extracteur soxhlet (**Figure 55**).

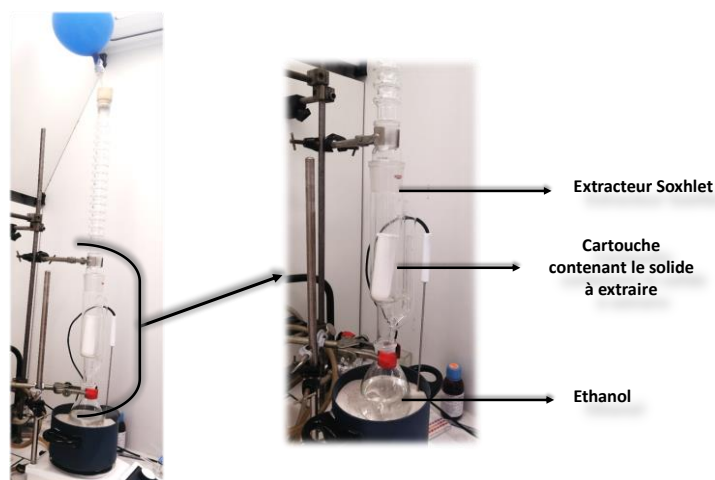


Figure 55: Montage d'extraction Soxhlet de la SBA-15 brute silylée (As-SBA-15-CH₃)

Afin de vérifier la réussite des étapes de silylation, les matériaux synthétisés ont été analysés par les techniques suivantes : la spectroscopie infrarouge, l'analyse thermogravimétrique et la résonance magnétique nucléaire (RMN) phase solide (²⁹Si). Les spectres infrarouges correspondants aux matériaux : As-SBA-15, As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃ sont reportés dans la **figure 56**.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

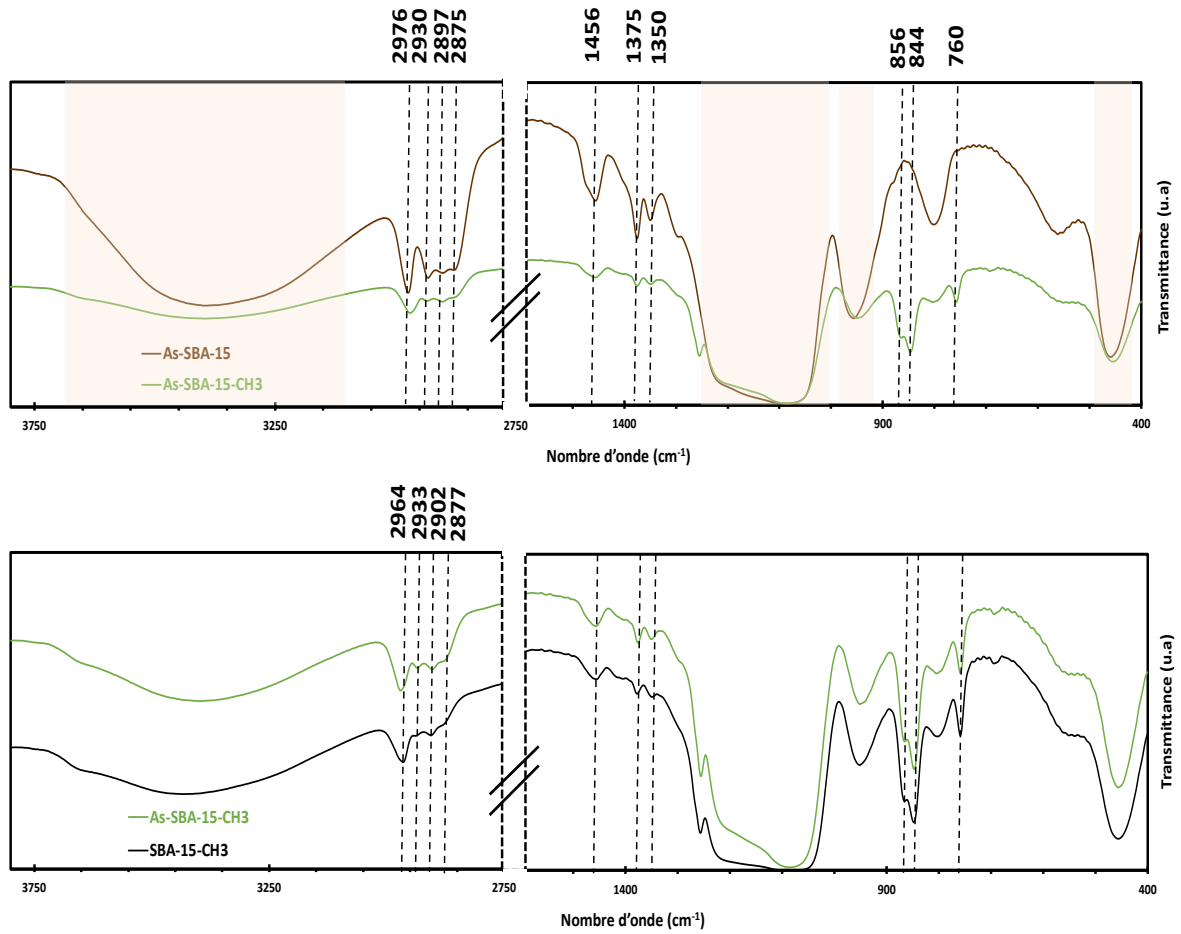


Figure 56: Spectres IR des matériaux *As-SBA-15*, *As-SBA-15-CH₃* et *SBA-15-CH₃*

Les bandes caractéristiques du matériau SBA-15 [97] telles que les bandes de vibration O-H des silanols de surface ($3650-3150\text{ cm}^{-1}$) avec H-OH à 1640 cm^{-1} ainsi que les bandes de la liaison d'étirement de Si-O asymétrique et symétriques des tétraèdres SiO_4 ($1300-950$ et 800 cm^{-1} respectivement) et la bande caractéristique de la liaison O-Si-O des SiO_4 (à 455 cm^{-1}) sont présentes dans les trois spectres étudiés. Ceci montre que les trois matériaux présentent les groupes fonctionnels spécifiques de la SBA-15. Le spectre de la SBA-15 brute (*As-SBA-15*) montre des bandes de vibration caractéristiques de liaison C-H ($-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$) dans les domaines compris entre $2976-2875$ et à 1456 cm^{-1} (2943 cm^{-1} C-H de CH_3 , 2909 cm^{-1} antisymétrique C-H de CH_2 et à 2870 cm^{-1} symétrique C-H de CH_2). Ainsi que des bandes caractéristiques des étirements des liaisons C-O-C à 1375 et 1350 cm^{-1} [98]. Ces bandes

[97] S. M. Shawky, S. El-Khamisy, A. A. Aboalhassan, E.-Z. Ebeid, *J. nanosci. curr. sci.*, **2016**, 1, 1-8.

[98] T. T. T. Phuong, T. Dieu Hang, S. J. Kim, V. Vien, *J. Porous Mater.*, 2012, 19, 295-300.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

correspondent aux bandes caractéristiques du tensioactif P123. Ces dernières sont toujours présentes dans le spectre de la SBA-15 brute silylée (As-SBA-15-CH₃). Les bandes correspondantes de la liaison C-H des groupes méthyle chevauchent avec ceux du tensioactif (2964 ; 2897 ; 1456 cm⁻¹) avec l'apparition des bandes des liaisons Si-C et Si-O correspondantes aux fragments [-OSiC₃] du triméthylsilane (856-844 cm⁻¹ et 760 cm⁻¹) [99]. Après extraction, une persistance de la bande caractéristique des groupes Si(CH₃)₃ (844 cm⁻¹) est observée sur le spectre IRTF du matériau SBA-15-CH₃. Les bandes situées à 2964 et 2897 cm⁻¹ sont caractéristiques de l'étirement de la liaison C-H des groupes méthyle.

Ainsi, les résultats obtenus par IFTR vérifient la protection de la surface externe par des groupes de triméthylsilanes (TMS).

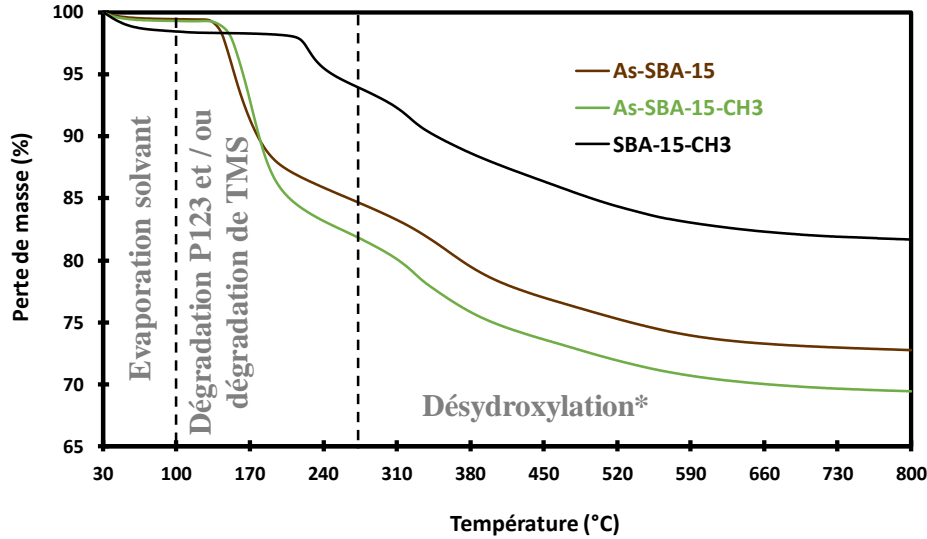
La **figure 57** montre les résultats de l'analyse thermogravimétrique des 3 échantillons : As-SBA-15, As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃.

Les pertes massiques provoquées par l'élimination d'eau et de solvant physisorbés apparaissent entre 30 et 100 °C. Ces résultats montrent une perte massique de l'ordre de 1 % pour chaque échantillon (As-SBA-15, As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃). La déhydroxylation (condensation des silanols) est observée entre 280 et 800 °C. Des pourcentages du même ordre de grandeur sont obtenus pour chaque matériau (9,4 % ; 12,2 % et 12,6 %). La dégradation du tensioactif (P123) ainsi que celle des groupes de TMS a lieu entre 100 et 280 °C.

Une perte massique de 38 % entre 100 et 280 °C est observée pour la SBA-15 brute. Cette zone de température correspond à la décomposition du tensioactif. Une perte massique inférieure (18 %) est observée dans la même zone de température après silylation. Cette perte correspond à l'élimination du tensioactif et à la décomposition des CH₃. Ainsi, une diminution de la quantité de tensioactif présente dans l'As-SBA-15-CH₃ est constatée.

[99] E. N. Ermakova, S. V. Sysoeva, L. D. Nikulina, I. P. Tsyrendorzhiev, V. I. Rakhlin, M. L. Kosinova, *Mod. Electron.*, **2015**, 1, 114-119.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes



| Matériaux | Perte de masse entre 30 et 100 °C (%) | Perte de masse entre 100 et 280 °C (%) | Perte de masse entre 280 et 800 °C (%) |
|---------------------------|---|--|--|
| As-SBA-15 | 1,6 | 38 | 9,4 |
| As-SBA-15-CH ₃ | 0,6 | 18 | 12,2 |
| SBA-15-CH ₃ | 1 | 4,4 | 12,6 |

Figure 57: courbes et données issues de l'analyse thermogravimétrique des matériaux As-SBA-15, As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃

* la condensation des silanols débute dès 200 °C mais elle est le seul phénomène observable après 280 °C.

Cette diminution a été décrite par Christian Hess et ses collaborateurs comme étant un résultat du déplacement du tensioactif à cause des lavages [100] ou, à cause des groupes triméthylsilane qui viennent prendre la place du tensioactif dans les pores comme étant décrit par Valentyn Antochshuk et Mietek Jaroniec [101]. Par suite, une silylation d'une partie de la surface poreuse interne est possible par cette approche. La perte massique de la SBA-15-CH₃ (4,4 %) correspond à la décomposition des groupes méthyle ajoutés par silylation (Si-(CH₃)₃).

Par conséquent, les résultats ATG montrent une silylation de la surface du matériau avec un pourcentage massique ≈ 4,4 %. De plus, un problème de déplacement du tensioactif lors de la passivation de la surface externe est constaté.

[100] J. P. Thielemann, F. Girgsdies, R. Schlögl, C. Hess, *Beilstein J. Nanotechnol.*, **2011**, 2, 110-118.

[101] V. Antochshuk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 2496-2501.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Les résultats ATG sont confirmés par RMN du solide. Chaque étape de passivation a été suivie par RMN du silicium-29 afin de caractériser la présence des sites (Q^n) silicium tétrafonctionnel ainsi que le site (M) monofonctionnel créé par ajout de triméthylsilane.

Ainsi la **figure 58** montre les spectres RMN ^{29}Si MAS+DEC typiques pour les échantillons SBA-15 avec et sans passivation de surface par des groupes triméthylsilane (TMS).

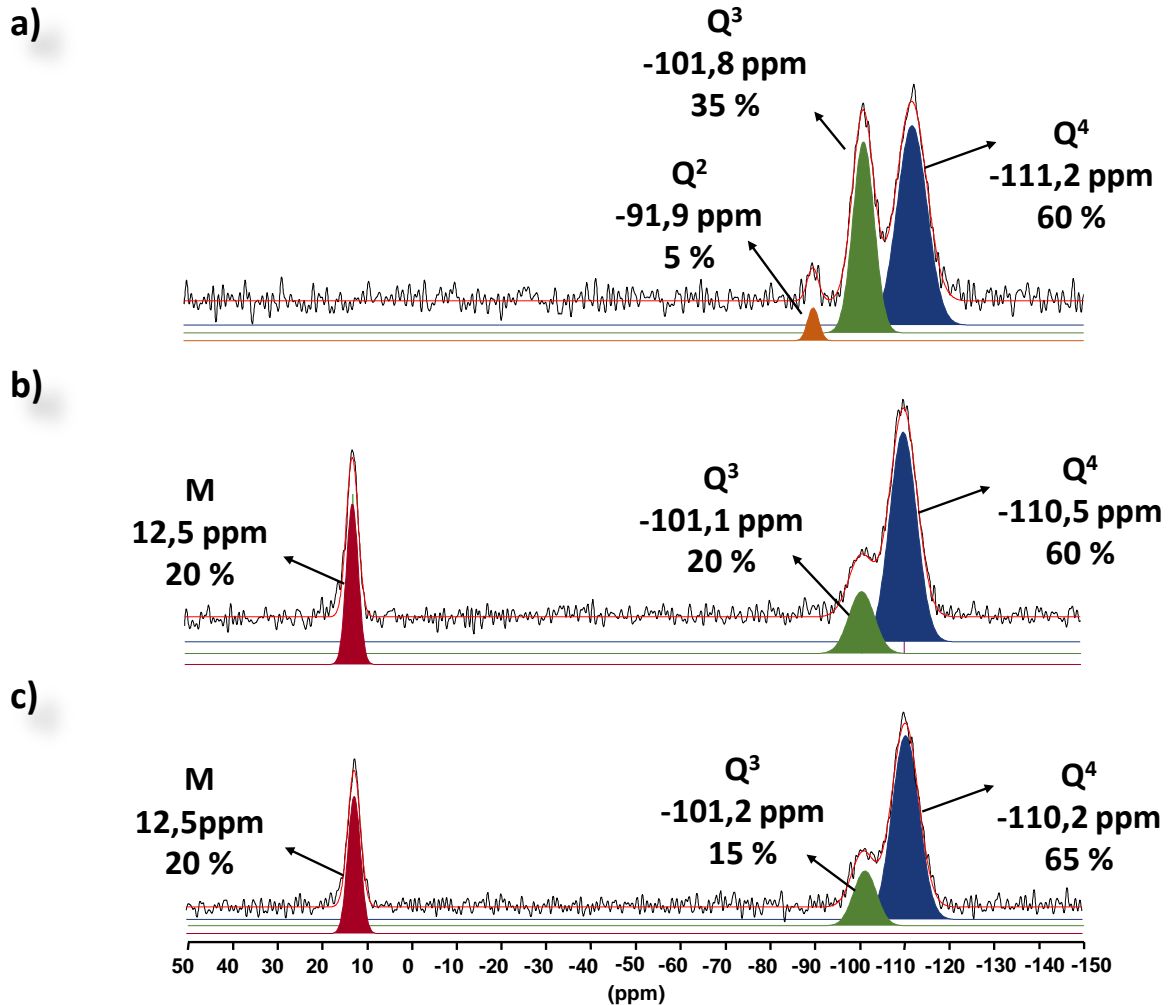


Figure 58: : spectres RMN ^{29}Si MAS+DEC des matériaux SBA-15 : a) brute (As-SBA-15) ; b) brute silylé (As-SBA-15-CH₃) et c) extrait silylé (SBA-15-CH₃)

Trois résonances à -111,2 ; -101,8 et -91,9 ppm qui sont attribuées aux sites de silicium de Q^4 , $^*\text{Si}(\text{OSi})_4$, Q^3 , $\text{HO}^*\text{Si}(\text{OSi})_3$ et Q^2 , $(\text{HO})_2^*\text{Si}(\text{OSi})_2$, respectivement, peuvent être observées sur le spectre de la SBA-15 brute (**Figure 58-a**) avec des pourcentages relatifs de 60, 35 et 5 %, respectivement. Le rapport $(Q^2 + Q^3)/Q^4$ correspondant est égale à 0,7.

Pour les échantillons silylés : As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃ (**Figure 58-b, 58-c**) la résonance correspondante aux site Q^4 est toujours présente. Une résonance à 12,5 ppm attribuée

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

au site de silicium monofonctionnel (M) du TMS est apparue. Les proportions relatives pour les siliciums Q³ et Q² sont drastiquement diminuées au détriment des siliciums Q⁴ car ces sites silicium ont été redistribués lors de la silylation. Ainsi, après silylation, les sites Q² ont disparus et les sites Q³ sont devenus rares, démontrant que les silanols (SiOH) libres et géminés sont hautement accessibles à l'agent de silylation, TMCS et sont également les sites actifs pour la silylation.

En effet, le spectre obtenu pour le matériau As-SBA-15-CH₃ (**Figure 52-b**) présente trois résonnances dont deux à 110,5 et 101,1 ppm qui sont attribuées aux sites de silicium Q⁴ et Q³ respectivement et une à 12,5 ppm caractéristique du site de silicium monofonctionnel (M) crée. Le rapport (Q² + Q³)/ Q⁴ obtenu dans ce cas est inférieur à celui obtenu pour la SBA-15 brute (0,3<0,7). Cela est due à une diminution des pourcentages des sites Q² et Q³ par rapport aux sites Q⁴, provoqués par la passivation de la surface externe. Ainsi, la diminution du rapport (Q²+Q³)/Q⁴ (0,3) montre la diminution des groupes OH libres, accessibles aux greffage de photocatalyseur. De plus, un rapport M/ (Q²+Q³+ Q⁴) égale à 0,25 est obtenu. Cela montre un pourcentage de 25 % de silylation de la surface externe.

Le spectre correspondant à la SBA-15-CH₃ (**Figure 58-c**) présente trois résonnances à 110,2 ;101,2 et 12,5 ppm attribuées aux sites de silicium Q⁴, Q³ et M respectivement. Le rapport (Q² + Q³)/ Q⁴ obtenu pour ce matériau (0,23) est inférieur à ceux obtenus pour les SBA-15 brutes passivés et non passivés (As-SBA-15 et As-SBA-15-CH₃). Ce qui est le résultat de la passivation de la surface ainsi que de la redistribution des sites Q_n après extraction du tensioactif (libération des pores). Une comparaison entre les pourcentages des sites M et des sites accessibles à la fonctionnalisation (Q³ et Q²) montre un rapports M/(Q³+Q²) égale à 1,3 pour le matériau extrait passivé (SBA-15-CH₃). Cela signifie que plus que la moitié de la surface externe a été passivé. De plus, un rapport de M/Qⁿ = 0,25 est obtenu montrant un pourcentage de 25 % de surface silylée.

Le nombre de moles des groupes hydroxyles (OH) par gramme de silice déshydratée se calcule selon l'équation suivante :

$$n_{OH} = [(x+ 2y)/M] \text{ (en mol/g)}$$

avec : x et y sont les proportions molaires des atomes de silicium de type Q³ et Q² respectivement et M est la masse molaire de la silice déshydratée.

$$M = (\% Q^2 \times M_{Q2} + \% Q^3 \times M_{Q3} + \% Q^4 \times M_{Q4}) \text{ (en g/mol)}$$

Avec : M_{Q2} = 78 g/mol

M_{Q3} = 69 g/mol

M_{Q4} = 60 g/mol

Le nombre (n_{OH}) obtenus pour chaque matériau est reporté dans le **tableau 2**.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Tableau 2: Le n_{OH} calculé pour des SMO de type SBA-15 silylés et non silylés

| Matériaux | $n_{OH} \times 10^{-3}$ (mol/g) |
|---------------------------|---------------------------------|
| As-SBA-15 | 7,0 |
| As-SBA-15-CH ₃ | 4,0 |
| SBA-15-CH ₃ | 3,2 |

Afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux, une normalisation a été effectuée : la somme des espèces Q^n est ramenée à 100 %

Ainsi, après passivation de la surface une diminution de 3×10^{-3} mol/g du nombre de mole des groupes hydroxyle a eu lieu. Un matériau avec un nombre de mole de OH de $3,2 \times 10^{-3}$ mol/g est obtenue après extraction.

Les résultats de DRX et de physisorption de N_2 du matériau silylé SBA-15-CH₃ sont illustrés dans la **figure 59**.

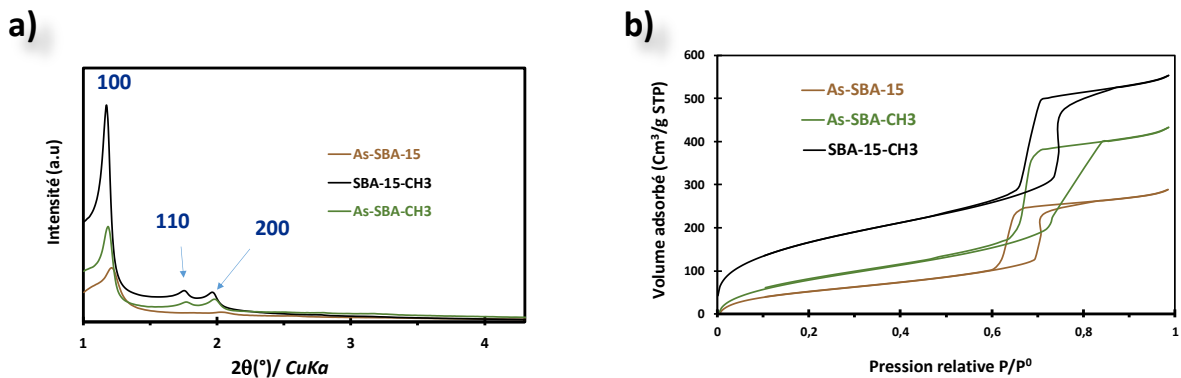


Figure 59: a) Diffractogramme de rayons X et ; b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'As-SBA-15, l'As-SBA-15-CH₃ et la SBA-15-CH₃

Ces résultats montrent que la SBA-15-CH₃ présente la mésostructure caractéristique d'une SBA-15 classique, une mésostructure hexagonale 2D. Tous les pics correspondants à cette mésostructure sont présents (100), (110) et (200) montrant une bonne organisation du matériau. Les résultats donnés par physisorption d'azote confirment ceux de la diffraction de rayons X. Une isotherme de type (I+IV) est obtenue pour l'As-SBA-15 et de type IV pour les As-SBA-15-CH₃ et la SBA-15-CH₃. De plus le type d'hystérèse H1 correspond à une SBA-15 classique ayant des pores de géométrie cylindrique.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Les propriétés texturales des matériaux As-SBA-15, As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃ obtenues par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ainsi que la distribution des pores sont présentes dans la **figure 60**.

a)

| Material | S _{BET} (m ² /g) | Diamètre de Pore (nm) | Volume totale des pores (cm ³ /g) | Volume microporeux (cm ³ /g) | Volume mésoporeux (cm ³ /g) |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------|--|---|--|
| As-SBA-15 | 179 | 6,5 | 0,3 | - | 0,3 |
| As-SBA-15-CH ₃ | 277 | 7,2 | 0,5 | - | 0,5 |
| SBA-15-CH ₃ | 619 | 7,6 | 0,9 | 0,1 | 0,8 |
| SBA-15 | 851 | 6,7 | 0,9 | 0,2 | 0,7 |

b)

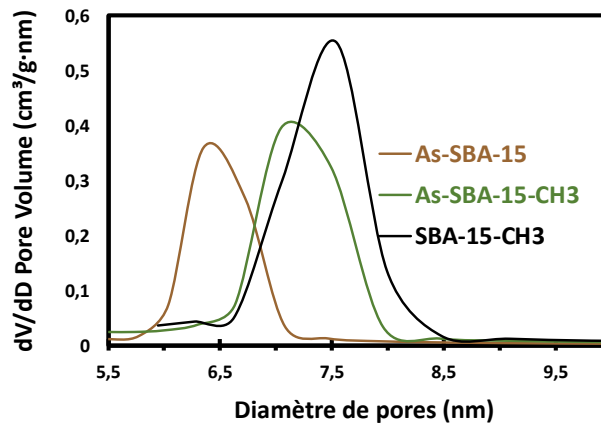


Figure 60: a) données issus de la manométrie d'adsorption-désorption d'azote et ; b) distribution en taille de pore des matériaux As-SBA-15, As-SBA-15-CH₃ et SBA-15-CH₃

La surface spécifique de l'As-SBA-15 est de 179 m²/g. Après silylation (As-SBA-15) cette surface augmente au lieu de diminuer (277 m²/g). De même le diamètre de pore 6,5 nm, le volume mésoporeux 0,3 cm³/g augmentent après silylation pour atteindre respectivement 7,2 nm et 0,5 cm³/g (Figure 54-a). Ces résultats confirment ceux obtenus par analyse thermogravimétrique, une partie du tensioactif a été éliminée lors de la passivation ce qui a entraîné une augmentation de la surface spécifique ainsi que du diamètre des pores et du volume mésoporeux.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Après extraction (SBA-15-CH₃), la surface spécifique, le diamètre de pore ainsi que la volume micro et mésoporeux ont augmenté (619 m²/g ; 7,6 nm ; 0,1 et 0,8 cm³/g, respectivement).

La surface spécifique obtenue pour la SBA-15 silylé (SBA-15-CH₃) est plus petite que celle d'une SBA-15 classique avec une surface externe non protégée (619 < 851 m²/g).

D'autre part, les courbes obtenues pour la distribution en taille de pores vérifient l'élimination d'une partie de tensioactif après silylation. Ainsi, un déplacement vers des diamètres de pore plus grands est obtenu en passant de l'As-SBA-15 à l'As-SBA-15-CH₃.

En se basant sur les résultats obtenus après caractérisation des matériaux brutes et extrait, un problème de libération des pores avant extraction est remarqué par cette procédure de silylation, ce qui n'a pas permis d'obtenir une silylation maximale de la surface externe. En effet, la libération partielle des pores lors de la silylation a certainement permis à une silylation de la surface des pores. Ainsi, une autre approche de silylation a été testée.

I.3.2 Préparation de SBA-15-TMS

Une autre procédure de la littérature a été suivie pour améliorer l'étape de silylation sélective de la surface externe [102]. Cette méthode de silylation présente les mêmes étapes principales que la précédente, une silylation d'une SBA-15 brute (en présence du tensioactif) puis une extraction du tensioactif. Cependant, afin de garantir la persistance du tensioactif lors de l'étape de silylation, un rechargement du matériau brut en tensioactif est réalisé (**Figure 61**).

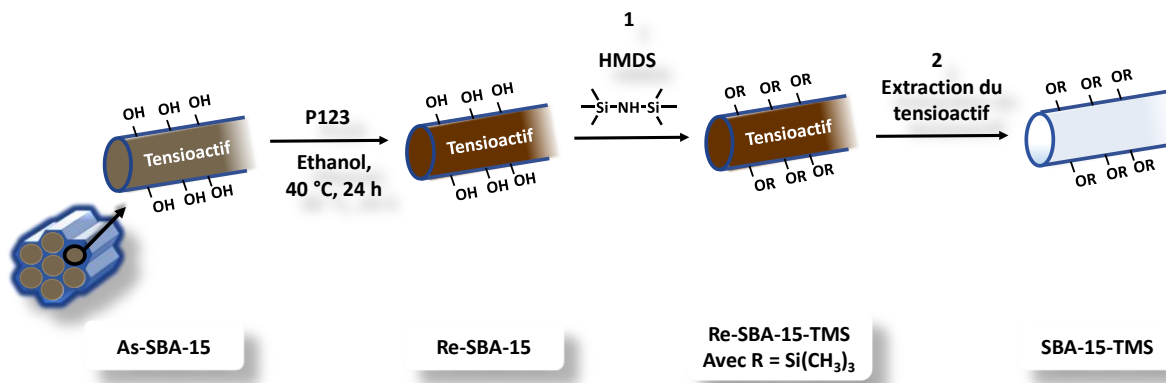


Figure 61: Représentation du protocole de silylation pour la préparation de la SBA-15-TMS

La SBA-15 brute (As-SBA-15) est préparée comme décrit dans la partie précédente (préparation de la SBA-15-CH₃), en mélangeant le tensioactif avec la source de silice sous les

[102] J. D. Webb, T. Seki, J. F. Goldston, M. Pruski, C. M. Crudden, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2015**, 203, 123-131.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

mêmes conditions. Cependant, après maturation du matériau, le solide est filtré sans être lavé, puis il est séché à l'air libre. Cette fois, un rechargement du matériau par le tensioactif P123 est faite pour obtenir la Re-SBA-15. Une fois, le rechargement achevé, la silylation de la surface externe a lieu. Dans ce protocole, l'hexaméthylsilazane (HMDS) a été utilisé pour la silylation de la surface. Cette étape (1) donne lieu au matériau Re-SBA-15-TMS. L'élimination du tensioactif est réalisée par la même méthode utilisée dans la partie I. 3. 1, par un extracteur soxhlet, en présence d'éthanol sous reflux pour 48 h. La SBA-15 passivée SBA-15-TMS est ainsi obtenue (2).

La **figure 62** montre les spectres IRTF obtenus pour les 3 matériaux bruts silylés et non silylés ainsi que le spectre IRTF de la SBA-15-TMS.

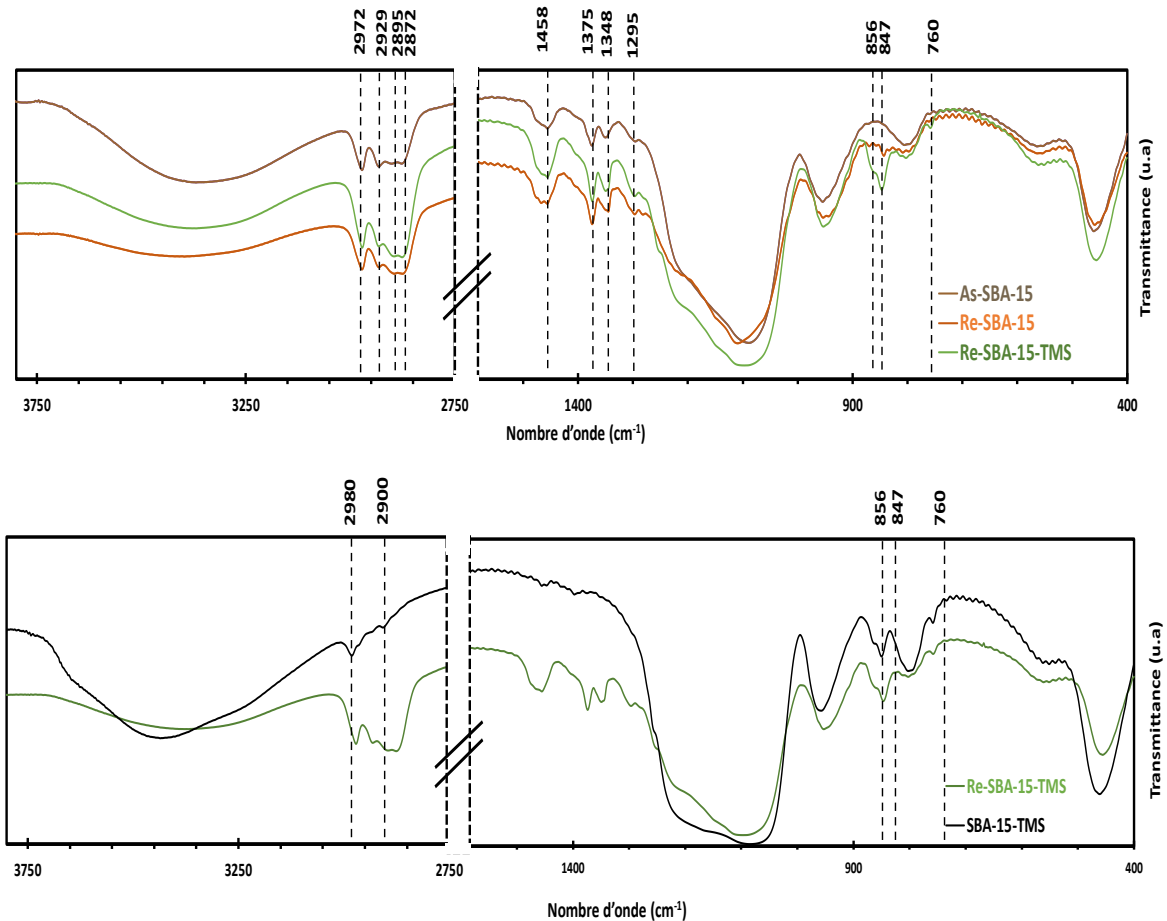


Figure 62: Spectres IRTF des matériaux As-SBA-15, Re-SBA-15, Re-SBA-15-TMS et SBA-15-TMS

Tous les bandes caractéristiques d'une SBA-15 (bandes des silanols SiO-H : 3650-3150 cm⁻¹ et Si-O : 1300-950 ; 800 et 460 cm⁻¹) sont présent dans les spectres de chaque matériau étudié,

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

ce qui confirme l'obtention d'une SBA-15. Ainsi, la présence des bandes de vibration de liaison C-H dans les domaines 2972-2872 et 1458 cm^{-1} et des bandes d'étirements des liaisons C-O-C à 1375 et 1350 cm^{-1} confirment la présence du tensioactif dans les échantillons bruts (As-SBA-15, Re-SBA-15 et Re-SBA-15-TMS). L'apparition des bandes des liaisons Si-C et Si-O correspondantes aux fragments $[-\text{OSiC}_3]$ du triméthylsilane (856-847 cm^{-1} et 760 cm^{-1}) confirment la présence des TMS dans les matériaux silylés (Re-SBA-15-TMS et SBA-15-TMS). Pour l'échantillon SBA-15-TMS, une disparition des bandes caractéristiques du tensioactif a lieu avec une persistance des bandes caractéristiques des groupes triméthylsilanes (C-H à 2980 et Si-C à 856-847 et 760 cm^{-1}). Cela confirme ainsi, la passivation de la surface par des groupes TMS.

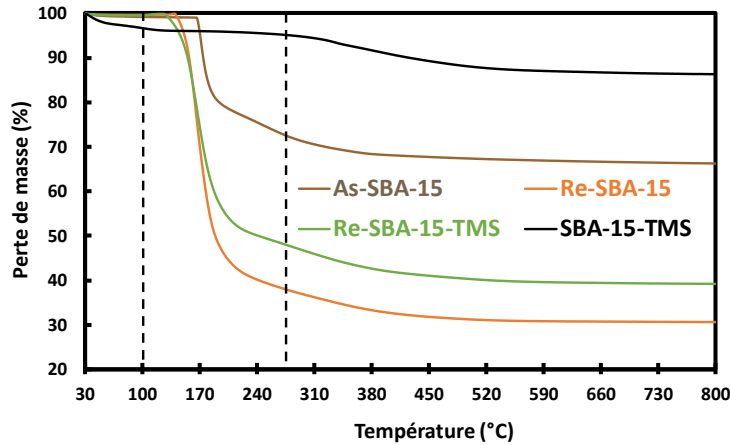
Les résultats ATG sont présentés dans la **figure 63**. Les pertes massiques sont divisées selon leur gammes de température de dégradation. Ainsi 3 domaines de températures sont observés :

- De 30 à 100 °C : évaporation du solvant (eau, éthanol...)
- De 100 à 280 °C : dégradation du tensioactif P123 et / ou de TMS
- De 280 à 800 : condensation des silanols.

La SBA-15 brute (As-SBA-15) ne contient que le tensioactif, ses résultats montrent un pourcentage de 1 % due à l'évaporation de l'eau physisorbée avec une perte de 27 % suite à la dégradation du tensioactif. 7 % sont ainsi obtenus par condensation des silanols. Après rechargement du matériau par le tensioactif, le matériau Re-SBA-15 montre une perte de 0,5 % due à l'évaporation de l'eau physisorbée avec un pourcentage massique de 62 % causé par la dégradation du tensioactif et 7,4 % causé par déhydroxylation.

L'augmentation de la perte massique causé par la dégradation du tensioactif confirme le rechargement du matériau par le P123.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes



| Matériaux | Perte de solvant entre 30 et 100 °C (%) | Perte de masse entre 100 et 280 °C (%) | Perte de masse entre 280 et 800 °C (%) |
|---------------|---|--|--|
| As-SBA-15 | 1 | 27 | 7 |
| Re-SBA-15 | 0,5 | 62 | 7,4 |
| Re-SBA-15-TMS | 0,5 | 51,4 | 9,6 |
| SBA-15-TMS | 3,6 | 2,3 | 7 |

Figure 63: courbes et données issues de l'analyse thermogravimétrique des matériaux As-SBA-15, Re-SBA-15, Re-SBA-15-TMS et SBA-15-TMS

Ensuite, Après silylation de la surface externe, le matériau Re-SBA-15-TMS présente une évaporation de solvant (hexane) de 0,5 %. La perte massique relative à la dégradation du tensioactif et à la décomposition des groupes triméthylsilyle (TMS) est 51,4 % plus petit que celle perdue entre 100 et 280 °C pour le matériau Re-SBA-15 mais elle est toujours plus grande que celle de l'As-SBA-15 (27 %) ceci montre que la quantité initiale en tensioactif est gardée et le problème de libération des pores est surmonté par cette méthode. Ainsi, une perte massique de 9,6 % est observée entre 280 et 800 °C. Cette perte est due à la déhydroxylation du matériau. L'extraction du tensioactif aboutit à un matériau ne contenant que du TMS. En effet, le matériau SBA-15-TMS présente une perte de 3,6 % causé par l'évaporation de l'éthanol. 2,3 % sont obtenus entre 100 et 280 °C. Cela est dû à la dégradation des groupes triméthylsilyle. Une perte de 7 % est obtenue par déhydroxylation.

Ces résultats montrent une réussite de cette approche à passiver la surface externe du matériau (SBA-15) sans avoir un problème de libération des pores.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

La **figure 64** représente les spectre RMN ^{29}Si MAS+DEC typiques pour les matériaux : brut (As-SBA-15), rechargé (Re-SBA-15), rechargé silylé (Re-SBA-15-TMS) et silylé extrait (SBA-15-TMS).

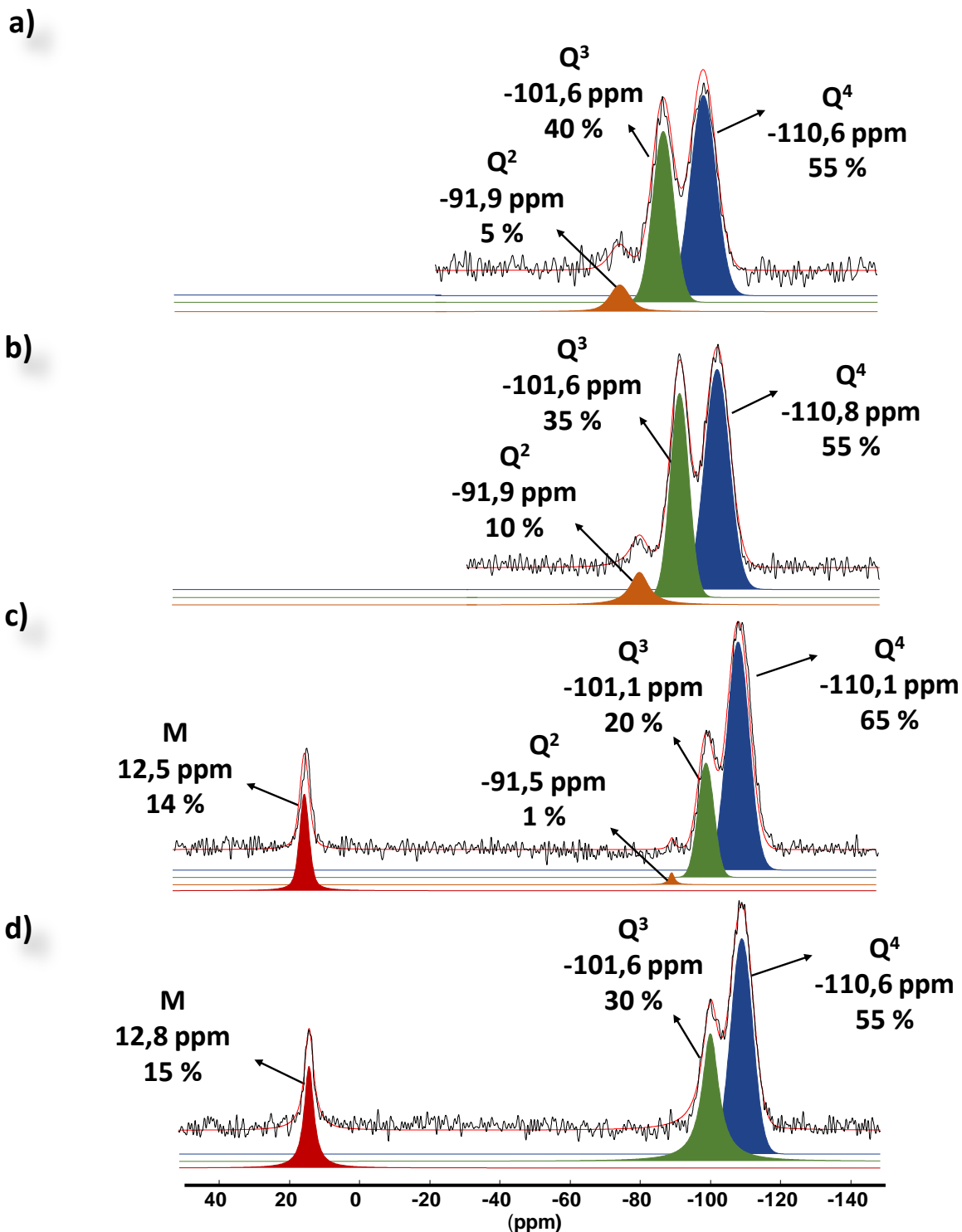


Figure 64: MAS+DEC RMN ^{29}Si des matériaux : a) As-SBA-15 ; b) Re-SBA-15 ; c) Re-SBA-15-TMS et d) SBA-15-TMS

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Ces spectres, montrent la présence des trois sites de silicium (Q^4 , Q^3 , Q^2) dans les matériaux bruts non silylés (As-SBA-15, Re-SBA-15). Ainsi le matériau As-SBA-15 présente trois résonances à 110,6 ; 101,6 et 91,9 ppm attribués aux sites de silicium Q^4 , Q^3 et Q^2 avec des pourcentages relatifs respectivement de 55 ; 40 et 5 %. Ces sites de silicium sont toujours présents dans le matériau rechargé en tensioactif (Re-SBA-15) avec presque les mêmes pourcentages (Q^4 : 55 % ; Q^3 : 35 % et Q^2 : 10 %). Un rapport égal de $(Q^3+Q^2)/Q^4$ (**0,8**) est alors obtenu pour ces deux matériaux.

Après silylation la quantité des sites Q^2 diminue au détriment des siliciums Q^4 jusqu'à 1%. De même, les sites Q^3 sont diminués par rapport aux sites Q^4 pour avoir une nouvelle répartition après silylation (Re-SBA-15-TMS) : 76 % Q^4 , 23 % Q^3 et presque 1 % Q^2 . Ainsi, un rapport de $(Q^3+Q^2)/Q^4$ égale à **0,3** est obtenu. Ceci montre une diminution des sites de silicium ayant des hydroxyles (OH) libres par rapport aux sites $Si(OSi)_4$ (Q^4). L'apparition d'une résonance (**M**) à 12,5 ppm confirme la création des sites fonctionnalisés triméthylsilanes. Le rapport **M/Qⁿ** est égal à **0,16** (16 %) montrant la quantité des M introduits par rapport aux sites silicium non fonctionnalisés. Après extraction du tensioactif, le matériau SBA-15-TMS présente trois résonances dont deux à 110,6 et 101,6 ppm sont attribués aux sites de silicium Q^4 et Q^3 respectivement. Les sites Q^2 ont disparues. Un rapport $(Q^3+Q^2)/Q^4$ égale à **0,54** est obtenu, montrant une augmentation des sites Q^3 par rapport aux Q^4 après extraction et libération des pores. La résonance caractéristique des groupes TMS ajoutés (**M**) à 12,8 ppm est toujours présent ce qui confirme la résistance des groupes triméthylsilane aux traitements réalisés pour éliminer le tensioactif. Des rapports de **M/Qⁿ** et **M/(Q³+Q²)** égales à respectivement **0,25** et **0,8** sont obtenus montrant une augmentation de la quantité des sites M par rapport aux sites de silicium non fonctionnalisé après extraction. Cela est due à une redistribution des sites après libération des pores.

Le nombre de moles des groupes hydroxyle (OH) par gramme de silice déshydratée de chaque matériau est présenté dans le **tableau 3** :

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Tableau 3: n_{OH} calculé pour des SMO de type SBA-15 silylés et non silylés

| Matériaux | $n_{OH} \times 10^{-3}$ (mol/g) |
|---------------|---------------------------------|
| As-SBA-15 | 7,8 |
| Re-SBA-15 | 8,5 |
| Re-SBA-15-TMS | 3,7 |
| SBA-15-TMS | 4,9 |

D'après ces calculs, une diminution du n_{OH} des groupements OH libres à la surface externe est observée ($7,8 - 3,7 = 4,1$ mol/g). Ce qui vérifie la silylation de la surface externe de la SBA-15. Ainsi, un matériau avec un n_{OH} de 4,9 des groupements OH est obtenu après extraction. Par conséquent, les résultats RMN ^{29}Si confirment ceux de l'ATG et de l'IFTR, une silylation de la surface externe est réalisée.

Concernant le matériau final obtenue après silylation et extraction (SBA-15-TMS), ces résultats de diffraction de rayons X et de physisorption d'azote sont présentés dans la **figure 65**.

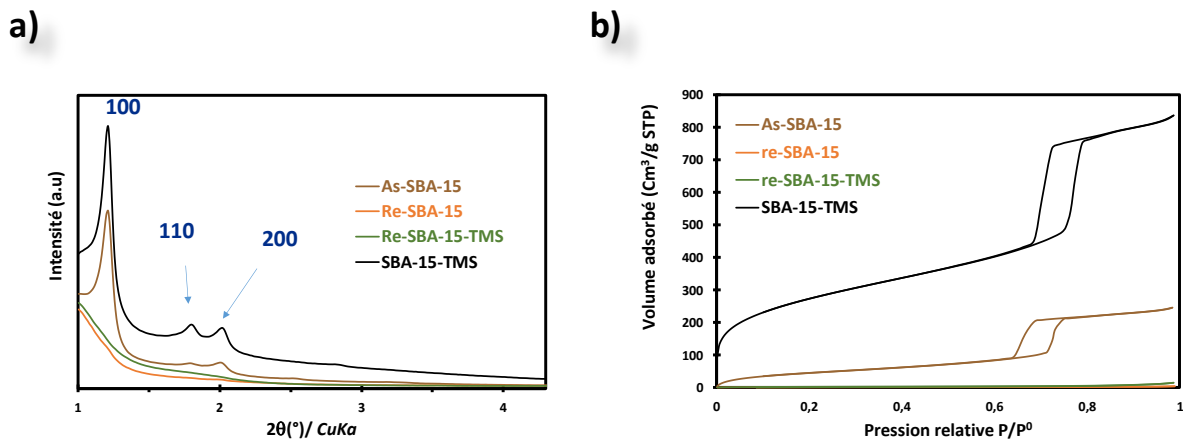


Figure 65: a) Diffractogramme de rayons X ; b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la SBA-15-TMS

Le diffractogramme de l'As-SBA-15 présente trois pics de diffractions aux bas angles ($2\theta < 8^\circ$) indexables selon les plans (100), (110) et (200). Cette indexation correspond à une mésostructure hexagonale P6mm 2D (cas de la SBA-15). De plus, les trois pics obtenus dans ce diffractogramme montrent un bon degré d'organisation des canaux. Après rechargement du

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

matériau en tensioactif, les matériaux Re-SBA-15 et Re-SBA-15-TMS ne perdent pas leur degré d'organisation mais suite à leur rechargement en polymère, la préparation de plaque de verre porte-échantillon du DRX s'est révélée difficile, c'est pourquoi ces deux échantillons n'ont pas présentés les trois pics caractéristique d'une SBA-15. Après extraction, la SBA-15-TMS présente une mésosstructure hexagonale 2D caractéristique de la SBA-15 identifiée par les trois pics obtenus par la diffraction des rayons X (**Figure 65-a**) indexables selon les plans (100), (110) et (200).

L'isotherme obtenue pour l'As-SBA-15 est de type (IV) avec une hystérèse de type H1 caractéristique de pores cylindriques. Après rechargement en tensioactif, les matériaux Re-SBA-15 et Re-SBA-15-TMS présentent de très faibles volumes d'azote adsorbés par surface suite au remplissage des pores par le P123 (**figure 66**). Ensuite, après extraction du tensioactif, le matériau remontre un isotherme caractéristique d'une SBA-15 (I+IV) avec une hystérèse de type H1 similaire à celle d'une SBA-15 ayant des pores cylindriques.

Les propriétés texturales des matériaux As-SBA-15, Re-SBA-15, Re-SBA-15-TMS et SBA-15-TMS obtenus par physisorption d'azote sont présentés dans la **figure 66** avec la distribution en taille de pore des matériaux As-SBA-15 et SBA-15-TMS.

Les résultats présentés dans la **figure 66-a** montre une surface spécifique faible pour l'As-SBA-15 ($160 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette surface est logiquement plus petite que celle d'une SBA-15 classique ($\approx 850 \text{ m}^2/\text{g}$) à cause de la présence du tensioactif. Un diamètre de pore de 7,1 nm avec un volume mésoporeux de $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ sont obtenus. Ces valeurs diminuent après rechargement jusqu'à atteindre une surface spécifique de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le matériau Re-SBA-15. Pas de micro ni de mésopores trouvés pour ce matériau, en conséquence du rechargement en tensioactif et du blocage des pores par ce dernier. Ensuite, après silylation, la surface spécifique obtenue est de $9 \text{ m}^2/\text{g}$ très proche de celle obtenue pour la Re-SBA-15. Le volume micro et mésoporeux est toujours nulle ce qui confirme que par cette approche, il n'y avait pas d'élimination du tensioactif lors de la passivation de la surface externe.

a)

| Material | S_{BET} (m^2/g) | Diamètre de Pore (nm) | Volume totale des pores (cm^3/g) | Volume microporeux (cm^3/g) | Volume mésoporeux (cm^3/g) |
|---------------|--------------------------|-----------------------------|---|---------------------------------------|--------------------------------------|
| As-SBA-15 | 160 | 7,1 | 0,4 | - | 0,4 |
| Re-SBA-15 | 4 | - | - | - | - |
| Re-SBA-15-TMS | 9 | - | - | - | - |
| SBA-15-TMS | 1002 | 8,0 | 1,3 | 0,2 | 1,1 |

b)

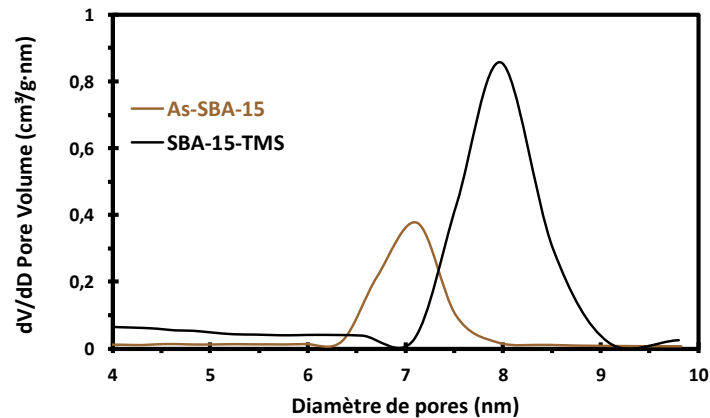


Figure 66: a) données texturales issues de la manométrie d'adsorption-désorption d'azote des matériaux As-SBA-15, Re-SBA-15, Re-SBA-15-TMS et SBA-15-TMS et ; b) distribution en taille de pores des matériaux As-SBA-15 et SBA-15-TMS

Après extraction, la surface spécifique augmente pour atteindre $1002 \text{ m}^2/\text{g}$. De même, le diamètre de pore obtenu (8 nm) est plus grand que celui de l'As-SBA-15 avec un volume microporeux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un volume mésoporeux de $1,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ plus grand que celui de l'As-SBA-15. La distribution en taille de pores obtenue (**Figure 66-b**) montre un déplacement vers des diamètres de pores plus grandes après extraction (Avant : $7,1 \rightarrow 8,0 \text{ nm}$). Par suite, par cette approche de silylation, une passivation de la surface externe est réalisée sans problème de libération des pores.

En comparant les propriétés texturales de la SBA-15-TMS avec ceux de la SBA-15-CH₃, une surface spécifique plus grande est constatée pour la SBA-15-TMS ($1002 > 619 \text{ m}^2/\text{g}$). Cela peut être due à l'élimination du tensioactif lors de la silylation de la SBA-15-CH₃ et ainsi à une silylation de la surface interne des pores. En outre, un volume microporeux plus grand est

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

obtenu ($0,2 > 0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cependant aucune différence remarquable n'a été détecté au niveau du diamètre des pores et du volume mésoporeux.

Par rapport à une SBA-15 classique, ces valeurs semblent être très proches. Une surface spécifique de l'ordre de $850\text{-}1000 \text{ m}^2/\text{g}$, un volume microporeux de $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un diamètre de pore de $7,6 \text{ nm}$. La légère différence observée entre SBA-15-TMS et SBA-15 classique (élimination du tensioactif par calcination) peut être due à la méthode d'élimination du tensioactif. De sorte que, par extraction, un volume total des pores, un volume mésoporeux plus grands sont obtenus.

Afin de simplifier nos prochaines études, un récapitulatif des propriétés texturales de chaque matériau synthétisé est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 4: *Propriétés texturales des différents matériaux préparés*

| Matériaux | S_{BET} (m^2/g) | Diameter des pores (nm) | Volume microporeux (cm^3/g) | Volume mésoporeux (cm^3/g) |
|-----------------------|---|----------------------------|---|--|
| SBA-15 | 851 | 7,6 | 0,2 | 0,7 |
| SBA-15+TMB | 1018 | 8,7 | 0,2 | 1,0 |
| MCF | 963 | 22,0 | 0,2 | 1,2 |
| Stöber | 14 | - | - | - |
| SBA-15- CH_3 | 619 | 7,6 | 0,1 | 0,8 |
| SBA-15-TMS | 1002 | 8,0 | 0,2 | 1,1 |

II. Immobilisation des photocatalyseurs

Les matériaux synthétisés dans la partie I sont utilisés comme matériaux supports pour l'immobilisation des photocatalyseurs choisis : l'éosine Y et le catalyseur de Fukuzumi.

Différentes stratégies d'immobilisation sont utilisées en fonction de la structure de chaque colorant organique considéré.

II.1 Immobilisation de l'éosine Y

L'éosine Y (EY) présente dans sa structure un groupe carboxylate (COONa) facile à lier d'une manière covalente aux groupes hydroxyle libres des matériaux préparés. Ainsi, un greffage stable de l'EY à la surface des matériaux est garanti.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Cette immobilisation est réalisée par un traitement post-synthèse à deux étapes [40].

Afin de créer une liaison covalente entre l'EY et le matériau, une fonctionnalisation avec un agent de couplage des matériaux a lieu dans un premier temps. Parmi, les organosilanes disponibles pour la fonctionnalisation post-synthèse des matériaux silicieux, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) a été choisi car il présente une fonction amine dans sa structure, ce qui facilite le lien de l'EY par une liaison amide.

La **figure 67** schématise le protocole d'immobilisation utilisé pour le greffage d'éosine Y.

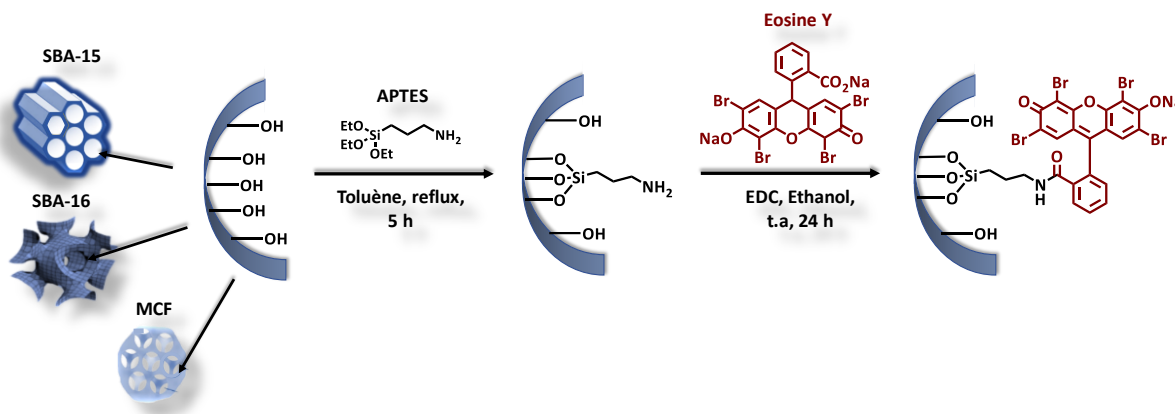


Figure 67: Protocole d'immobilisation d'éosine Y par liaison covalente sur différents matériaux

La fonctionnalisation des matériaux par l'APTES est réalisée en mélangeant le matériau (SBA-15, SBA-15+TMB, MCF, SBA-16, Stöber, SBA-15-CH₃ ou SBA-15-TMS) activé (chauffé sous vide à 100 °C pendant 1 h) avec de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) dans le toluène. La réaction a été réalisée sur un montage à reflux pendant 5 heures. Le solide obtenu a été lavé avec EtOH et centrifugé 5 fois puis séché dans un four à 70°C.

Le couplage d'EY avec les matériaux fonctionnalisés a été réalisé selon le protocole suivant : l'EY et de 1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) ont été dissous dans l'éthanol. Après cela, le solide modifié par APTES a été ajouté au mélange. Après une agitation de 24 h, la réaction a été arrêtée. Le solide obtenu a été lavé plusieurs fois avec de l'éthanol jusqu'à obtention d'une coloration claire du surnageant (≈ 10 fois). Ensuite, il a été séché sous vide.

Les matériaux ont été caractérisés par diffraction de rayons X, manométrie d'adsorption-désorption d'azote, spectroscopie infrarouge et analyse thermogravimétrique après chaque étape de modification : fonctionnalisation par APTES et greffage d'EY.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

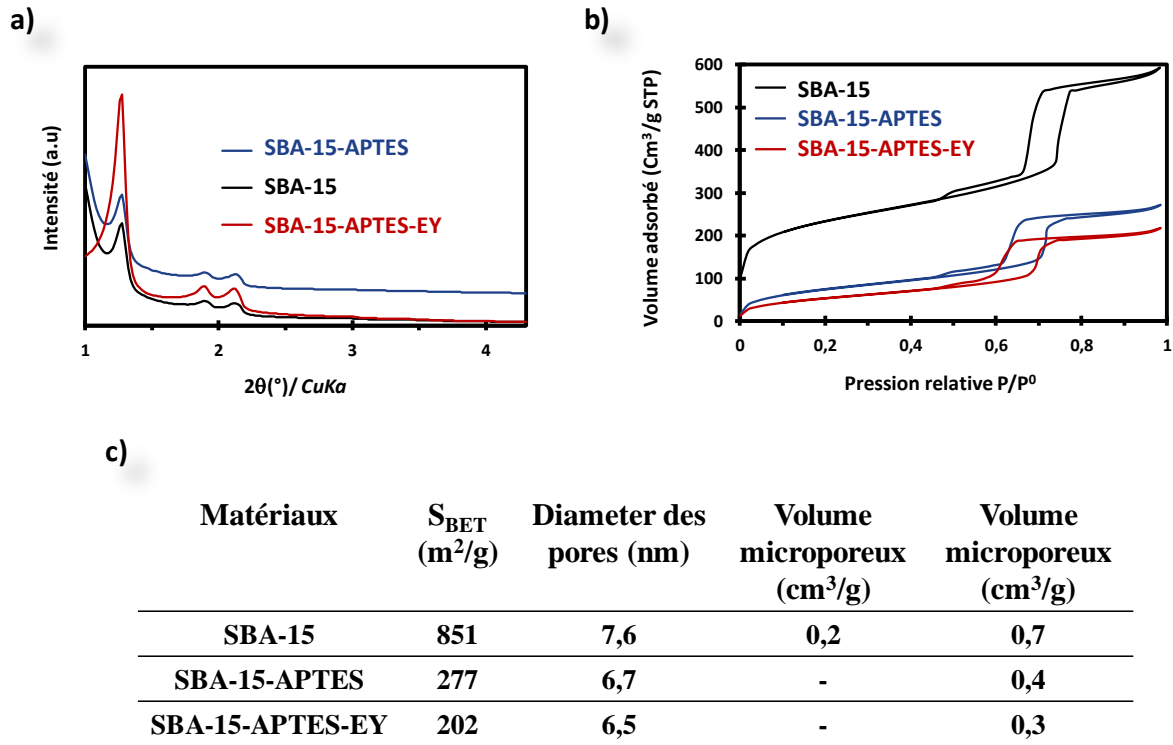


Figure 68: a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Propriétés texturales des matériaux SBA-15, SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY

La **figure 68** montre les résultats de la diffraction des rayons X ainsi que ceux de l'adsorption-désorption d'azote des matériaux SBA-15 avant et après chaque étape de modification.

La diffraction de rayons X (**Figure 68-a**) montre que les matériaux modifiés (SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY) conservent la mésostructure hexagonale 2D et que les modifications réalisées n'ont pas altéré l'organisation des matériaux. Ainsi, les pics indexables comme suit (100), (110), (200) persistent après chaque modification. La physisorption d'azote (**Figure 68-b**) montre une isotherme de type (IV) après modification de la SBA-15 (SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY) avec le type d'hystérèse H1 caractéristique des matériaux ayant une géométrie des pores cylindriques. Cette technique de caractérisation confirme les modifications faites au matériau SBA-15, de sorte qu'après chaque étape de modification une diminution de la surface spécifique de la SBA-15 ($851 \rightarrow 277 \rightarrow 202 \text{ m}^2/\text{g}$), du diamètre des pores ($7,6 \rightarrow 6,7 \rightarrow 6,5 \text{ nm}$), du volume microporeux ($0,2 \rightarrow 0 \text{ cm}^3/\text{g}$) et du volume mésoporeux ($0,7 \rightarrow 0,4 \rightarrow 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$) ont eu lieu (**Figure 68-c**). Ce qui confirme la modification réalisée sur la SBA-15 après fonctionnalisation et couplage d'éosine Y. Ainsi, ces résultats vérifient l'ancrage de l'éosine Y au sein du matériau (SBA-15).

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Afin de vérifier les résultats obtenus par physisorption d'azote, les matériaux SBA-15, SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (**Figure 69**).

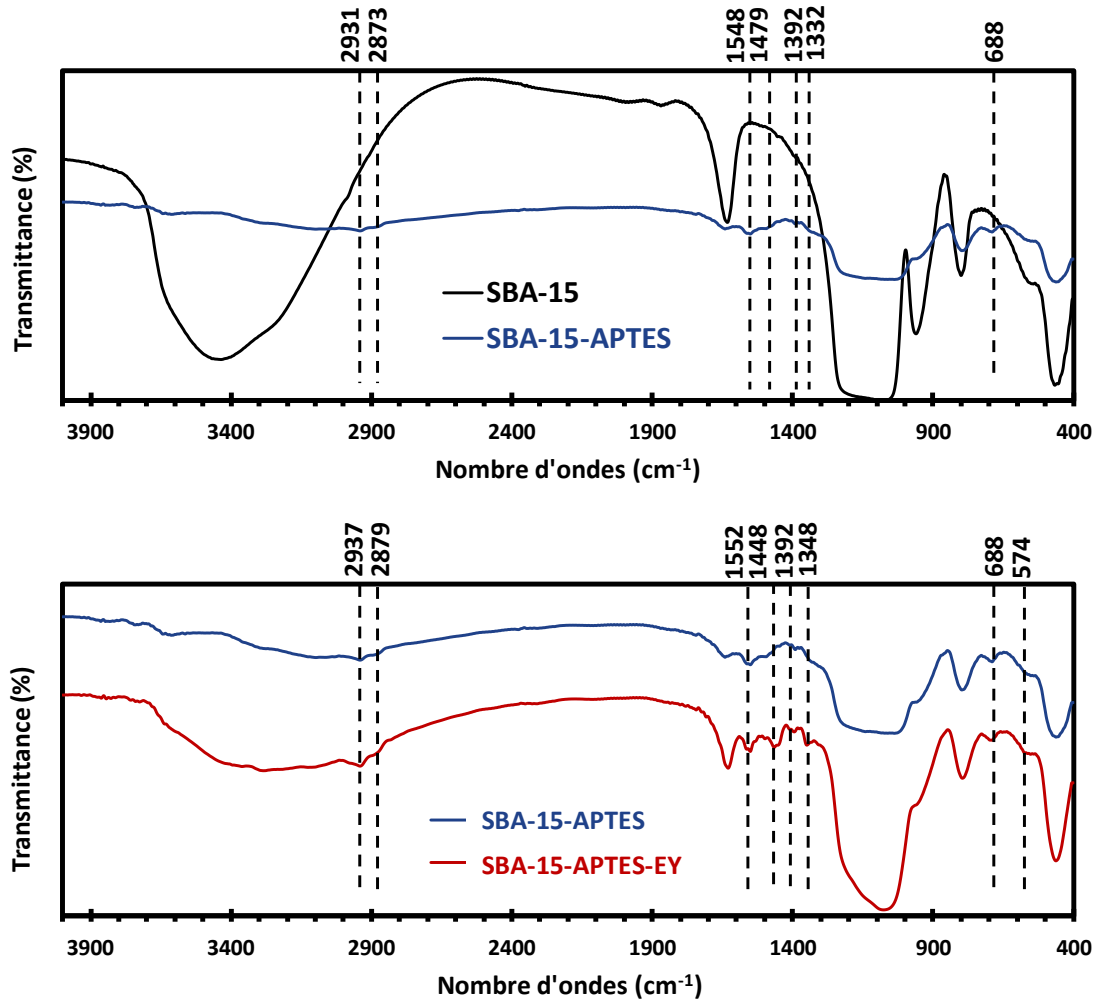


Figure 69: Spectre IRTF des matériaux SBA-15, SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY

Les bandes caractéristiques d'une SBA-15 (bandes des silanols SiO-H : $3600-3300\text{ cm}^{-1}$ et Si-O : $1300-950 ; 800\text{ et }460\text{ cm}^{-1}$) sont présentes dans les spectres des trois matériaux SBA-15, SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY. Ceci montre que les groupes fonctionnels spécifiques de la SBA-15 persistent après fonctionnalisation et greffage.

Le spectre IR du matériau fonctionnalisé (SBA-15-APTES) montre une apparition des nouvelles bandes, telles que les bandes C-H et N-H de l'APTES situés à : 2931 cm^{-1} (-CH₃), 2873 cm^{-1} (-CH₂), 1548 cm^{-1} (-NH₂), 1479 cm^{-1} (-CH₂), 1332 cm^{-1} (NH₂), 1392 cm^{-1} (NH₂) et 688 cm^{-1} (-Si-O-C). Ces résultats vérifient la fonctionnalisation du matériau par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Le spectre IR du matériau fonctionnalisé et greffé EY (SBA-15-APTES-EY) présente les bandes correspondantes à l'APTES avec l'apparition des nouvelles bandes caractéristiques de l'éosine Y. Par suite, la bande des groupes nitro (NO_2) à 1552 cm^{-1} se chevauche avec la bande (N-H) de l'APTES. Les bandes à $1440\text{-}1460 \text{ cm}^{-1}$ correspondent aux groupements aromatiques C=C, la bande à 1348 cm^{-1} correspond à la liaison amide (C-N et N-H) et la bande à 574 cm^{-1} qui correspond à la liaison (C-Br) de l'éosine Y. Ces résultats vérifient le couplage d'éosine Y avec l'APTES lié au matériau. Ainsi, l'apparition des bandes correspondantes à l'EY (C=C) vérifie sa présence dans le matériau et l'apparition des bandes amides vérifient son couplage de manière covalente au matériau.

Par suite, Afin de quantifier les groupes organiques (APTES, EY) ajoutés aux matériaux, l'analyse thermogravimétrique a été faite (Figure 70).

Les pertes massiques sont divisées selon deux gammes de température :

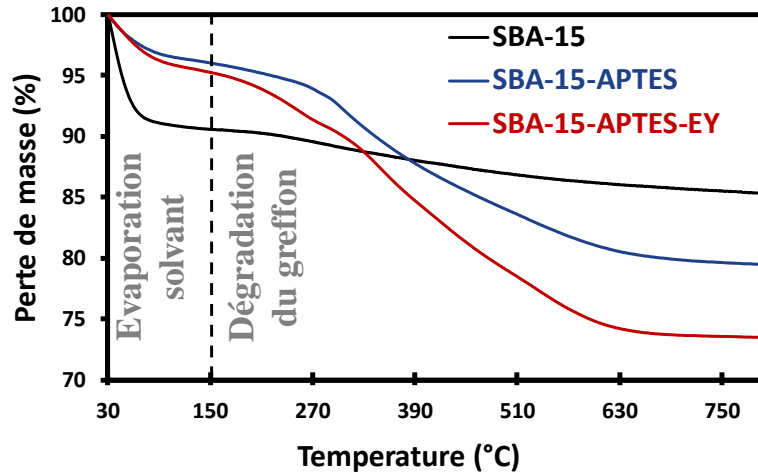
- De 30 à 150 °C, évaporation du solvant ou de l'eau physisorbée
- De 150 à 800 °C dégradation de l'APTES et d'éosine greffé

La dégradation de l'APTES et d'éosine Y ne sont pas séparés dans deux domaines, vue que les températures de dégradation de ces deux greffons sont très proche l'une de l'autre.

Ainsi, les pertes massiques déterminés entre 150 et 800 °C sont corrigées en soustrayant celles dues à la physisorption d'eau ou de solvant.

Le matériau SBA-15 ne contient pas de greffon, son thermogramme ATG montre une perte massique de 9,4 % entre 30 et 150 °C due à l'évaporation de l'eau physisorbée. Entre 150 et 800 °C, une perte de 5,3 % a lieu due à la déhydroxylation par condensation de deux silanols pour former des groupements siloxane. Ainsi, par une simple comparaison entre les pertes massiques de la SBA-15 et de la SBA-15-APTES dans le domaine 150-800 °C, le pourcentage massique de l'APTES lié peut-être estimé ($22,2 - 5,3 = 16,9 \%$). De la même façon, une comparaison entre les pertes massiques de la SBA-15-APTES et de la SBA-15-APTES-EY peut donner une information sur le pourcentage massique de l'EY lié au matériau. Dans ce cas, 5,7 % d'EY lié au matériau sont obtenus.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes



| Matériaux | Perte de solvant entre 30 et 150 °C (%) | Perte de greffon entre 150 et 800 °C (%) |
|-----------------|---|--|
| SBA-15 | 9,4 | 5,3 |
| SBA-15-APTES | 3,8 | 22,2 |
| SBA-15-APTES-EY | 4,4 | 27,9 |

Figure 70: Résultats d'analyse thermogravimétrique des matériaux SBA-15, SBA-15-APTES et SBA-15-APTES-EY

Tous les matériaux modifiés et non modifiés sont caractérisés par la diffraction de rayons X, la manométrie d'adsorption-désorption d'azote, la spectroscopie infrarouge et l'analyse thermogravimétrique. Leurs résultats détaillés sont présents dans la partie expérimentale.

Le **tableau 5** résume les résultats obtenus après caractérisations des photocatalyseurs hétérogènes synthétisés.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Tableau 5 : Propriétés texturales et pourcentage d'éosine Y lié à chaque photocatalyseur hétérogène

| Photocatalyseur | Mesostructure | S _{BET} (m ² /g) | Diamètre de pore (nm) | Volume Mésoporeux (cm ³ /g) | % EY lié |
|--------------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|----------|
| SBA-15-APTES-EY | hexagonale 2D | 202 | 6,5 | 0,31 | 5,7 |
| SBA-15+TMB- APTES-EY | hexagonale 2D | 223 | 7,5 | 0,40 | 6,4 |
| MCF-APTES-EY | Mousse mésocellulaire | 195 | 20 | 0,50 | 8,7 |
| SBA-16-APTES-EY | corps cubique centré | 6 | - | - | 2,0 |
| Stöber-APTES-EY | - | 12 | - | - | 1,6 |
| Li-Al-SBA-15- APTES-EY | hexagonale 2D | 185 | 4,6/5,2 | 0,26 | 2,2 |
| SBA-15-CH ₃ -APTES- EY | hexagonale 2D | 438 | 7,2 | 0,54 | 1,2 |
| SBA-15-TMS- APTES-EY | hexagonale 2D | 311 | 6,9 | 0,54 | 6,2 |

La SBA-15-APTES-EY a montré une mésostructure hexagonale 2D avec une surface spécifique 202 m²/g, un diamètre de pore de 6,5 nm et un volume mésoporeux de 0,31 cm³/g. Le pourcentage massique d'EY lié à la SBA-15 obtenu est 5,7 %. Un pourcentage d'EY lié plus élevé est obtenu en utilisant des matériaux ayant des surfaces spécifiques et des diamètres de pores plus grands que ceux de la SBA-15 (SBA-15+TMB, MCF, SBA-15-TMS). Par suite, un pourcentage de 6,4 % est obtenu en utilisant la SBA-15+TMB. Sa surface spécifique, son diamètre de pore et son volume mésoporeux après greffage sont respectivement de 223 m²/g, 7,5 nm et 0,4 cm³/g. De plus, un pourcentage massique de 8,7 % plus grand que celle pour la SBA-15 est obtenu en utilisant le MCF ayant des larges cavités comme matériau-support. La surface spécifique, le diamètre de pore ainsi que le volume mésoporeux obtenus après modification du MCF sont respectivement 195 m²/g, 20 nm et 0,5 cm³/g. La SBA-15-TMS-APTES-EY présente un pourcentage massique d'EY lié de 6,2 % plus grand que celui de la SBA-15 classique. Ces photocatalyseurs (SBA-15+TMB-APTES-EY, MCF-APTES-EY et SBA-15-TMS-APTES-EY) ont présenté des surfaces spécifique, diamètre des pores et des volumes mésoporeux plus grand que ceux de la SBA-15 (à l'exception de la surface spécifique de la MCF).

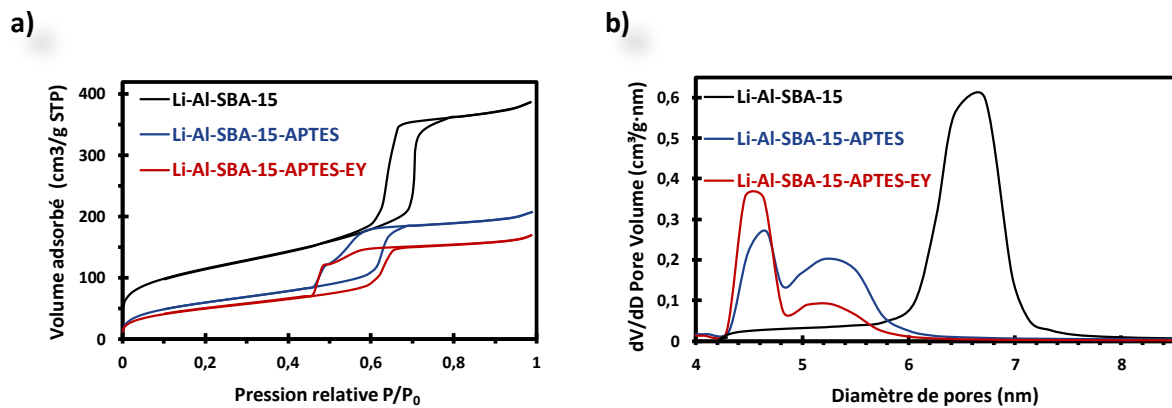
D'autre part, le pourcentage massique d'EY lié diminue en diminuant la surface spécifique, le diamètre du pore et le volume mésoporeux du matériau-support utilisé. Ainsi, en utilisant la

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

SBA-16 qui a une mésostructure cubique centrée, un pourcentage massique de 2% est obtenu. Le photocatalyseur SBA-16-APTES-EY ainsi obtenu présente une surface spécifique de $6 \text{ m}^2/\text{g}$ avec des pores bouchés suite aux greffage d'éosine Y.

La silice de Stöber qui est non poreuse a donné après fonctionnalisation et greffage une surface spécifique de $12 \text{ m}^2/\text{g}$. Par suite, un pourcentage massique d'éosine lié de 1,6 % est obtenu. Concernant le photocatalyseur SBA-15-CH₃-APTES-EY, une surface spécifique ($438 \text{ m}^2/\text{g}$), un diamètre de pore (7,2 nm) et un volume mésoporeux ($0,54 \text{ cm}^3/\text{g}$) plus grands que la SBA-15 classique sont obtenus. Cela est dû à un faible taux de greffage d'EY sur le matériau (pourcentage massique = 1,2 %). Le matériau SBA-15-CH₃ a présenté une surface spécifique plus petite que celle de la SBA-15 classique ($619 < 850 \text{ m}^2/\text{g}$) ce qui peut faire diminuer le pourcentage d'EY lié à la SBA-15-CH₃.

Le photocatalyseur dual hétérogène (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) a présenté un pourcentage massique d'éosine Y lié de 2,2 % avec des propriétés texturales plus faible que le SBA-15-APTES-EY. Une distribution en tailles de pore hétérogène est remarquée pour ce photocatalyseur. Ses résultats de physisorption d'azote sont détaillés dans la **figure 71**.



| Matériaux | S_{BET} (m^2/g) | Diamètre de pore (nm) | | Volume microporeux (cm^3/g) | Volume mésoporeux (cm^3/g) |
|-----------------------|---|-----------------------------|-----|---|--|
| Li-Al-SBA-15 | 415 | 6,6 | | 0,03 | 0,57 |
| Li-Al-SBA-15-APTES | 221 | 4,6 | 5,4 | - | 0,3 |
| Li-Al-SBA-15-APTES-EY | 185 | 4,6 | 5,2 | - | 0,26 |

Figure 71: a) isothermes d'adsorption-désorption de N_2 ; b) distribution en tailles de pore et c) caractéristiques texturales des matériaux Li-Al-SBA-15, Li-Al-SBA-15-APTES, Li-Al-SBA-15-EY

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Le matériau Li-Al-SBA-15 présente une isotherme de même type que celle d'une SBA-15 (I+IV) avec le même type d'hystérèse H1 caractéristique des matériaux ayant une géométrie des pores cylindriques. Après fonctionnalisation et greffage la même type d'isotherme est obtenue pour les échantillons Li-Al-SBA-15-APTES et Li-Al-SBA-15-APTES-EY sauf que la forme d'hystérèse a changé (**Figure 71-a**). Cette forme d'hystérèse (type H2 b) montre une distribution en taille de pores bimodale due à un blocage partiel des pores. Ces résultats sont confirmés par les courbes de la **figure 71-b** qui présente la distribution en tailles de pore de chaque échantillon. Par suite, une seule gamme de taille de pore est obtenue pour la Li-Al-SBA-15 entre 6 et 7 nm. Cependant pour le matériau Li-Al-SBA-15-APTES une distribution bimodale est observée, montrant deux gammes de taille de pore pour ce matériau (4,2-4,8 nm et 5-5,8 nm) avec une proportion plus importante en pores de taille de $\approx 4,6$ nm. Ainsi, le photocatalyseur hétérogène Li-Al-SBA-15-APTES-EY présente aussi cette distribution bimodale en tailles de pore, mais avec une diminution de la quantité des pores ayant un diamètre de $\approx 5,4$ nm et une augmentation dans la quantité des pores de 4,6 nm. La formation de deux types de diamètre de pore est due à un phénomène de blocage partiel des pores qui peut être le résultat d'une fonctionnalisation (greffage de l'APTES) inhomogène (à l'entrée des pores \neq dans les pores) et qui persiste après greffage de l'éosine Y. Les caractéristiques texturales des matériaux Li-Al-SBA-15, Li-Al-SBA-15-APTES ainsi que celles du photocatalyseur hétérogène Li-Al-SBA-15-APTES-EY (**Figure 71-c**) confirment la présence d'une distribution en tailles de pore bimodale pour le matériau fonctionnalisé et greffé. Par suite, le diamètre de pore de la Li-Al-SBA-15 (6,6 nm) diminue après fonctionnalisation par APTES avec l'apparition de deux types de diamètre de pores l'un de 4,6 nm et l'autre de 5,4 nm. Après greffage d'EY, le double diamètre persiste (4,6 et 5,2 nm). Ainsi, la diminution du diamètre de pore ainsi que l'obtention de deux types de diamètre de pore confirment l'ancrage de l'APTES et de l'EY dans le matériau Li-Al-SBA-15.

II.2 Immobilisation de catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes)

Ce photocatalyseur (**Figure 72**) de couleur jaune ne présente pas de groupes fonctionnels faciles à être liés de façon covalente aux groupes hydroxyles des SMO (comme dans le cas de l'éosine Y). Cependant, l'acridinium de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) est chargé positivement.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

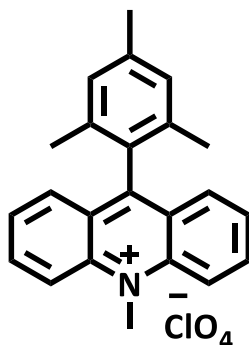


Figure 72: Structure du catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes)

Etant donné que les matériaux siliciques mésoporeux peuvent être ionisés sous l'effet du pH, l'hétérogénéisation du colorant de Fukuzumi peut être alors possible par interaction électrostatique.

Par exemple, il a été montré que la SMO de type SBA-15 constituée des groupements -Si-O-Si(OH)-O- a un point isoélectrique à un pH \approx 4 [103]. Au-dessus de ce point la surface de la SBA-15 sera chargée négativement, ce qui rend possible l'interaction électrostatique entre ce matériau et l'Acr⁺-Mes.

Pour ce travail, nous avons cherché tout d'abord, à connaître le diagramme de spéciation du photocatalyseur de Fukuzumi en fonction de pH. Une étude d'absorption UV-Visible en fonction de pH a été alors réalisée. Comme attendu, cette étude a montré une conservation du spectre d'absorption UV-Visible de l'Acr⁺-Mes en fonction de pH (pH = 2 \rightarrow pH = 12), ce photocatalyseur ne comportant pas de fonction acido/basique très marquée. Ainsi, la structure du catalyseur de Fukuzumi n'est pas sensible au pH et par suite, ce photocatalyseur garde sa charge positive en changeant le pH du milieu réactionnel entre 2 et 12.

Ensuite, afin de créer l'interaction électrostatique entre le matériau et le photocatalyseur (Acr⁺-Mes) plusieurs optimisations ont été réalisées.

Nos études d'hétérogénéisation par interaction électrostatique ont commencé en utilisant la SBA-15 comme matériau-support d'immobilisation. De plus, le tampon phosphate salin (PBS) a été utilisé afin de varier les pH de l'eau dans les études suivantes.

Parmi les paramètres optimisés, on cite : le pH, le rapport adsorbant/adsorbat (matériau/PC) et le temps de contact.

[103]S. Hudson, E. Magner, J. Cooney, B. K. Hodnett, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19496-19506.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

i. Optimisation du pH

Afin de déterminer le pH optimal pour favoriser l'interaction électrostatique entre le matériau et le PC de Fukuzumi, 10 solutions de PBS de différents pH (2→12) sont préparées. Le catalyseur de Fukuzumi (5 mg) et la SBA-15 (100 mg) sont ajoutés à chaque solution (100 ml). Après une heure d'agitation, une centrifugation suivie d'une filtration sur coton a été effectuées pour récupérer le surnageant et en déterminer la quantité de Fukuzumi restant (non lié au matériau) par absorption UV-Visible (**Figure 73**).

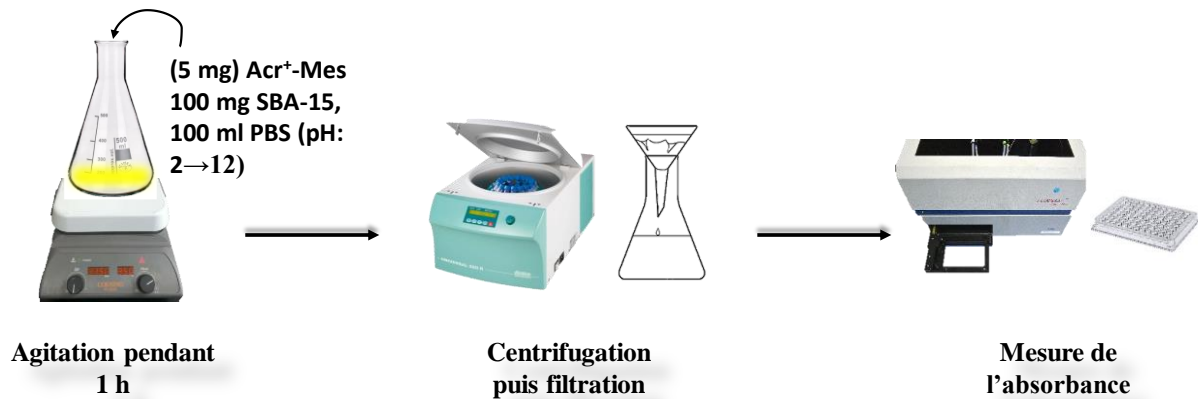


Figure 73: stratégie d'immobilisation de catalyseur de Fukuzumi sous différents pH

Dans un premier temps, le coefficient d'extinction de catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) a été déterminé à partir d'une droite d'étalonnage ($\epsilon = 9,5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). La quantité de PC lié est déterminée par mesure d'absorbance. Ayant recours sur la loi de Beer-Lambert ($A = \epsilon \cdot L \cdot C$), la concentration des surnageants en PC est calculée. Par suite, la concentration de PC lié est déduite par soustraction ($[\text{PC}]_{\text{lié}} = [\text{PC}]_{\text{initial}} - [\text{PC}]_{\text{libre}}$).

Les résultats obtenus sont présentés par les spectres d'absorbance présentés dans la **figure 74**. Ces résultats montrent que l'absorbance de l'Acr⁺-Mes à λ_{max} (425 nm) diminue jusqu'à un pH égal à 8. Ceci montre que la quantité de PC lié au matériau augmente jusqu'à un maximum à pH = 8. Au-delà d'un pH 8, l'absorbance augmente de nouveau montrant une diminution de la quantité de PC lié au matériau. Le pH maximal d'interaction entre le matériau et le catalyseur de Fukuzumi est ainsi égale à 8.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

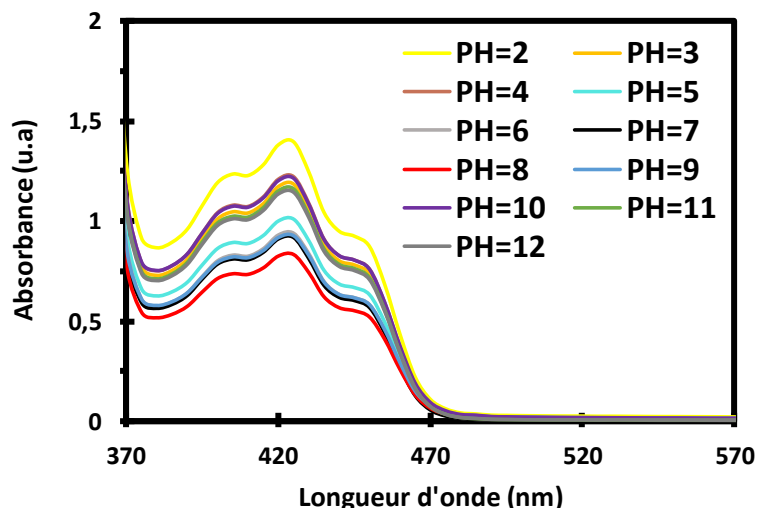


Figure 74: Graphique montrant les spectres d'absorption UV-Visible des différents surnageants contenant le catalyseur de Fukuzumi libre

ii. Optimisation de rapport adsorbant/adsorbat

Suivant la même stratégie le rapport massique matériau/PC est optimisé. En fixant la masse de matériau support à 100 mg, et le pH de la solution tampon à 8, différentes masses de PC de catalyseur de Fukuzumi ont été ajoutés (5, 10, 15 et 20 mg) pour former 4 solutions différentes. Une agitation de 1 h est réalisée. Puis, une centrifugation suivie d'une filtration sur coton sont faites pour récupérer le surnageant. Le pourcentage de PC de Fukuzumi lié est calculé par la même méthode utilisés dans la partie i (**optimisation du pH**), par mesure de l'absorbance du surnageant. Afin de confirmer les résultats obtenus par spectroscopie UV-Visible, une analyse thermogravimétrique est réalisée pour les 4 solides récupérés après centrifugation et filtration.

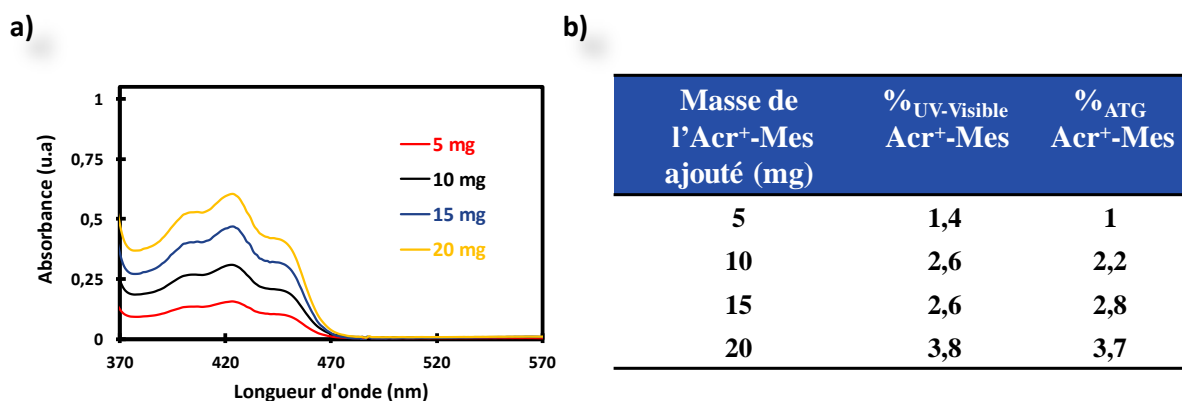


Figure 75: a) spectres UV-visibles des surnageants des 4 solutions préparées avec des quantités variables de PC, b) quantités (% massiques) de PC fixé sur le matériau support déterminées par spectroscopie UV-Visible et ATG

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Ainsi, en augmentant la masse ajoutée de PC de Fukuzumi, l'absorbance du surnageant à $\lambda_{\max} = 425$ nm augmente, montrant une augmentation de la concentration de PC libre dans le surnageant (non lié au matériau) (**Figure 75-a**). Par suite, les pourcentages du PC lié à la SBA-15 sont calculés par UV-Visible puis ATG. Les deux techniques de caractérisation utilisés (UV-Visible et ATG) montrent des pourcentages de fixation du PC sur le matériau support similaires. Un pourcentage massique croissant de 1 à 3,7% (résultats ATG) est observé tout en augmentant la masse de PC ajoutés, respectivement de 5 à 20 mg.

Cependant, pour la suite de l'étude nous avons choisi d'utiliser le rapport matériau/PC de 20 (100/5) pour des raisons de coût élevé du PC.

iii. Optimisation du temps de contact

Afin d'optimiser le temps de contact entre la SBA-15 et le PC de Fukuzumi, 4 études ont été réalisées en fixant la masse de SBA-15 (1000 mg), la masse de PC (50 mg) et le pH = 8 mais en changeant le temps de contact (4, 16, 24 et 48 h). Après contact, une centrifugation suivie d'une filtration ont été réalisées. Le pourcentage de PC de Fukuzumi lié au matériau SBA-15 est déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG).

Tableau 6: Pourcentages ATG obtenus après différents temps d'interaction

| Temps d'interaction (h) | % _{ATG} Acr ⁺ -Mes |
|-------------------------|--|
| 4 | 0 |
| 16 | 1 |
| 24 | 1 |
| 48 | 1 |

Ces résultats (**Tableau 6**) montrent qu'à large échelle (1000 mg de SBA-15 au lieu de 100 mg) le pourcentage maximal de PC lié est égal à 1 (après 16 h). Après 24 et 48 h ce pourcentage ne change pas. Ainsi le temps de contact utilisé dans les prochaines préparations de PC hétérogènes est fixé à 16 h.

Les résultats des caractérisations réalisées sur la SBA-15 lié à l'Acr⁺-Mes (SBA-15-Acr⁺-Mes) tels que la diffraction de rayons X et l'adsorption-désorption de N₂ sont présentés dans la **figure 76**.

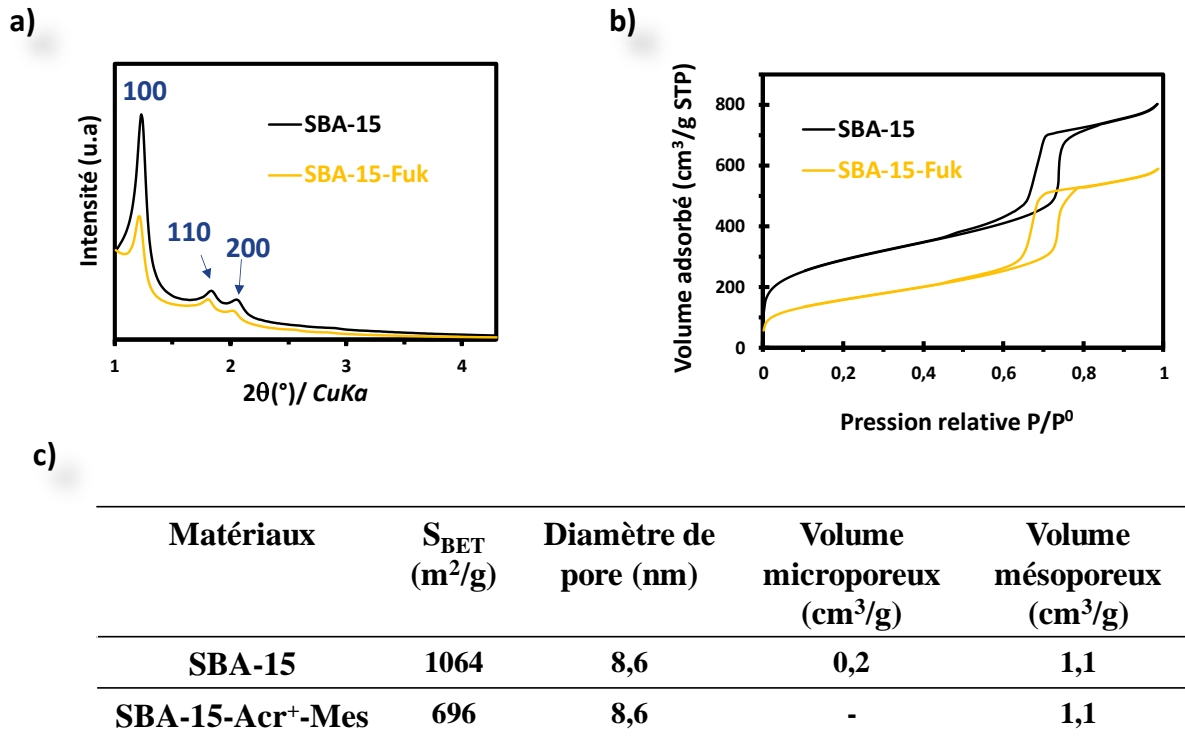
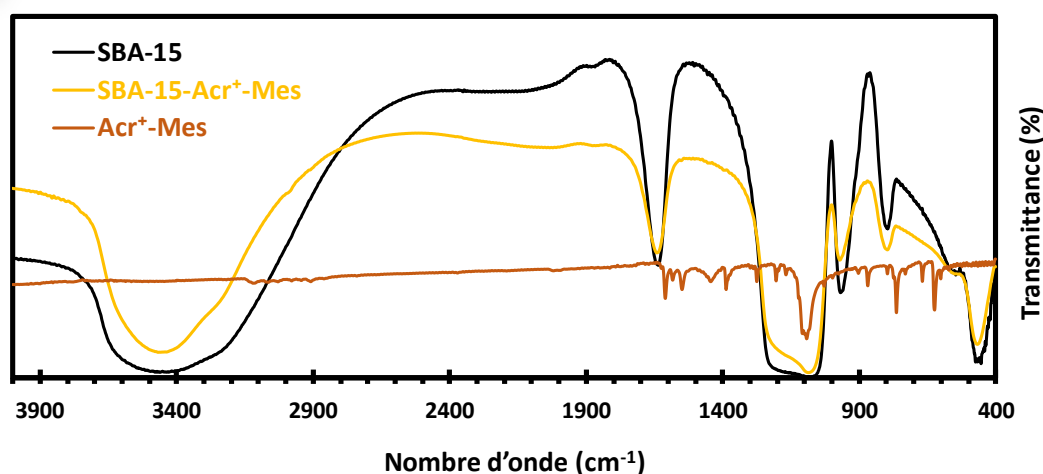


Figure 76: a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et c) propriétés texturales du matériau SBA-15 et du photocatalyseur SBA-15-Acr⁺-Mes

Ainsi, les résultats donnés par la diffraction de rayons X (**Figure 76-a**), montrent que la SBA-15 lié au PC de Fukuzumi présente toujours une mésostructure 2D hexagonale. Le diffractogramme correspondant présente trois pics de diffractions à bas angle ($2\theta < 8^\circ$) indexables comme suit : (100), (110), (200). Cette indexation montre une bonne organisation de la structure de la SBA-15-Acr⁺-Mes. De plus, l'isotherme obtenue par physisorption d'azote (**Figure 76-b**) de la SBA-15-Acr⁺-Mes est similaire à celle de la SBA-15 (type I+IV) avec une hystérèse de type H1 correspondante à une géométrie de pores cylindrique. Après interaction électrostatique, la surface spécifique de la SBA-15 diminue (1064 → 696 m^2/g) et le volume microporeux s'annule. Alors que le diamètre de pores et le volume mésoporeux ne changent pas (8,6 nm et 1,1 cm^3/g respectivement).

Les spectres IRTF ainsi que les résultats d'analyse thermogravimétrique et UV-Visible de la SBA-15 et le SBA615-Acr⁺-Mes lié à la SBA-15 sont présentés dans la **figure 77**.

a)



b)

| Photocatalyseur (PC) | % _{UV-visible} Acr ⁺ -Mes | % _{ATG} Acr ⁺ -Mes |
|-------------------------|--|---|
| SBA-15-Fuk | 2 | 1,1 |

Figure 77: a) Spectres IFTR et b) résultats d'analyse thermogravimétrique et UV-Visible du matériau SBA-15, de l'Acr⁺-Mes libre et du photocatalyseur SBA-15-Acr⁺-Mes

La spectroscopie infrarouge (**Figure 77-a**) ne montre pas de bandes caractéristiques du catalyseur de Fukuzumi dans le photocatalyseur hétérogène SBA-15-Acr⁺-Mes. Ce résultat est expliqué par les faibles pourcentages d'Acr⁺-Mes lié obtenus par spectroscopie UV-Visible et analyse thermogravimétrique. De même, ce pourcentage (1%) n'est pas suffisant pour faire diminuer le diamètre moyen des pores de la SBA-15, ce qui explique son invariance après fixation de l'Acr⁺-Mes (Figure 70-c).

D'autres PC hétérogènes tels que la SBA-16- Acr⁺-Mes, la SBA-15+TMB-Acr⁺-Mes, la MCF-Acr⁺-Mes et la SBA-15-TMS- Acr⁺-Mes ont été synthétisés en suivant la même stratégie d'immobilisation avec les mêmes conditions optimisées : pH = 8, rapport massique matériau/PC = 100/5 et un temps de contact de 16 h.

Les caractéristiques texturales des photocatalyseurs hétérogènes ainsi que la quantité (m. %) de l'acridinium de Fukuzumi obtenus sont reportés dans le **Tableau 7**:

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Tableau 7 : caractéristiques texturales des PC hétérogènes SBA-15- Acr⁺-Mes, SBA-16- Acr⁺-Mes, SBA-15+TMB-Acr⁺-Mes, MCF- Acr⁺-Mes et SBA-15-TMS- Acr⁺-Mes

| Photocatalyseur | Mésostructure | S _{BET} (m ² /g) | Diamètre de pore (nm) | Volume Mésoporeux (cm ³ /g) | m. % Acr ⁺ -Mes lié |
|-------------------------------|--------------------------|---|--------------------------|--|-----------------------------------|
| SBA-15- Acr ⁺ -Mes | hexagonale 2D | 696 | 8,6 | 1,1 | 1,1 |
| MCF- Acr ⁺ -Mes | Mousse mésocellulaire | 843 | 20,5 | 1,8 | 1,2 |
| SBA-16- Acr ⁺ -Mes | corps cubique centré | 622 | 4,1 | 0,5 | 1 |

Les caractérisations réalisées pour ces photocatalyseurs hétérogènes sont détaillées dans la partie expérimentale. Les trois photocatalyseurs (SBA-15-Acr⁺-Mes, MCF-Acr⁺-Mes et SBA-16-Acr⁺-Mes) présentent le même pourcentage en Acr⁺-Mes (≈ 1 %).

Les photocatalyseurs hétérogènes décrits dans ce chapitre ont été testé en utilisant différentes réactions modèles.

Chapitre II : Conception de photocatalyseurs hétérogènes

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Chapitre III :
Evaluation de l'activité
photocatalytique des catalyseurs EY
greffé sur silice

I. Réaction d'aza-Henry

Afin de tester l'activité photocatalytique des catalyseurs hétérogènes synthétisés (à base de l'éosine Y), la réaction d'aza-Henry a été étudiée comme une réaction modèle.

Cette réaction est une transformation organique, qui vise à générer une liaison covalente C-C sous l'effet de la lumière visible. Ainsi, sous des conditions oxydantes, les nitroalcanes réagissent avec les amines aromatiques tertiaires via des ions iminium.

D. P. Hari et B. König ont présenté en 2011 [104], la capacité de l'éosine Y à remplacer le complexe de ruthénium tris(bipyridine) dans la réaction d'aza-Henry. Ainsi, plusieurs dérivés de N-aryltétrahydroisoquinoléine ont été photocatalysés par l'éosine Y en présence de nitroalcanes sous lumière verte. Des rendements de l'ordre de 80 et 90 % ont été obtenus.

De plus, cette réaction a été testée en catalyse hétérogène dans une précédente étude menée par notre équipe mais en utilisant le Rose Bengale [40]. Etant donné que l'éosine Y (EY) présente certaines propriétés physico-chimiques proches de ceux du rose de Bengale (RB) (structure chimique, absorbance maximale, phénomène de croisement intersystème rapide...), nous avons décidé d'étudier la photocatalyse de cette réaction par l'EY.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés sur la réaction de couplage croisée de déshydrogénation, qui aura lieu entre la 2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine (III-1) et le nitrométhane (**Figure 78**).

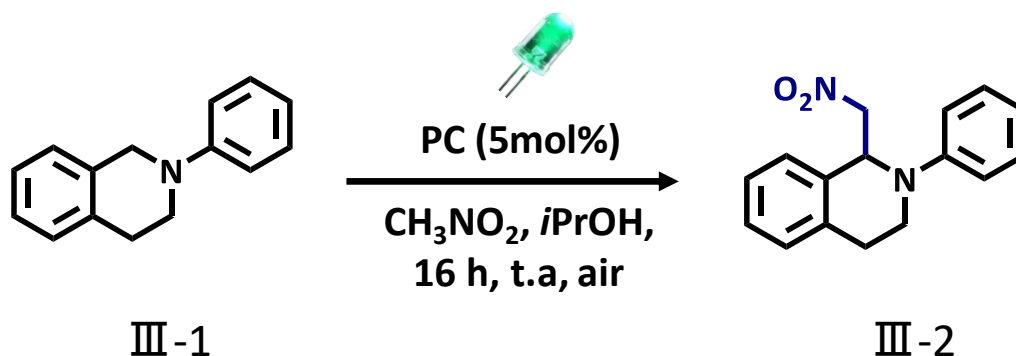


Figure 78: Schéma de la réaction d'aza-Henry entre la 2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine (III-1) et le nitrométhane photocatalysée

[104] D. P. Hari, B. König, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3852-3855.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Les conditions de synthèse de cette réaction ont été optimisées dans une étude antérieure réalisée par notre équipe [105]. Ainsi, l'utilisation de l'isopropanol comme solvant, la quantité d'équivalent de nitrométhane à ajouter (10 équiv molaire) et le temps de la réaction (16 h) se sont révélées les conditions optimales pour 5 mol% de PC par rapport au réactif initial 2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine (III-1). Le mécanisme proposé pour cette réaction est présenté dans la **figure 79**.

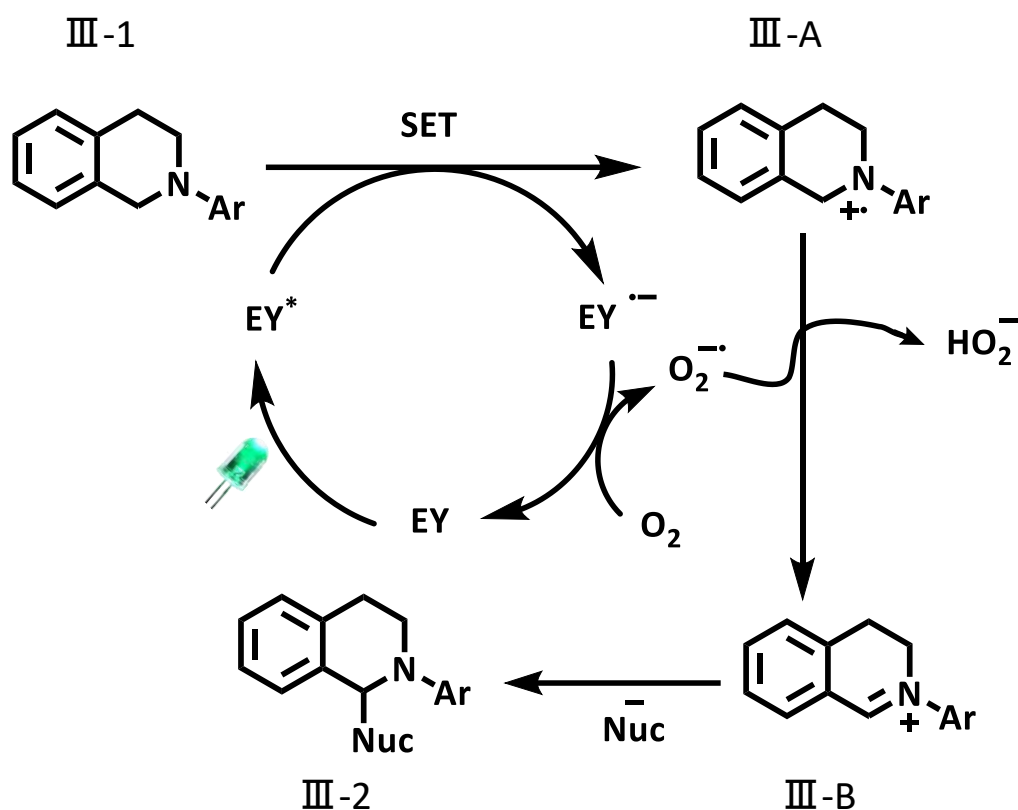


Figure 79: Mécanisme proposé pour la réaction d'Aza-Henry

Sous irradiation, l'éosine Y passe dans son état excité (EY^{*}). Un transfert monoélectronique (SET = Single Electron Transfer) du produit de départ (III-1) vers l'éosine excité (EY^{*}) donne lieu à l'intermédiaire (III-A) et l'EY^{•-}. Ensuite, Le dioxygène de l'air subit une réduction en présence de ce dernier (EY^{•-}) pour reformer l'état fondamentale de l'éosine Y (EY) et donner le radical anion (O^{•-}). Une abstraction d'hydrogène au niveau de III-A sera à l'origine de l'obtention de l'ion iminium (III-B). Ensuite, un attaque nucléophile (Nuc⁻) sur (III-B) donne le produit désiré (III-2).

[105] a) J. Awassa, Stage de Master 2, LIMA et IS2M b) N. Mahmoud, J. Awassa, J. Toufaily, B. Lebeau, T. J. Daou, M. Cormier, J.-P. Goddard, *Molecules*, **2023**, 28, 549.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Tout d'abord, nous avons étudié la photocatalyse de cette réaction par le catalyseur homogène EY libre.

Le rendement RMN obtenu en produit III-2 par le PC homogène était égal à 96 % (**Tableau 8-entrée 1**). Ce qui confirme la possibilité de photocatalyser cette réaction par l'éosine Y.

Tableau 8 : Résultats photocatalytiques de la réaction d'Aza-Henry



| Entrée | PC | Écart par rapport aux conditions standards | Rendement (%) ¹ |
|--------|-----------------|--|----------------------------|
| 1 | EY libre | - | 96 |
| 2 | SBA-15-APTÉS-EY | - | 94 |
| 3 | SBA-15 | - | 0 |
| 4 | SBA-15-APTÉS | - | 0 |
| 5 | SBA-15-APTÉS-EY | Sans irradiation | 0 |
| 6 | SBA-15-APTÉS-EY | PC (1 mol%) | 92 |
| 7 | SBA-15-APTÉS-EY | PC (0,5 mol%) | 77 |
| 8 | SBA-15-APTÉS-RB | - | 86 |

¹Rendement ¹H RMN déterminé avec un étalon interne, le 1,3,5-triméthoxybenzène.

Ensuite, afin de tester la catalyse hétérogène, le photocatalyseur à base de la SBA-15 et de l'EY (SBA-15-APTÉS-EY) a été utilisé.

Un rendement de 94 %, similaire au rendement donné par l'EY libre, a été obtenu avec le SBA-15-APTÉS-EY (**Tableau 8-entrée 2**). Pour s'assurer que l'activité catalytique du PC SBA-15-APTÉS-EY provenait de l'ensemble du système hybride, des réactions de contrôle en présence de SBA-15 et SBA-15-APTÉS sans PC ont été réalisées (**Tableau 8-entrées 3 et 4**) et aucune

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

activité n'a été observée. De plus, l'engagement de la SBA-15-APTES-EY dans la réaction sans irradiation (**Tableau 8-entrée 5**) n'a donné aucune transformation du produit de départ (III-1). Ces résultats montrent que le photocatalyseur hétérogène (SBA-15-APTES-EY) possède des performances catalytiques similaires au photocatalyseur homogène (EY libre) dans cette réaction. Ceci montre que l'hétérogénéisation de l'EY n'a pas altéré son activité photocatalytique (mêmes rendements RMN obtenus en catalyse homogène et hétérogène).

Pour mieux évaluer l'efficacité du photocatalyseur hybride (SBA-15-APTES-EY), la réaction d'aza-Henry a été testée en présence d'une quantité réduite en photocatalyseur (**Tableau 8-entrées 6 et 7**). Ainsi, avec 1 mol% de PC, une conservation du rendement (92 %) en produit III-2 a été remarquée. Par contre, en diminuant la charge du photocatalyseur jusqu'à 0,5 mol%, une légère diminution du rendement (77 %) a eu lieu.

L'utilisation du rose Bengal hétérogène (SBA-15-APTES-RB) dans les mêmes conditions utilisés pour cette réaction permet l'obtention d'un rendement de 86 % (**Tableau 8-entrée 8**), légèrement plus faible que celui obtenu par SBA-15-APTES-EY (94 %). Ces résultats montrent que l'éosine Y hétérogène présente des performances supérieures dans la catalyse de la réaction d'aza-Henry. Ensuite, la recyclabilité du photocatalyseur hétérogène a été testée dans les mêmes conditions optimales citées ci-dessus, en utilisant 5 mol % du SBA-15-APTES-EY (pour des raisons pratiques expérimentales de manipulation : 1 mol % de PC \approx 12 mg du solide hybride, ce qui risque d'en perdre pendant les cycles de recyclage). Après chaque réaction, le PC hétérogène a été récupéré par une simple centrifugation et séché sous vide pour être réutiliser dans un nouveau cycle.

La **figure 80** montre une bonne capacité de recyclage du photocatalyseur hétérogène (SBA-15-APTES-EY) jusqu'à 12 cycles photocatalytiques sans aucune perte d'activité (un rendement moyen de \approx 94 % pour chaque cycle). Cela a clairement démontré la stabilité du PC hétérogène synthétisé. Il a été actif pour 12 cycles photocatalytique consécutifs sans aucune perte.

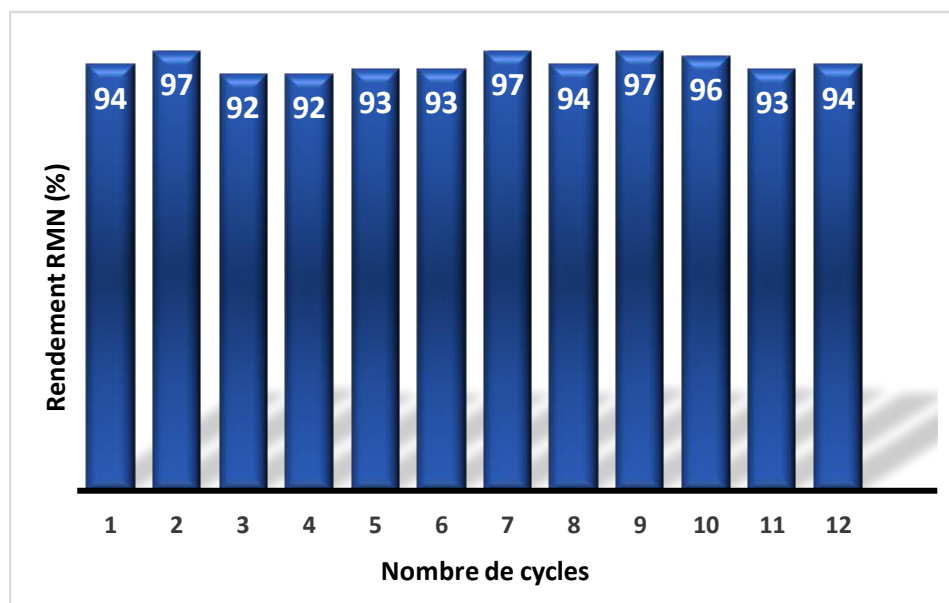


Figure 80: Rendements RMN de la transformation de la 2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine (III-1) en 1-(nitrométhyl)-2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline (III-2) en utilisant le photocatalyseur hétérogène hybride recyclé dans les conditions optimales présentées

Ainsi, d'excellentes performances du photocatalyseur hétérogène SBA-15-APTES-EY ont été observées. Ce système hybride est apparu robuste pour plusieurs cycles sans altération de son activité photocatalytique au contraire du système hybride de rose Bengal (SBA-15-APTES-RB) qui a montré une diminution de son activité catalytique après le huitième cycle (1^{ère} cycle : 96 % → 8^{ème} cycle : 82 % → 11^{ème} cycle : 49 %) [40].

II. Impact du matériau-support sur la sélectivité

Après avoir tester l'activité catalytique et la recyclabilité du photocatalyseur hétérogène synthétisé à base de la SBA-15 et de l'EY, nous avons décidé d'évaluer l'influence du matériau-support sur la photocatalyse et plus spécifiquement sur la sélectivité des transformations organiques photocatalysés.

En effet, dans un milieu confiné, les paramètres thermodynamiques (ex : entropie) et cinétiques d'une réaction donnée peuvent changer et parfois peuvent être améliorés du fait de la stabilisation des intermédiaires par des interactions non covalentes ou par des restrictions spatiales engendrés dans les pores des matériaux supports utilisés [106]. Par suite, la photocatalyse et le transfert d'électrons peuvent être impactés dans les pores des matériaux. Ainsi, les parties suivantes portent sur l'étude de l'impact de l'environnement confiné (impact du matériau-support) sur la photocatalyse.

II.1 Impacte du support sur la régiosélectivité

En 2012, Lei Zhoua et son équipe ont développé une nouvelle voie de synthèse des phénantrènes en utilisant un photocatalyseur organique sans métal : l'éosine Y [107]. Leur méthode de synthèse a consisté à une benzannulation [4+2] entre les sels de biaryldiazonium et les alcynes, catalysé par l'EY sous lumière visible pour donner divers phénanthrènes 9-substitués et 9,10-disubstitués.

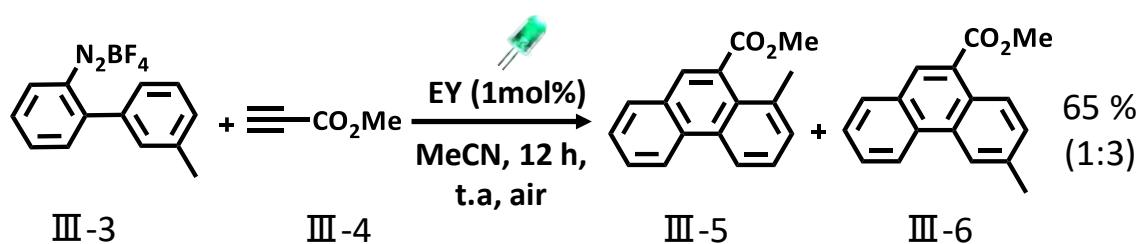


Figure 81: schéma de la réaction de benzannulation entre le sel de biphényldiazonium méthylé (III-3) et le méthylpropiolate (III-4) photocatalysée par EY

Nous rapportons ici (**Figure 81**), la réaction de benzannulation (cyclisation intermoléculaire) entre le sel de biphényldiazonium méthylé (III-3) et le méthylpropiolate (III-4). Cette réaction a donné naissance aux deux régioisomères de phénanthrène III-5 et III-6 avec un rendement isolé de 65 % et un rapport (1:3) prédominant pour le produit le moins encombré III-6.

Le mécanisme proposé pour cette réaction est présenté dans la **figure 82**.

[106] V. Mouarrawis, R. Plessius, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *Front. Chem.*, **2018**, 6, 623.

[107] T. Xiao, X. Dong, Y. Tang, L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 354, 3195-3199.

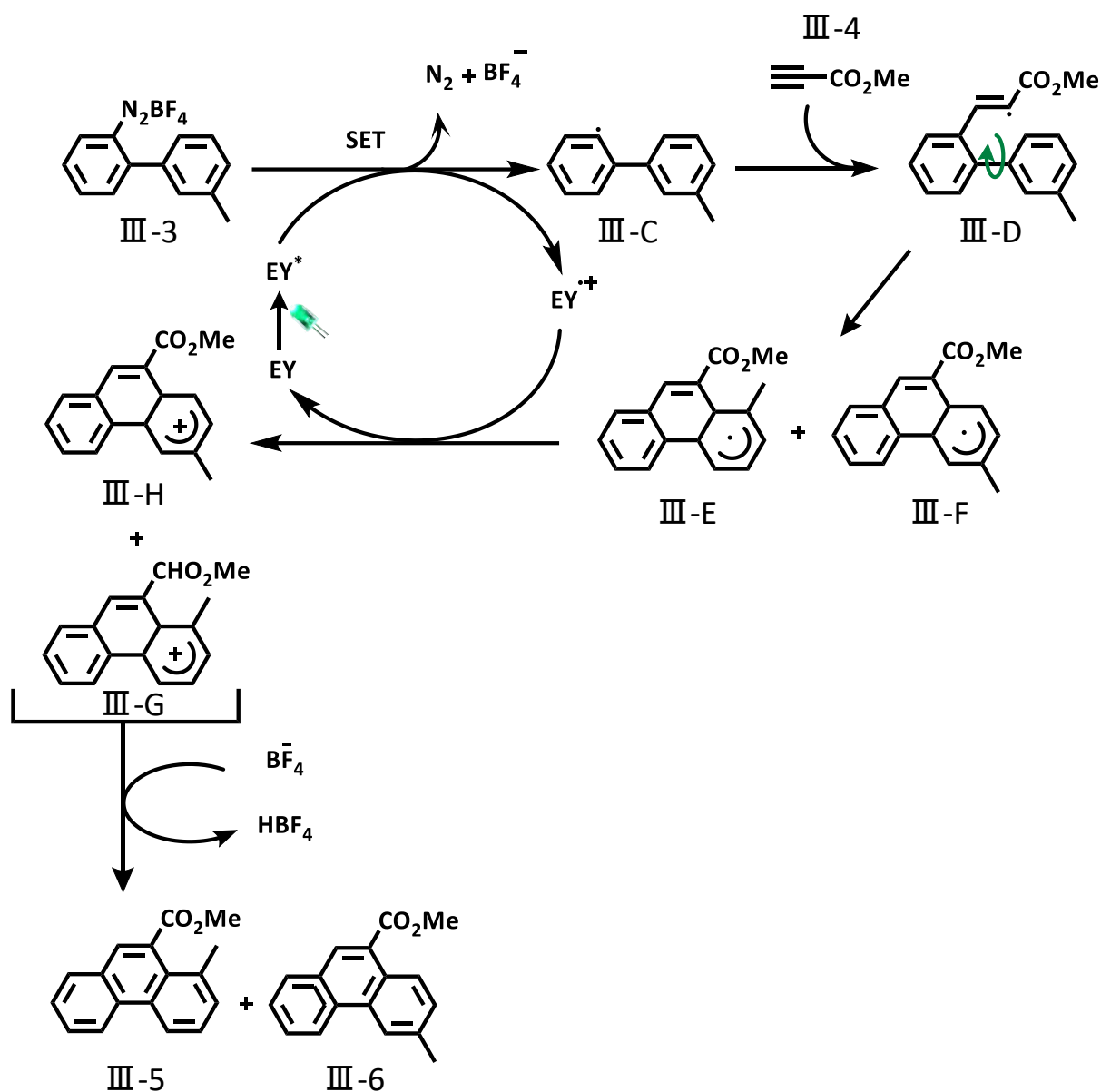


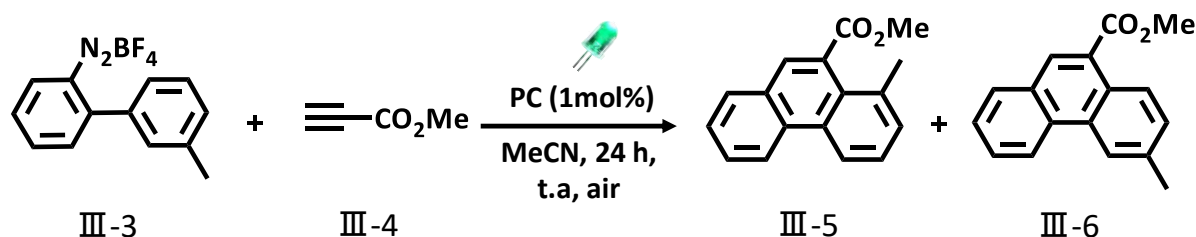
Figure 82: Mécanisme proposé pour la réaction de formation de deux régioisomères de phénanthrène III-5 et III-6

Ainsi, un transfert monoélectronique entre l'éosine Y excité (EY^{*}) et le sel de biphenyldiazonium (III-3) donne le radical cation d'éosine Y (EY^{•+}) et le radical biaryle (III-C). L'addition de ce dernier (III-C) sur le méthylacrylate (III-4) génère le radical vinyle (III-D) qui subit une cyclisation radicalaire intramoléculaire pour donner le radical cyclique soit le (III-E) ou le (III-F). Ensuite, une oxydation des deux radicaux cycliques par l'EY^{•+} régénère le photocatalyseur et forme les intermédiaires cationiques (III-H) et (III-G). Enfin, une déprotonation des intermédiaires cationiques permet la réaromatation et l'obtention de deux régioisomères de phénanthrène (III-5) et (III-6).

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Tout d'abord, nous avons testé la photocatalyse de cette réaction par l'EY libre. On a trouvé que la réaction se termine après 24 h. C'est pourquoi nous avons comparé pour chaque type de photocatalyse (homogène, hétérogène) le rapport des isomères après 1 jour de réaction. Dans notre cas, l'éosine Y libre a donné un rendement isolé en produits phénanthrène de 56 % avec un rapport de 1 :1,2 en faveur du produit le moins encombré III-6 (**Tableau 9-entrée 1**). L'étude de cette réaction par photocatalyse hétérogène a donné des résultats comparables à ceux obtenus par la catalyse homogène (EY libre). Par exemple, l'EY greffé sur la SBA-15 a permis l'obtention d'un rendement isolé de 44 % en produits III-5 et III-6 (**Tableau 9-entrée-2**). Ce rendement n'est pas très loin de celui obtenu par l'EY libre en tenant compte des 5 % d'erreur de la RMN liquide. De plus, un rapport d'isomères similaire à la catalyse homogène est obtenu (1 :1,3). D'autres photocatalyseurs hétérogènes tels que la SBA-15+TMB-APTES-EY et la SBA-16-APTES-EY (**Tableau 9-entrée 3 et 4**), ont été testés afin de vérifier si l'effet du matériau-support existe dans cette réaction et s'il peut influencer le rendement ou le rapport des deux isomères générés.

Tableau 9 : Photocatalyse de la réaction de cyclisation intermoléculaire



| Entrée | Photocatalyseurs | Rendement isolé (%) | Rapport isomères |
|--------|---------------------|---------------------|------------------|
| 1 | EY libre | 56 | 1:1,2 |
| 2 | SBA-15-APTES-EY | 44 | 1:1,3 |
| 3 | SBA-15+TMB-APTES-EY | 50 | 1:1,2 |
| 4 | SBA-16-APTES-EY | 46 | 1:1,2 |

Les résultats obtenus montrent des rendements et des rapports d'isomères similaires à ceux obtenus par catalyse homogène. Ceci montre que les matériaux utilisés n'ont pas influencé la régiosélectivité de cette réaction.

Par suite, cette réaction modèle ne permettant pas d'étudier l'effet du matériau-support sur la sélectivité des transformations organiques. Nous avons cherché une autre réaction modèle impliquant d'autres types d'intermédiaire de tailles et natures différentes.

II.2 Impact du support sur la diastéréosélectivité

II.2.1 Cyclisation de type aza-Henry

Le groupe de Wen-Jing Xiao a décrit une synthèse verte des composés hétérocycliques via la photocatalyse sous lumière visible [108]. Ils ont montré une cyclisation intramoléculaire par photocatalyse oxydante pour générer des hydroisoquinolines.

Ainsi, ils ont réalisé la réaction de cyclisation de 1-[2-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)phenyl]ethan-1-one (III-7), en présence du complexe d'Ir(III). Cette réaction a été réalisée dans le méthanol à température ambiante et a permis l'obtention des produits diastéréoisomériques 1-[2-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)phenyl]ethan-1-ol III-8 et III-9 selon le même mécanisme que la réaction aza-Henry discutée avant mais avec l'addition intramoléculaire de l'alcool (**Figure 83**).

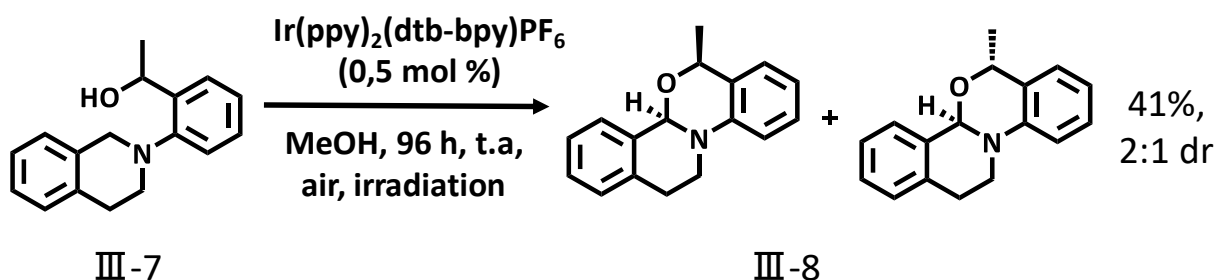


Figure 83: Schéma de la réaction de cyclisation intramoléculaire du 1-[2-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)phényl]éthan-1-one (III-7) photocatalysée par l'Ir(ppy)₂(dtbbpy)PF₆

Par cette réaction, 41 % de rendement isolé en produits III-8 sont obtenus après 4 jours avec un rapport de diastéréoisomère de 2 :1.

Le mécanisme de formation de ces produits (**Figure 84**) a été décrit comme suit ; sous l'effet de la lumière visible, le complexe d'irridium (III) va oxyder le produit de départ III-7 pour former par transfert monoélectronique (SET = Single Electron Transfer) le cation iminium. En présence de l'oxygène de l'air, le photocatalyseur à base de métal de transition revient à son état fondamental et redox initial (Ir III). Une perte d'hydrogène permet un réarrangement de la structure suivie d'une cyclisation intramoléculaire afin d'obtenir les produits diastéréoisomériques.

[108] J. Xuan, Z.-J. Feng, S.-W. Duan, W.-J. Xiao, *RCS. Adv.*, **2012**, 2, 4065-4068.

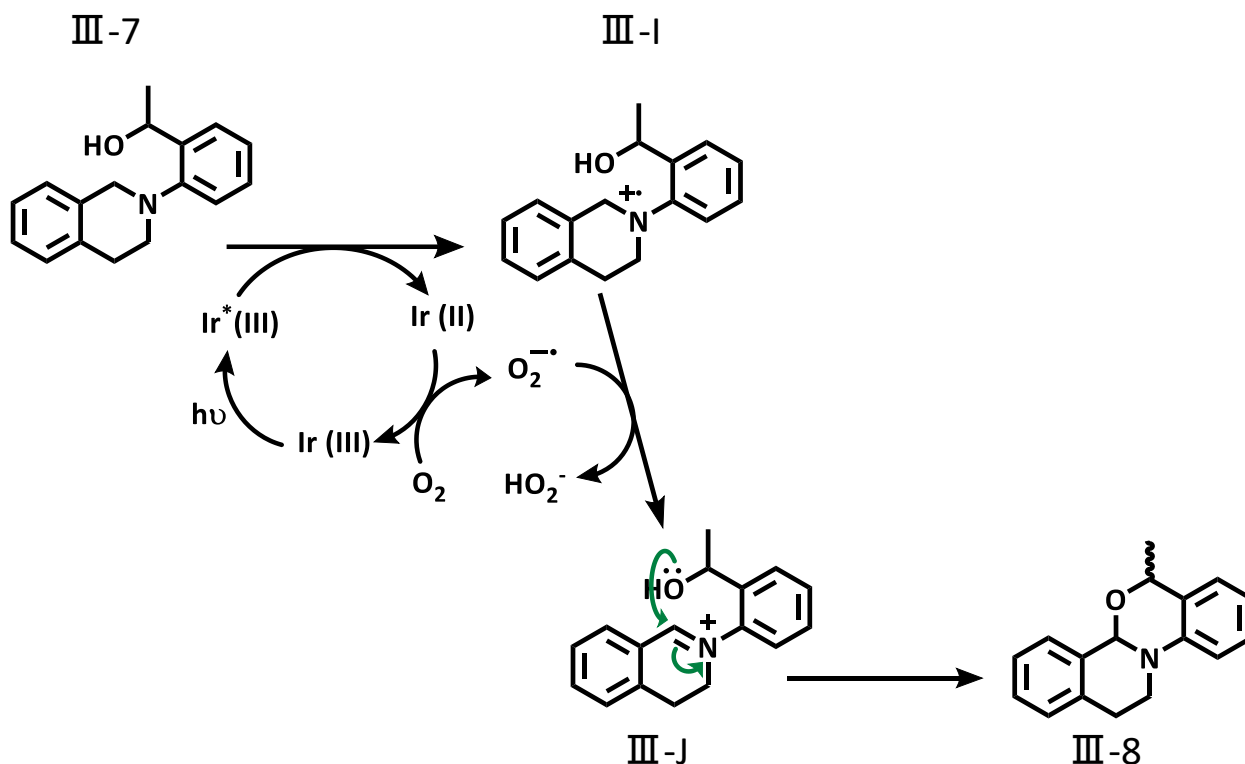


Figure 84: Mécanisme oxydatif de la réaction de cyclisation intramoléculaire

Etant donné les bons résultats obtenus par l'éosine Y dans la réaction d'Aza-Henry qui met en jeu la transformation du tétrahydroisoquinoline (III-1) ayant une structure proche du produit de départ (III-7) et comme l'EY excitée peut jouer le rôle d'un oxydant avec son potentiel de réduction ($E^0(\text{EY}^*/\text{EY}^{\cdot-}) = 0,83 \text{ V}$ [16]) qui est proche de celui du complexe d'Ir(III) ($E^0(\text{IrIII}^*/\text{IrII}) = 0,92 \text{ V}$ [109]), nous avons tenté de réaliser la photocatalyse de cette réaction par ce colorant (EY).

Tout d'abord, nous avons commencé nos études en utilisant l'EY libre, afin de vérifier la faisabilité de cette réaction par un autre type de photocatalyseur que l'Ir(ppy)₂(dtb-bpy)PF₆.

Pour des raisons pratiques nous avons travaillé avec 5 mol % d'EY, plus facile à peser précisément sur cette échelle (0,5 mol% difficile en termes de travaux pratiques).

Ainsi, nous avons trouvé qu'un temps de 5 h était suffisant pour que toute la quantité du produit de départ utilisé lors de la réaction se transforme. Par suite, en utilisant l'EY libre, la vitesse de la réaction est accélérée. Cependant, le produit final obtenu était un produit inattendu non décrit

[109] T. U. Connell, C. L. Fraser, M. L. Czyz, Z. M. Smith, D. J. Hayne, E. H. Doeven, J. Aguiaro, D. J. D. Wilson, J. L. Adcock, A. D. Scully, D. E. Gomez, N. W. Barnett, A. Polyzos, P. S. Francis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, 141, 17646–17658.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

dans la publication de Wen-Jing Xiao. Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'un intermédiaire de réaction car même après 96 h il était toujours le seul produit de la réaction.

Afin de définir et de vérifier la structure du produit donné par l'EY libre, différentes caractérisations, telles que la spectroscopie à résonance magnétique en phase liquide (RMN ^1H et ^{13}C), la spectroscopie infrarouge du produit solide obtenu, la spectrométrie de masse ont été réalisées. Les résultats de ces caractérisations sont notés dans le chapitre 5 (partie expérimentale).

Le produit ainsi formé (III-9) est le plus probablement celui qui est présenté dans la **figure 85**. Cette hypothèse est confirmée par la spectrométrie de masse (masse calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \text{Na}^+$: 290.3054 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$, masse trouvée 290.1146).

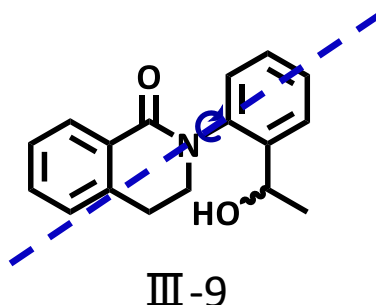


Figure 85: Structure proposée pour le produit obtenu par photocatalyse de l'EY

En raison de la présence d'un axe de chiralité N-C (rotation C-N bloquée par les groupements en α) un carbone asymétrique, des stéréoisomères et notamment 2 diastéréoisomères sont générés. Ainsi, en présence de l'EY libre, cette réaction modèle aboutit à la formation de deux atropoisomères. La catalyse de la réaction de cyclisation intramoléculaire par l'EY peut-être alors écrit comme ci-dessous (**Figure 86**). En raison du stéréocentre non-controlé présent sur le substrat de départ, 4 stéréoisomères peuvent être formés lors de cette réaction.

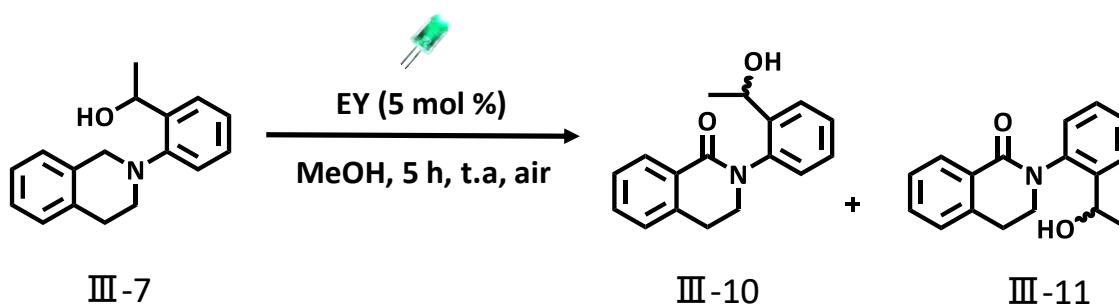


Figure 86: Photocatalyse de la réaction de cyclisation intramoléculaire en présence de l'EY

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Ensuite, afin de pouvoir comprendre le mécanisme de la réaction, une étude cinétique de la réaction est réalisée. Nous avons trouvé, qu'après 1 h de réaction les produits décrits dans la littérature de cyclisation (III-8) étaient présents. Il semble donc que les produits (III-10 et III-11) peuvent être obtenus par une oxydation des produits de cyclisation (III-8).

Par conséquent, nous avons proposé le mécanisme suivant pour cette réaction modèle (**Figure 87**).

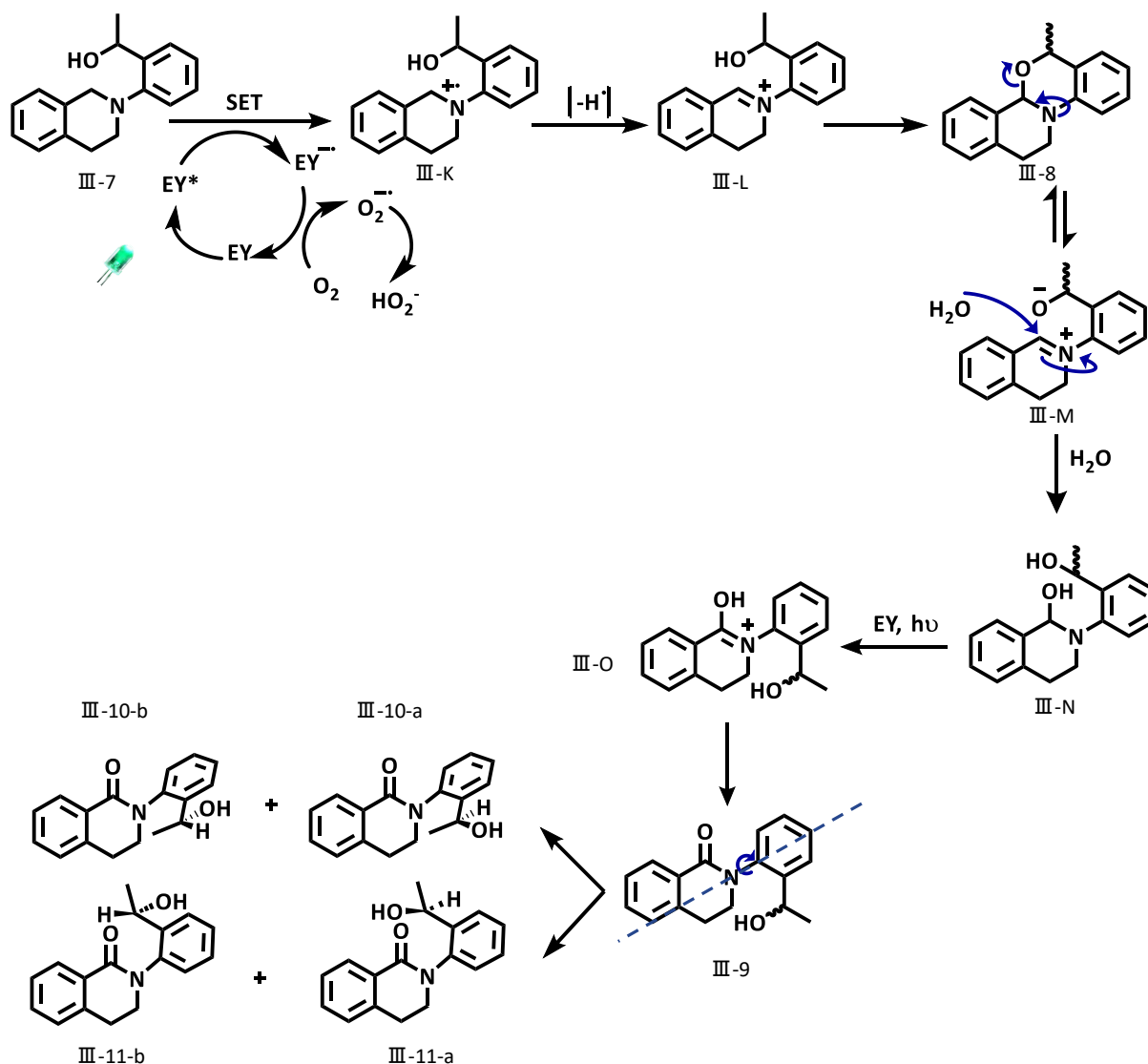


Figure 87: Mécanisme proposé pour la réaction de cyclisation intramoléculaire photocatalysée par l'EY

La synthèse des produits de cyclisation (III-8) obéit au même mécanisme décrit dans la littérature. Un transfert monoélectronique de III-7 vers l'EY* conduit à la formation du radical anion (EY^{-•}) et de radical cation (III-K) qui perd un hydrogène pour former l'ion iminium (III-L). La cyclisation de ce dernier (III-L) génère les deux diastéréoisomères (III-8). Une

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

suroxydation de ces deux produits par l'EY* en présence de l'eau contribue à la formation du produit (III-9) qui possède un axe de chiralité N-C générant un axe de rotation et un carbone asymétrique. Par suite, deux stéréoisomères de rotation sont générés (III-10 et III-11) et pour chaque type de rotamère deux diastéréoisomères sont possibles. D'où 4 stéréoisomères peuvent être formés pour le produit de départ.

Ainsi, cette réaction modèle a été utilisée pour étudier l'effet de matériau-support sur la sélectivité de la réaction.

Dans ce but, la réaction a été catalysée par plusieurs type de photocatalyseurs hétérogènes. Leurs résultats ont été comparés aux résultats donnés par catalyse homogène (EY libre).

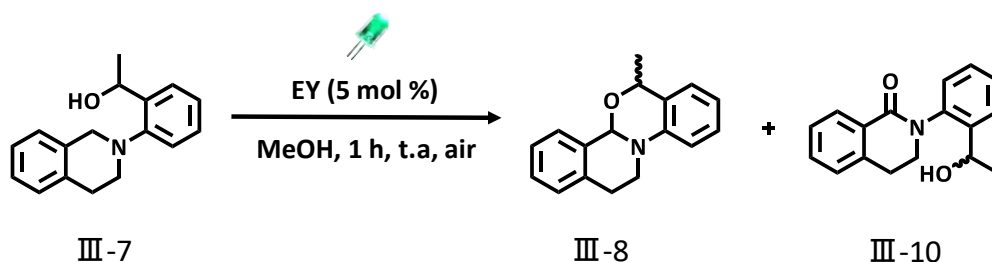
En utilisant les photocatalyseurs hétérogènes, nous avons remarqué que la réaction était plus lente. Ainsi, au bout de 5 heures la réaction n'était pas totale et conduisait à la formation d'un mélange de produits. Comme la cinétique de la réaction n'était pas la même entre catalyse homogène et catalyse hétérogène, la comparaison de la sélectivité de la réaction donnée par ces deux types de catalyse s'est révélée difficile. C'est pourquoi, nous avons étudié les produits de la réaction à différentes durées.

Les résultats obtenus après 1 h de catalyse sont présentés dans le **Tableau 10**.

Comme mentionné, la réaction par catalyse hétérogène était plus lente, ainsi, la conversion après 1 h par catalyse hétérogène était inférieure à celle par catalyse homogène (**Tableau 10-entrée 2, 4, 5**). De plus, le rapport entre les deux produits III-8 et III-10 (dr : rapport diastéréoisomérique) était légèrement différent de celui obtenu par catalyse homogène, de sorte que la catalyse hétérogène a donné des proportions plus élevées en produit de cyclisation III-8. Ces différences s'expliquent par le fait que le produit suroxydé (III-10) provient du produit III-8.

Le résultat avec le catalyseur MCF-APTES-EY (**Tableau 10-entrée 4**) était similaire à l'EY libre, à cause des larges cavités que possède la MCF et qui lui confère un milieu large non confiné. Ainsi, après une heure, nous avons pu constater que la réaction par catalyse hétérogène était retardée. Nous avons supposé ici, que l'influence sur la cinétique peut être causée par un effet de matériau-support. Pour confirmer notre hypothèse et afin de chercher un effet de matériau sur la sélectivité (dr), nous avons continué l'étude pour une durée de réaction de 5 h correspondant au temps de réaction de l'EY libre (5 h).

Tableau 10 : Photocatalyse de la réaction de cyclisation intramolécule après 1 h

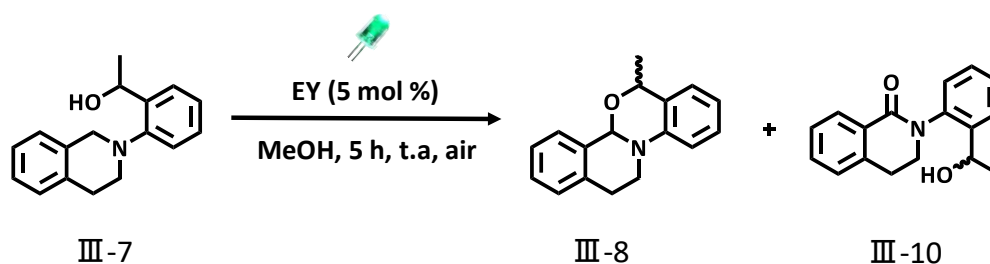


| Entrée | Photocatalyseurs | Conversion (%) | Rapport III-8: III-10 | dr III-8 | dr III-10 |
|--------|----------------------------------|----------------|-----------------------|----------|-----------|
| 1 | EY libre | 38 | 1:1 | 1,3:1 | > 1:99 |
| 2 | SBA-15-APTES-EY | 18 | 4,6:1 | 1:1,4 | > 1:99 |
| 3 | MCF-APTES-EY | 37 | 1,6:1 | 1:1,2 | > 1:99 |
| 4 | SBA-16-APTES-EY | 15 | 1,04:1 | 1:1 | > 1:99 |
| 5 | SBA-15-CH ₃ -APTES-EY | 17 | 1:0 | 1:1 | > 1:99 |

Nous avons trouvé qu'après 5 h, seule l'EY libre a pu catalyser la réaction jusqu'à une conversion totale pour le produit III-10 avec un dr de 1 :2,6 (**Tableau 11-entrée 1**). Le résultat donné par le PC hétérogène ayant des larges pores (MCF-APTES-EY) était proche de celle de l'EY libre : conversion de 90 % en produit de suroxydation et dr de 1 :3,6 (**Tableau 11-entrée 3**). La différence entre les rapports diastéréoisomériques dans ce cas (MCF-APTES-EY) n'était pas suffisante pour pouvoir parler d'un effet de confinement.

Tous les autres PC hybrides, ont donné des conversions inférieures à 50 %, avec la persistance du produit de cyclisation III-8. Dans ce cas, discuter le rapport diastéréoisomérique des produits III-8 (cis/trans) n'est pas significatif car ces produits ne sont pas présents par catalyse homogène. Ainsi, nous nous sommes intéressés à la comparaison des dr du produit III-10 par rapport à l'EY libre (1 :2,6) ce qui a conduit à des résultats très intéressants.

Tableau 11: Photocatalyse de la réaction de cyclisation intramoléculaire après 5 h



| Entrée | Photocatalyseurs | Conversion (%) | Rapport III-8: III-10 | dr III-8 | dr III-10 |
|--------|----------------------------------|----------------|-----------------------|----------|-----------|
| 1 | EY libre | 100 | > 1:99 | - | 1:2,6 |
| 2 | SBA-15-APTES-EY | 31 | 2,2:1 | 1:1,6 | 1:4 |
| 3 | SBA-15+TMB-APTES-EY | 46 | 0,8:1 | 1:1,1 | 1:2,5 |
| 4 | MCF-APTES-EY | 90 | 1,6:1 | 1:1,2 | 1:3,6 |
| 5 | SBA-16-APTES-EY | 25 | 2,2:1 | 1:1 | 1:1,5 |
| 6 | SBA-15-CH ₃ -APTES-EY | 36 | 1,6:1 | 1:1,1 | 0:1 |

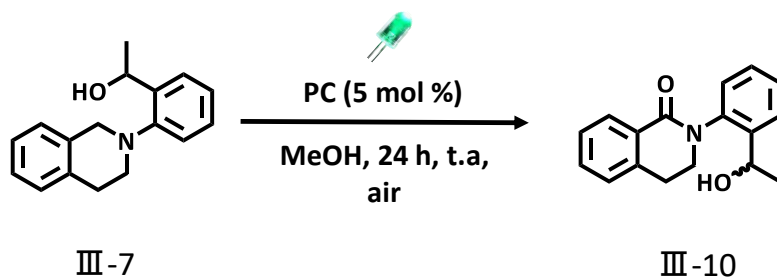
En utilisant le catalyseur SBA-15-APTES-EY (**Tableau 11-entrée 2**) un rapport diastéréoisomérique différent de l'EY libre est obtenu (1 :4). De même, le catalyseur SBA-16-APTES-EY a conduit à un dr de 1 :1,5 (**Tableau 11-entrée 5**). Le résultat donné par le catalyseur SBA-15-CH₃-APTES-EY (matériau silylé), (dr > 1 : 99) était le plus différent de celui obtenu par EY libre. Cependant comme la réaction par catalyse hétérogène n'était pas encore fini à ce stade, il s'est révélé difficile de conclure sur l'effet de matériau. Par la suite, nous avons essayé d'étudier les dr du produit III-10 après la fin de la réaction par catalyse hétérogène soit pour une durée de réaction de 24h.

Le **tableau 12** ci-dessous résume les résultats obtenus.

Une légère différence au niveau des dr (produit III-10) entre catalyse homogène et catalyse hétérogène est notable (**Tableau 12-entrées 2 et 6**), surtout en utilisant le matériau silylé comme support pour l'EY : SBA-15-CH₃-APTES-EY. Ces résultats montrent qu'un faible effet de matériau-support est présent et qui peut être à l'origine de la différence observée entre catalyse homogène et catalyse hétérogène par rapport aux deux diastéréoisomère (dr).

Concernant, les autres photocatalyseurs hétérogènes, un photoblanchiment du solide hybride a été observé à l'issue de la réaction (**Figure 88**). Ce qui explique des conversions partielles avec ces photocatalyseurs (**Tableau 12-entrées 3, 4 et 5**).

Tableau 12 : Photocatalyse de la réaction de cyclisation intramolécule après 24 h



| Entrée | Photocatalyseurs | Conversion (%) | dr III-10 |
|--------|----------------------------------|----------------|-----------|
| 1 | EY libre | 100 | 1:2,6 |
| 2 | SBA-15-APTES-EY | 100 | 1:3,6 |
| 3 | SBA-15+TMB-APTES-EY | 66 | 1:3,3 |
| 4 | MCF-APTES-EY | 90 | 1:3,6 |
| 5 | SBA-16-APTES-EY | 73 | 1:2,9 |
| 6 | SBA-15-CH ₃ -APTES-EY | 100 | 1:4,4 |

Ainsi, la différence de cinétique obtenue entre catalyse homogène et catalyse hétérogène, peut ne pas être causée par un effet de matériau-support, mais par un phénomène de photoblanchiment observé lors de la réaction.

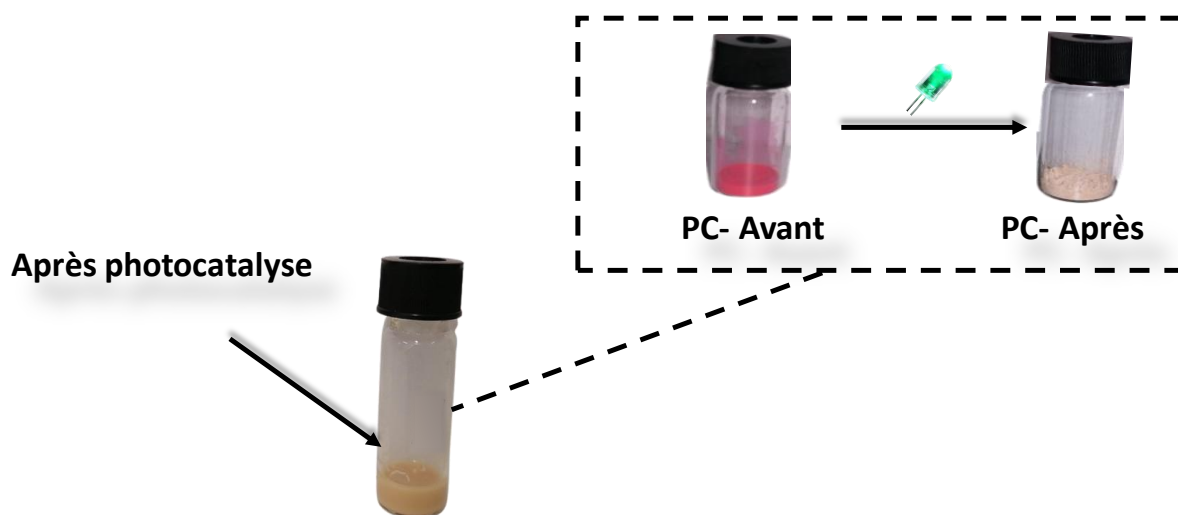


Figure 88: Photoblanchiment du photocatalyseur hétérogène

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Par suite, en utilisant cette réaction modèle, un léger effet de matériau-support sur la sélectivité est remarqué. Un photoblanchiment des photocatalyseurs hétérogènes (SBA-15+TMB-APTES-EY, MCF-APTES-EY et SBA-16-APTES-EY) a été observé.

Cherchant, un effet de matériau-support plus claire et plus significatif, une autre réaction modèle a été exploitée.

II.2.2 Cyclisation radicalaire (type [2+2])

Etant donné que les composés bis(énones) sont sensibles aux conditions de cyclisation et aux influences physiques (environnement confiné) et chimiques (interactions acides). Ces molécules ont été utilisées comme substrat de choix pour des transformations modèles. Ainsi, pour étudier l'effet du matériau sur la stéréosélectivité, la réaction de cyclisation radicalaire de type [2+2] décrit par Tehshik Yoon [110] a été utilisée comme réaction modèle (**Figure 89**).

Le groupe de Tehshik Yoon a étudié la photocatalyse de cette réaction par le complexe de Ru II ($\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$) ou d'Ir III ($\text{Ir}(\text{dtb-bpy})(\text{ppy})(\text{PF}_6)$) dans l'acétonitrile, en présence de l'amine N, N-diisopropyléthylamine (DIPEA) sous différentes conditions réactionnelles. Ils ont trouvé qu'en fonction des conditions réactionnelles, les produits obtenus pouvaient changer. La réaction pouvait aboutir ainsi, à la formation du produit bicyclique (III-13) ou monocyclique (III-15). Cette génération du produit bi- ou monocyclique peut être expliquée et reliée au type d'acide ajouté lors de la réaction. De sorte qu'en présence d'un acide de Lewis, un radical anion est obtenue favorisant la formation du produit bicyclique (III-13). Alors qu'en présence d'un acide de Brønsted, un radical neutre est formé, favorisant la production du composé monocyclique (III-15) (**Figure 89**).

[110] J. Du, L. R. Espelt, I.A. Guzei, T. P. Yoon, *Chem. Sci.*, **2011**, 2, 2115-2119.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

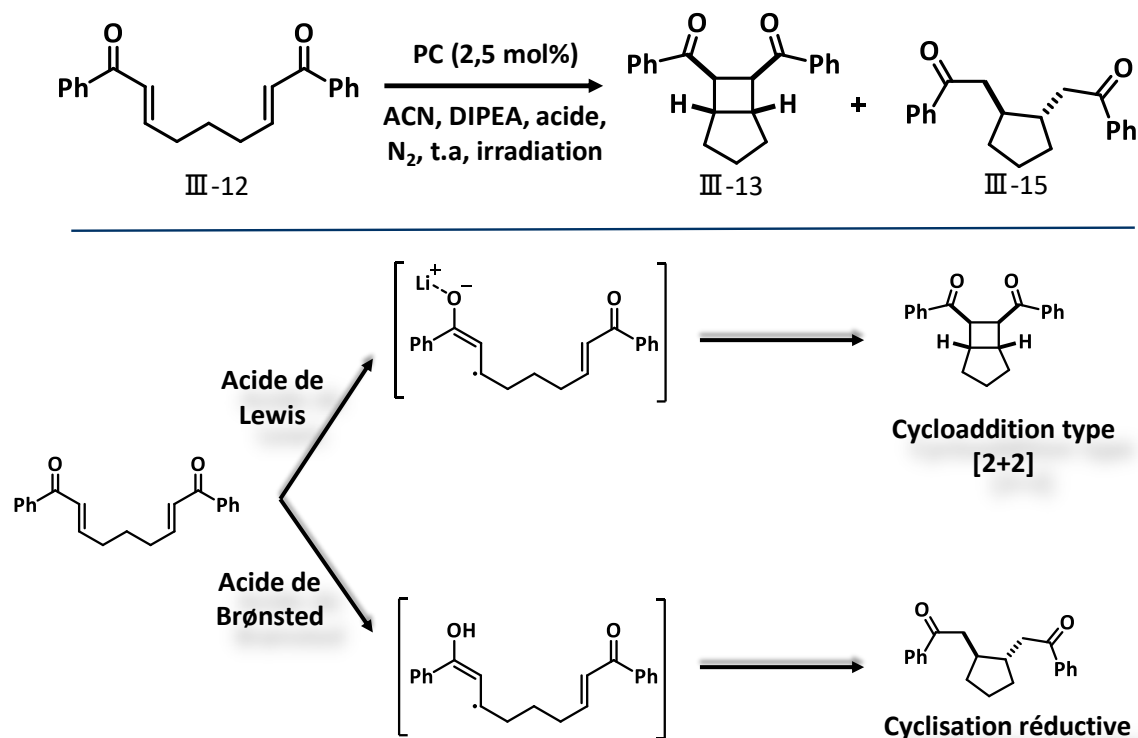


Figure 89: Description de l'obtention de différents produits mono et bicycliques en fonction du type d'acide ajouté

Dans un premier temps, nous avons tester cette réaction modèle en utilisant l'EY libre. Les conditions réactionnelles données dans la littérature pour la réaction de cyclisation type [2+2] photocatalysée par EY libre (type de solvant, ajout de DIPEA, atmosphère de la réaction, engagement de LiBr comme acide de Lewis) ont été suivies, seule la quantité du photocatalyseur ajoutée par rapport à 1 équivalent du produit de départ III-12 a été modifiée.

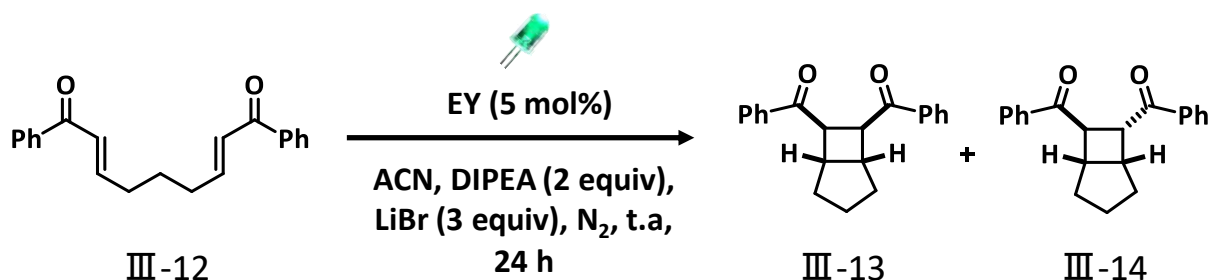


Figure 90: Réaction de cyclisation type [2+2] photocatalysée par EY libre

Ainsi, la réaction a été réalisée dans les conditions suivants : 1 équivalent de III-12, 5 mol% de PC, 2 équivalents de diisopropyléthylamine (DIPEA) qui sert à réduire le PC et 3 équivalents de LiBr comme acide de Lewis.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Nous avons trouvé qu'en présence de l'EY comme photocatalyseur, cette réaction a donné lieu aux produits bicycliques *cis* et *trans* (III-13 et III-14) avec l'absence du produit monocyclique III-15 (**Figure 90**). L'obtention de ces deux produits (III-13 et III-14) a été décrite par Matthias Neumann et Kirsten Zeitler en 2013 [111], comme étant le résultat d'un milieu réactionnel aprotique.

Etant donné que le solvant utilisé peut jouer un rôle dans le déroulement de la réaction, nous avons étudié l'effet de solvant sur cette réaction. Ainsi, trois solvants ont été testés pour réaliser cette réaction (**Figure 91**) : l'acétonitrile (ACN), l'isopropanol (iPrOH) et le dichlorométhane (DCM).

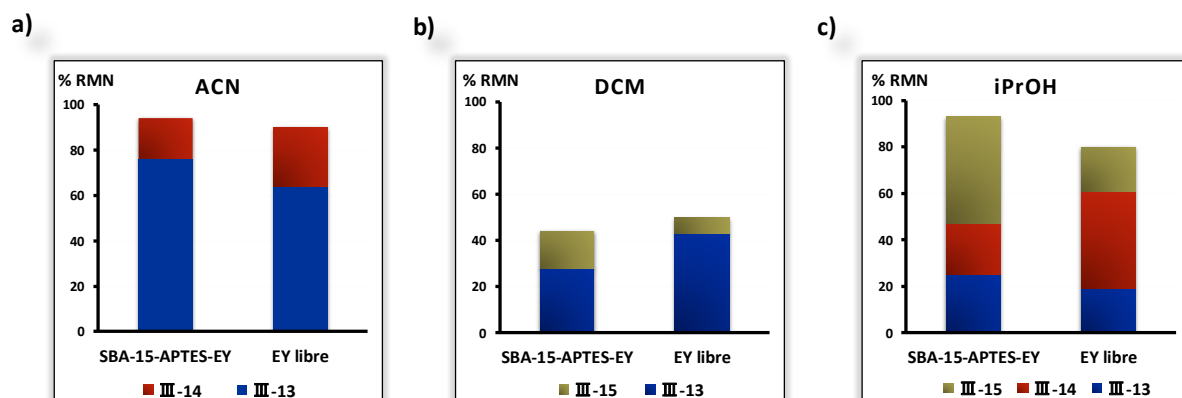
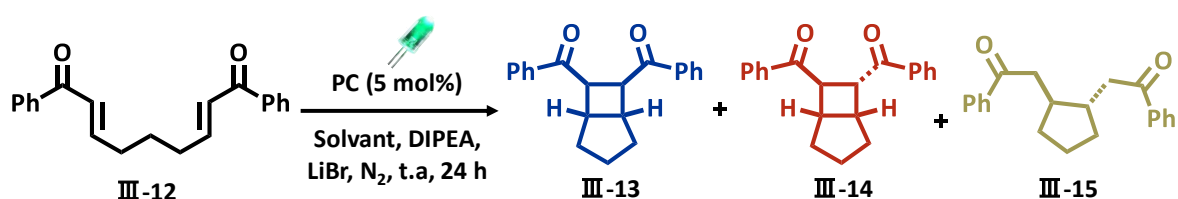


Figure 91: Photocatalyse de la réaction de cyclisation type [2+2] par EY libre et SBA-15-APTES-EY dans différents solvants

Dans cette partie, une étude comparative entre catalyse homogène (EY libre) et catalyse hétérogène (SBA-15-APTES-EY) a été réalisée.

Les conditions opératoires utilisées, ainsi que les résultats photocatalytiques sont présentés dans la **Figure 91**. Les diagrammes tracés dans cette figure, montrent des rendements déterminés par ^1H RMN avec un étalon interne le 1,1-diphényléthylène pour chaque produit formé.

Ainsi, comme déjà mentionné, la catalyse de cette réaction réductrice par l'EY libre dans l'acétonitrile (ACN) a conduit aux produits bicycliques III-13 et III-14 seulement (absence du produit III-15). De même, avec le catalyseur SBA-15-APTES-EY un mélange des deux produits

[111] M. Neumann, K. Zeitler, *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 6950-6955.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

bicycliques est obtenus. Ce résultat paraît logique du fait que l'acétonitrile est aprotique, et donc ne présente pas un H labile favorisant la formation du produit monocyclique III-15. Les rendements chimiques combinés obtenus dans ce solvant étaient très élevés ; 90 % par EY libre et 94 % par SBA-15-APTES-EY. De plus, les sélectivités étaient similaires entre catalyse homogène et catalyse hétérogène, le produit III-13 était majoritaire (64 % : 26 % contre 76 % : 18 %) (**Figure 91-a**).

L'utilisation du dichlorométhane (DCM) a abouti à la formation du produit bicyclique III-13 majoritairement avec des traces du produit III-15 dans les deux cas de photocatalyse homogène et hétérogène.

Ainsi, le rapport des rendements III-13 : III-15 obtenu par EY libre était 43 % : 7 % et 28 % : 16 % par SBA-15-APTES-EY. Il faut noter que le DCM n'était pas le meilleur solvant de la réaction, les rendements totaux obtenus sont beaucoup plus faibles (50 % par EY libre, 44% par SBA-15-APTES-EY) (**Figure 91-b**).

L'isopropanol (*i*PrOH) a permis l'obtention de rendements chimiques plus élevés que le DCM. De plus, le SBA-15-APTES-EY s'est avéré plus efficace que l'EY libre en donnant un rendement plus élevé (92 % > 80 %). La distribution des produits était différente entre catalyse homogène et catalyse hétérogène. En effet, les pourcentages obtenus en produits III-13 : III-14 : III-15 n'étaient pas similaires dans les deux cas (24% : 21% : 46% pour SBA-15-APTES-EY et 19% : 42% : 19% pour EY libre). Ainsi le III-15 était le produit principal par SBA-15-APTES-EY, alors que par EY libre, le produit principal est le III-14 (**Figure 91-c**).

Ainsi, l'utilisation de l'isopropanol protique dans la réaction a permis la formation de produit monocyclique en quantité plus significative que dans le DCM. Le produit de cycloaddition [2+2] (III-13) était toujours présent quel que soit le solvant à cause de l'utilisation du LiBr comme acide de Lewis (**Figure 91**).

Ainsi, en comparant les résultats obtenus par catalyse homogène (EY libre) et catalyse hétérogène (SBA-15-APTES-EY) dans les solvants ACN et DCM, nous avons constaté la présence d'une légère différence. Une différence plus marquée a été trouvée en utilisant l'isopropanol (*i*PrOH) comme solvant.

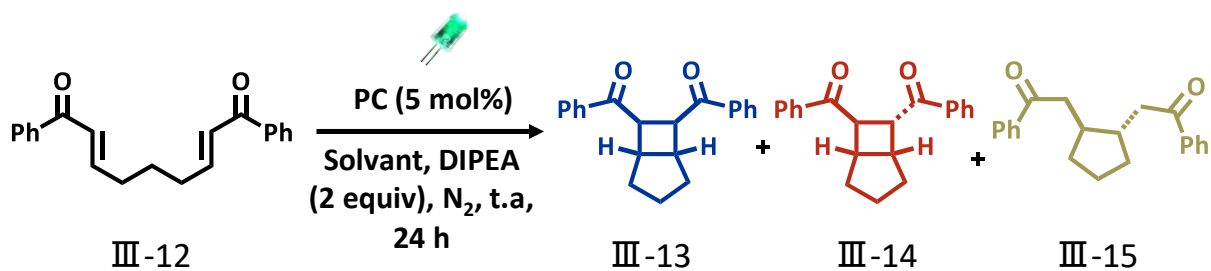
Par conclusion, la polarité et le caractère protique du solvant ont exercé un effet non négligeable, en jouant un rôle dans la distribution des produits. Nous avons également trouvé des variations faibles mais significatives entre le rapport des produits en comparant la catalyse homogène et hétérogène. Cette dernière observation montre que le matériau-support n'est pas innocent dans la réaction.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

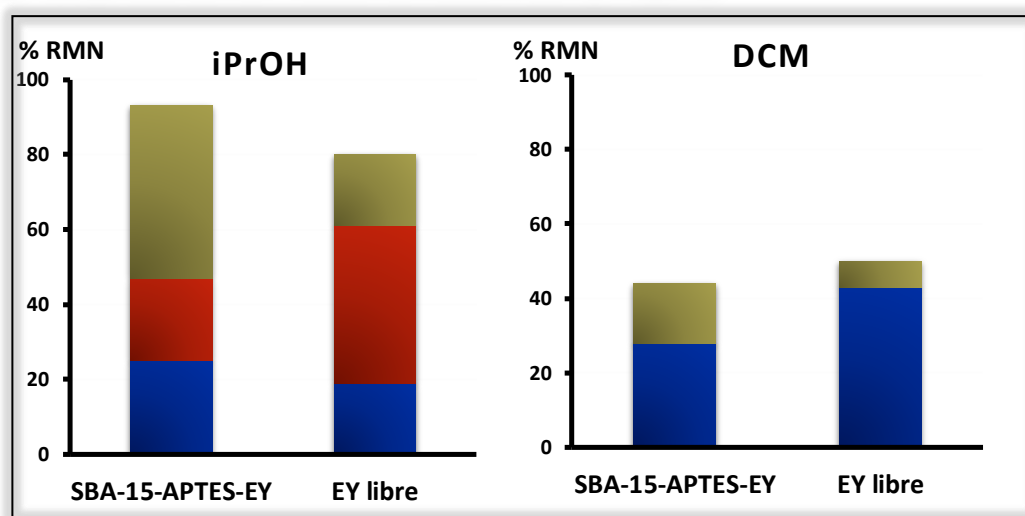
Pour mieux comprendre cette différence, nous nous sommes orientés sur des réactions en présence ou absence de l'acide de Lewis (LiBr).

Tout d'abord, en présence de LiBr (**Figure 92-a**), dans l'isopropanol et le dichlorométhane, l'EY libre a donné les produits bicycliques (III-13 et III-14) majoritairement avec des faibles quantités en produit monocyclique (III-15). La catalyse hétérogène avec SBA-15-APTES-EY a donné le même résultat, mais avec des quantités plus élevées en produit III-15. Cette différence obtenue peut être due à un effet de confinement dans les pores de la SBA-15, stabilisant légèrement la formation du produit monocyclique III-15. D'autre part, en absence de l'acide de Lewis (LiBr) (**Figure 92-b**), nous avons trouvé que les rendements des réactions étaient contrastés. La réaction dans l'*i*PrOH en absence de l'acide de Lewis a donné des rendements moins importants qu'en présence de LiBr. Par contre, le SBA-15-APTES-EY était toujours plus efficace que l'EY libre en permettant d'obtenir un rendement de 60 % contre 42 %. La distribution des produits était également différente, de sorte que par SBA-15-APTES-EY un mélange des produits III-13, III-14 et III-15 a été obtenu (8 %, 21 % et 30 % respectivement), alors que par l'EY libre seul le produit III-15 était présent (42 %). Dans le DCM, les rendements chimiques obtenus étaient plus importants qu'en présence de l'acide de Lewis. Des rendements proches sont obtenus par catalyse hétérogène et homogène (62 % et 74 % respectivement). Dans les deux cas, les produits III-13 et III-15 étaient présents avec une légère différence au niveau de la répartition (10 % : 52 % par SBA-15-APTES-EY contre 5 % : 62 % par EY libre). Par conséquent, dans l'isopropanol et le DCM en absence de LiBr, une légère différence a été observée entre catalyse homogène et catalyse hétérogène. Cette différence était plus significative dans le cas de l'*i*PrOH.

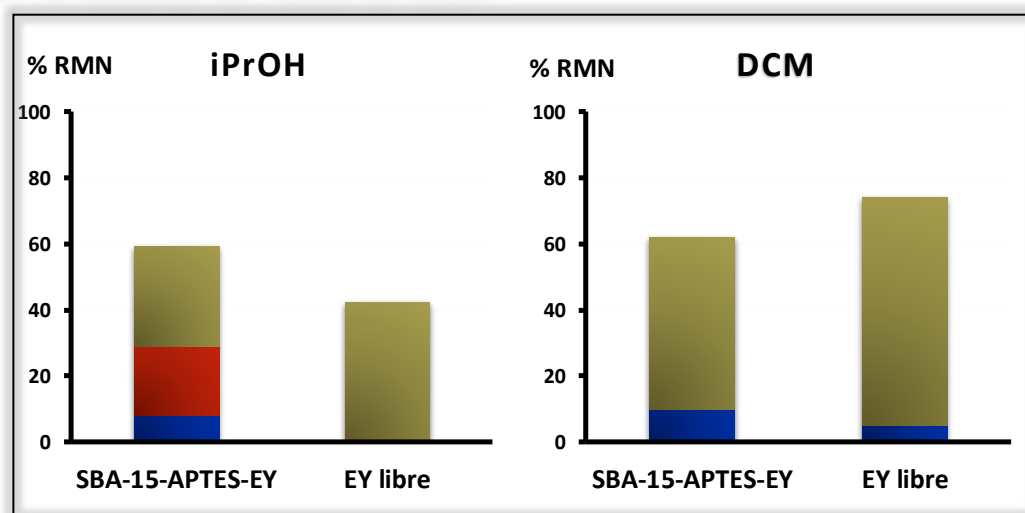
Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice



a) En présence de l'acide de Lewis LiBr (3 equiv)



b) En absence de l'acide de Lewis



Avec : ■ III-15 ■ III-14 ■ III-13

Figure 92: Photocatalyse de la réaction de cyclisation type [2+2] par EY libre et SBA-15-APTES-EY en présence ou absence de LiBr dans l'iPrOH et le DCM

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Afin de s'assurer de l'absence d'acidité dans le matériau utilisé et vérifier par suite nos hypothèses de la présence d'un effet de confinement du matériau-support, un test d'acidité a été réalisé par thermodésorption de pyridine suivie par spectroscopie IR à l'université de Poitiers. Ce test consiste à adsorber une molécule sonde basique, la pyridine, sur le matériau qui réagit avec un acide de Brønsted pour former un ion pyridinium PyH^+ détecté par l'apparition d'une bande à 1545 cm^{-1} . D'autre part, la réaction de la pyridine avec un acide de Lewis forme un complexe PyL détecté par l'apparition d'une bande à 1455 cm^{-1} . Dans le cas du photocatalyseur hybride SBA-15-APTES-EY, aucune bande caractéristique d'une acidité n'a été détectée. Par conséquent, les variations observées au niveau de la répartition des produits lors de la transformation du bis(énone) (III-12) sont dues à un effet de matériau (SBA-15).

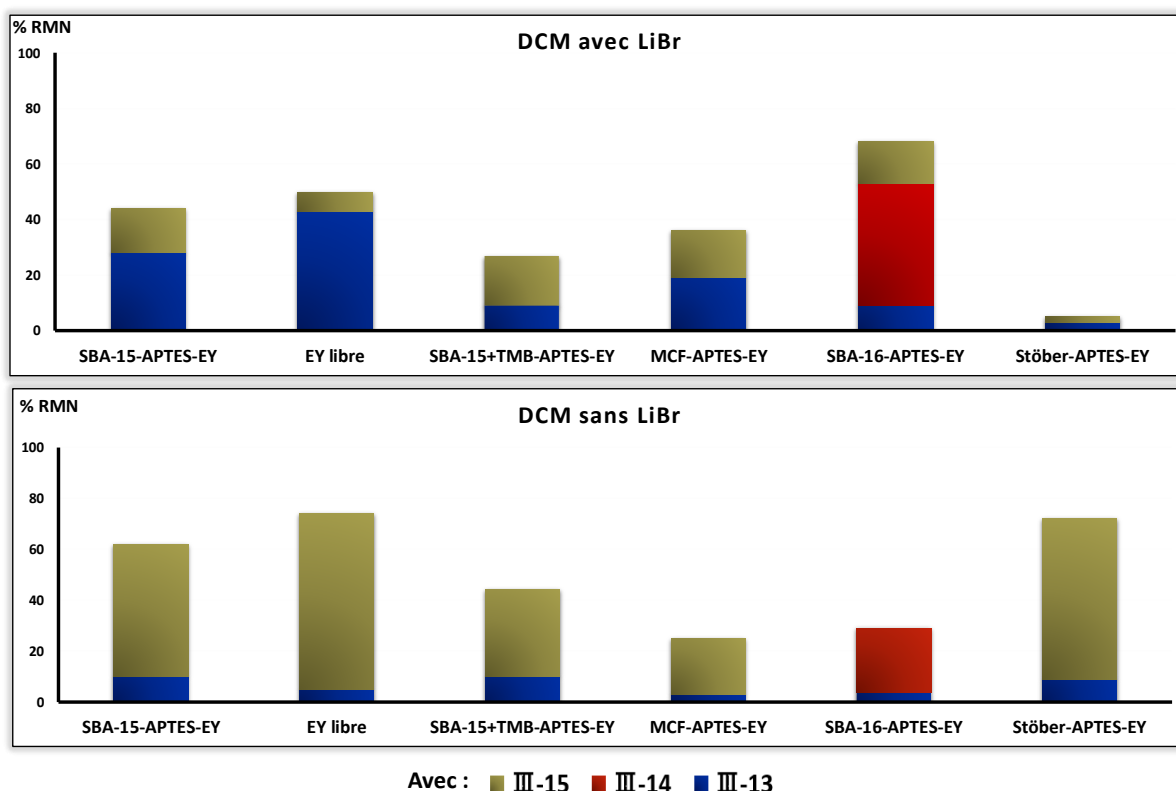
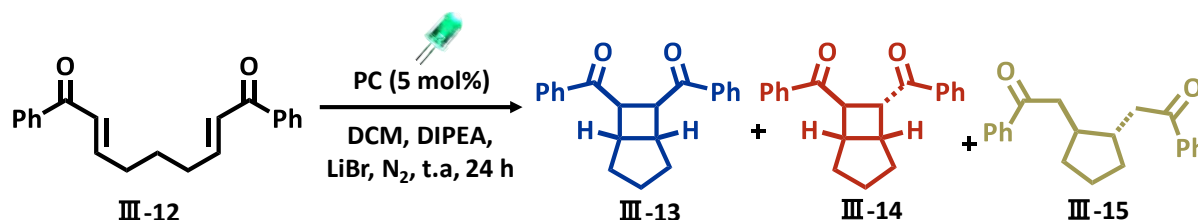


Figure 93: Comparaison entre les résultats photocatalytiques obtenus par différents types de photocatalyseurs à base d'EY

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

Cherchant un effet de matériau plus claire et plus significatif, d'autres photocatalyseurs hétérogènes (SBA-15+TMB-APTES-EY, MCF-APTES-EY et SBA-16-APTES-EY) ont été utilisés (**Figure 93**). La silice de Stöber non poreuse greffée EY (Stöber-APTES-EY) a été utilisée comme référence.

Les différences texturales et structurales entre chaque type de photocatalyseurs sont présentes dans le **tableau 5-Chapitre II**.

Afin de simplifier nos études, le DCM, solvant qui a donné un mélange de seulement deux produits, a été utilisé dans les parties suivantes.

Ainsi, en présence de l'acide de Lewis LiBr, le MCF-APTES-EY a permis une sélectivité similaire au SBA-15-APTES-EY et EY libre (un rapport III-15 : III-13 = 17 % : 19 %). Le SBA-15+TMB-APTES-EY qui a des larges pores compris entre ceux du SBA-15-APTES-EY et du MCF-APTES-EY a permis l'obtention d'une sélectivité légèrement différente (III-15 : III-13 = 18 % : 9 %) de celle du SBA-15-APTES-EY et EY libre. Ce résultat était significatif : produit III-15 majoritaire dans un milieu réactionnel contenant un acide de Lewis (favorisant l'obtention du produit III-13 majoritairement). Cependant, en présence de ce PC (SBA-15+TMB-APTES-EY) la réaction était peu efficace avec un rendement total de 27 %. Le catalyseur Stöber-APTES-EY n'a pas permis un bon déroulement de la réaction avec un rendement chimique de 5 %.

Tous les PC utilisés, homogène (EY libre) ou hétérogène (SBA-15-APTES-EY, SBA-15+TMB-APTES-EY, MCF-APTES-EY) ont donné un mélange des deux produits III-13 et III-15. De façon surprenante, seul le catalyseur SBA-16-APTES-EY ayant une mésostructure cubique avec des pores cages a permis l'obtention d'un mélange des trois produits avec une sélectivité différente (rapport III-13 : III-14 : III-15 = 15 % : 44 % : 9 %). De plus, ce catalyseur a donné le rendement chimique (68 %) le plus élevé.

D'autre part, en absence de LiBr, la réaction a donné des sélectivités de même tendance en utilisant l'EY libre, le SBA-15-APTES-EY, le SBA-15+TMB-APTES-EY, le MCF-APTES-EY et le Stöber-APTES-EY non poreux. Tous ces photocatalyseurs, ont donné le produit III-15 majoritairement avec de faibles quantités en produit bicyclique III-13. La réaction n'était pas aussi efficace en utilisant les catalyseurs à base de la SBA-15+TMB et de la MCF (rendements : 44 % et 25 %, respectivement) qu'en utilisant ceux à base de la SBA-15 et de la silice de Stöber (rendement : 62 % et 72 %, respectivement). Le photocatalyseur SBA-16-APTES-EY s'est révélé donner le résultat le plus marquant : présence du produit III-14 qui n'était pas présent

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

avec les autres catalyseurs, ainsi qu'une sélectivité inversée : prédominance du composé III-14 (rapport III-13 : III-14 : III-15 de 4% : 22 % : 0%).

Les résultats obtenus (en présence ou absence de LiBr) montrent un effet du matériau SBA-16 important et significatif. Par contre, dans ce cas (SBA-16, pores cages bouchés) on ne peut pas parler d'un effet de confinement dans les pores de la SBA-16 mais plutôt un effet de restriction spatial engendré au niveau des fenêtres (les pores de type cage et interconnectés entre eux par des fenêtres).

Dans le but de confirmer cette hypothèse (effet de restriction spatiale externe) deux tests ont été réalisés.

Le premier était un test d'acidité du matériau (thermodésorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge), afin d'exclure l'hypothèse d'avoir un effet d'acidité dans la SBA-16. Ainsi, aucune acidité n'a été détectée pour ce matériau.

Le deuxième test a consisté à vérifier l'isomérisation du produit cis bicyclique III-13 en *trans* bicyclique III-14 en présence de la SBA-16. L'objectif de ce test était de vérifier si l'apparition du produit *trans* bicyclique en utilisant le SBA-16-APTES-EY ne soit pas un problème de stabilité du produit III-13.

Pour ce test le produit III-14 a été mis dans les mêmes conditions réactionnelles utilisées en présence de LiBr : 1 équivalent de III-14 avec 5 mol% de SBA-16-APTES-EY, 2 équivalents de DIPEA et 3 équivalents de LiBr dans le DCM sous N₂ ont été irradié pour 24 h avec une LED verte (**Figure 94**).

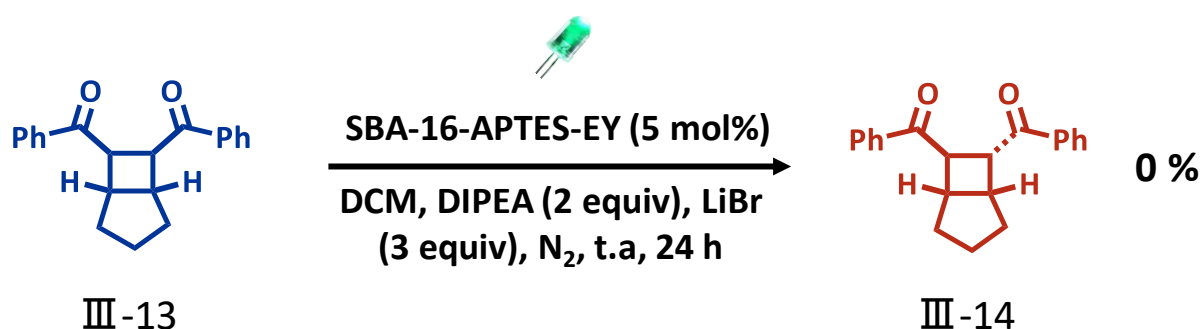


Figure 94: Test de stabilité du produit cis bicyclique III-13

Aucune trace d'isomérisation n'a été observée, ce qui montre une photostabilité du produit III-13. Par conséquent, la sélectivité détectée lors de l'utilisation du SBA-16-APTES-EY ne peut pas être attribuée qu'à la partie inorganique de ce catalyseur. Après fonctionnalisation du

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

matériau SBA-16, la porosité a été bloquée, ainsi la réaction a dû se produire en surface externe et à l'entrée des pores.

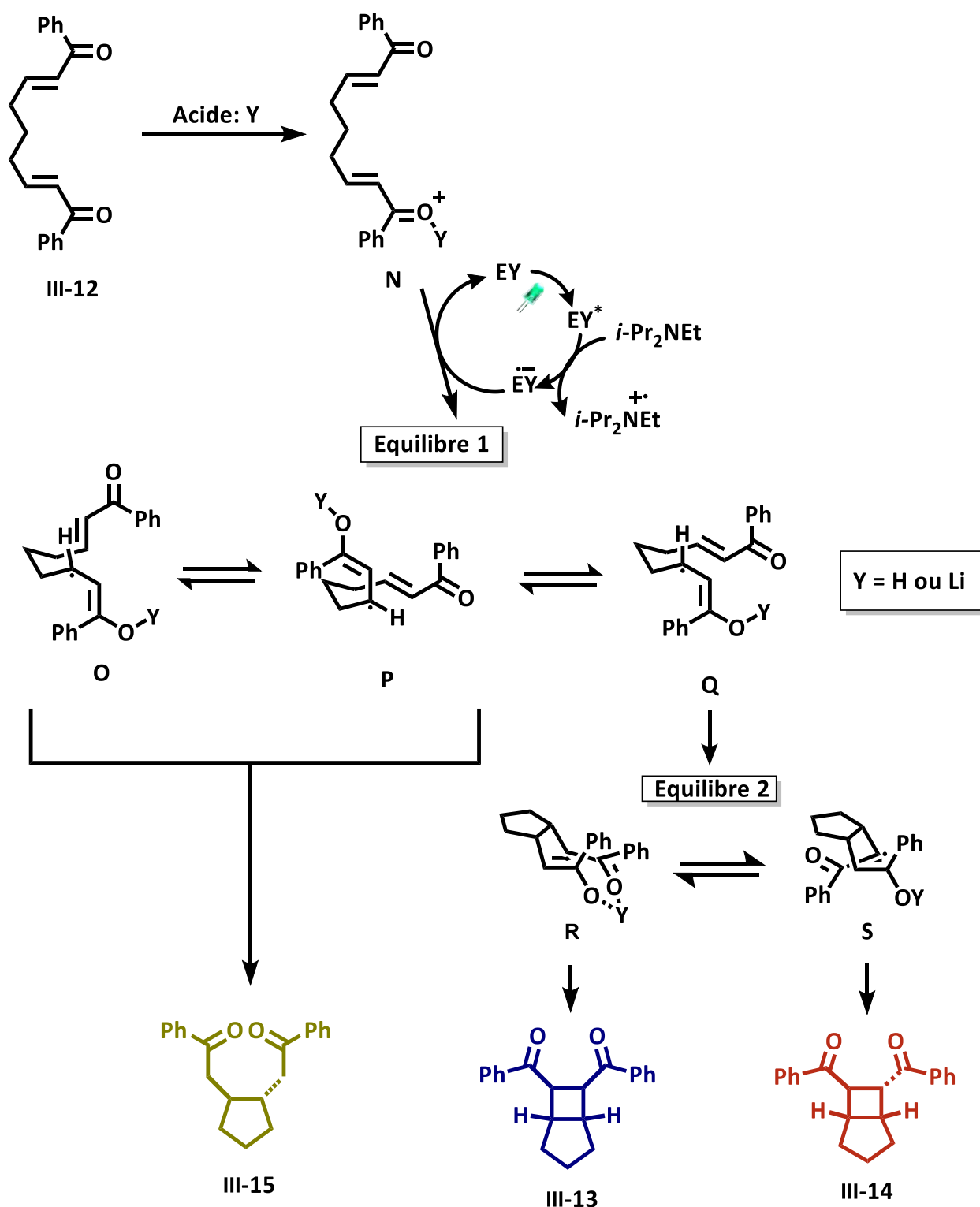


Figure 95: Les chemins mécanistiques proposés pour la réaction de cyclisation type [2+2] photocatalysée par l'éosine Y selon le type d'acide engagé

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

En effet, le groupe de Tehshik Yoon ainsi que Matthias Neumann et Kirsten Zeitler ont suggéré un mécanisme net réducteur pour cette réaction. En fonction du type d'acide la réaction peut aboutir à la formation des produits bicycliques ou monocycliques.

D'après nos études, nous avons trouvé que le produit monocyclique a pu se former dans un milieu aprotique en faible quantité. Également, les produits bicycliques ont été observés dans un milieu dépourvu d'acide de Lewis. C'est pourquoi nous avons proposé le mécanisme suivant pour la photoréduction du composé bis(énone) III-12 (**Figure 95**).

Après activation de la bis (énone) III-12 par un acide de Lewis ou de Brønsted, le produit N est obtenu. Un transfert monoélectronique du DIPEA (*i*-PrNEt) vers l'éosine excité (EY^*) génère les espèces $EY^{\bullet-}$ et $i\text{-PrNEt}^{\bullet+}$. Le radical anion $EY^{\bullet-}$ réduit le produit N aboutit à la formation équilibrée des trois conformères (O, P et Q) (**Figure 95-équilibre 1**). Les conformères O et P sont à l'origine de la formation du produit monocyclique III-15 (les deux branches 1-phénylprop-2-ène-1-one sont loin l'un de l'autre et ne peuvent pas se cycliser). Cependant, le conformère Q peut subir une cyclisation et ainsi fournir R en équilibre avec S qui donnent respectivement les produits bicycliques III-13 et III-14. En l'absence de contrainte ou d'interaction non covalente, ces trois produits (III-13, III-14 et III-15) devraient être obtenus en proportion égale. Ainsi, chaque paramètre qui pourrait influencer les équilibres 1 et 2 devrait fournir une variation des rapports de ces produits.

Dans notre cas, nous émettons l'hypothèse que le matériau poreux ayant une mésostructure bien définie pourrait affecter la sélectivité de la réaction.

Etant donné la dépendance de cette réaction à l'acidité, nous avons essayé de tester cette réaction en catalyse duale. Ainsi le photocatalyseur : Li-Al-SBA-15-APTES-EY présentant une double effet-catalytique (catalyseur acide et photocatalyseur EY) a été utilisé.

Les propriétés du Li-Al-SBA-15-APTES-EY sont présentées dans le **tableau 5-Chapitre II**.

Sous les mêmes conditions utilisées dans les parties précédentes, la photoréduction du produit III-12 a été réalisée en présence du photocatalyseur hybride : Li-Al-SBA-15-APTES-EY.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

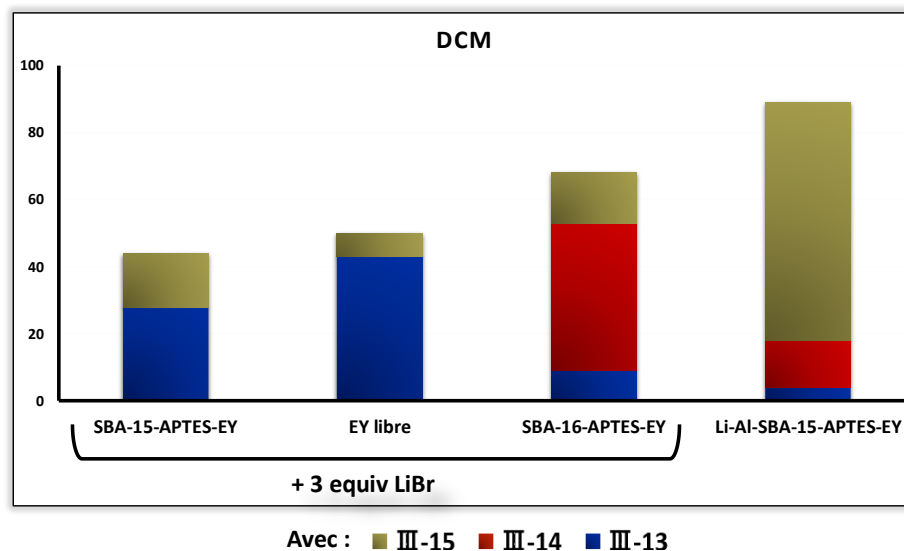
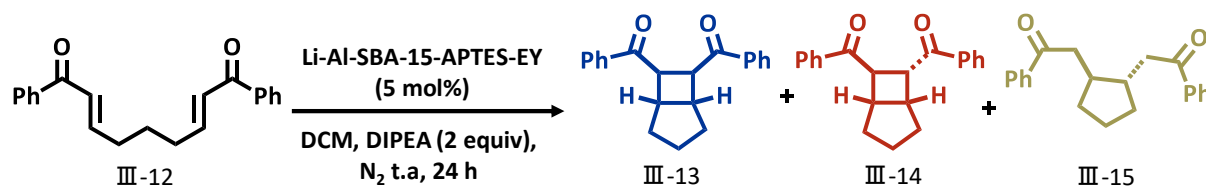


Figure 96: Résultats photocatalytiques comparés au photocatalyseur acide Li-Al-SBA-15-APTES-EY

Ainsi, pour faciliter la lecture des résultats obtenus, sauf les données des catalyseurs suivants : EY libre, SBA-15-APTES-EY, SBA-16-APTES-EY et Li-Al-SBA-15-APTES-EY sont rapportées dans la **figure 96**.

La **figure 96** présente les conditions réactionnelles utilisées pour la photocatalyse de la réaction d'une bis(énone) en présence du Li-Al-SBA-15-APTES-EY. Dans cette figure, les résultats obtenus en présence de LiBr par les autres types de photocatalyseur sont comparés à cela du photocatalyseur acide en absence de LiBr vu que ce photocatalyseur présente de l'acidité de Lewis. Pour le photocatalyseur acide (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) on compte alors sur l'acidité engendrée par la présence de l'aluminium et de lithium dans sa structure afin de réussir une catalyse duale.

Les résultats obtenus montrent une efficacité de la réaction plus élevée (rendement chimique 89 %) en utilisant le photocatalyseur hybride acide (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) qu'en utilisant un autre type de photocatalyseur.

En comparant la sélectivité obtenue par ce type de photocatalyseur, on peut constater un inversement de sélectivité. En effet, en présence de LiBr les autres types de photocatalyseur ont donné le produit monocyclique III-15 en minorité alors que le Li-Al-SBA-15-APTES-EY a

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

donné ce produit (III-15) majoritairement (rapport III-13 : III-14 III-15 = 4 % : 14 % : 71 %). Ce résultat peut être dû à l'effet d'acidité du Brønsted du matériau (104 $\mu\text{mol/g}$ acide de Brønsted, 148 $\mu\text{mol/g}$ acide de Lewis) ou à un effet de confinement dans les pores de ce matériau.

De plus, le produit III-14 qui était obtenu qu'en présence du SBA-16-APTES-EY par effet du matériau est également présent en utilisant le Li-Al-SBA-15-APTES-EY. Ceci peut être causé par un effet de confinement dans les pores de ce photocatalyseur hybride acide.

La physisorption d'azote du Li-Al-SBA-15-APTES-EY a montré une distribution hétérogène des pores (deux diamètres différents de pores : 4,6 et 5,2 nm) avec un partiel bouchage des pores. D'après les résultats obtenus en **chapitre 2-Figure 65**, cette distribution hétérogène avait lieu lors de la fonctionnalisation du matériau (absence dans Li-Al-SBA-15 non fonctionnalisé). Supposant que les différences catalytiques observées en utilisant le Li-AL-SBA-15-APTES-EY proviennent d'un effet de distribution bimodale des pores, le matériau non fonctionnalisé (Li-AL-SBA-15) ayant un diamètre de pores de 6,6 nm ne devrait pas donner de résultat similaire au Li-Al-SBA-15-APTES-EY. Afin de réaliser ce test et vérifier l'origine des différences trouvées, le matériau Li-Al-SBA-15 (masse équivalent au solide Li-Al-SBA-15-APTES-EY) a été mélangé avec 5 mol% d'EY libre puis engagé sous les mêmes conditions (sauf l'ajout de LiBr) utilisés pour les autres PC dans la réaction de cyclisation type [2+2].

Les résultats obtenus sont présents dans la **figure 97**.

Avec le système (Li-Al-SBA-15 non greffé + EY libre), la formation majoritaire du produit III-15 similairement au photocatalyseur acide (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) est obtenue. Ceci semble confirmer que l'acidité de Brønsted du matériau est à l'origine de cette prédominance. Par contre, en utilisant le système non lié (Li-Al-SBA-15 non greffé + EY libre) ayant une distribution monomodale des pores (6,6 nm) le produit III-14 n'était pas présent. Ainsi, la formation du produit III-14 par le photocatalyseur acide (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) provient d'un effet de confinement dans les pores du matériau solide modifié.

Un effet de matériau acide marquant est observé (inversement de la sélectivité) lors de l'utilisation du catalyseur dual (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) ainsi qu'un effet de confinement avec l'obtention du produit III-14.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

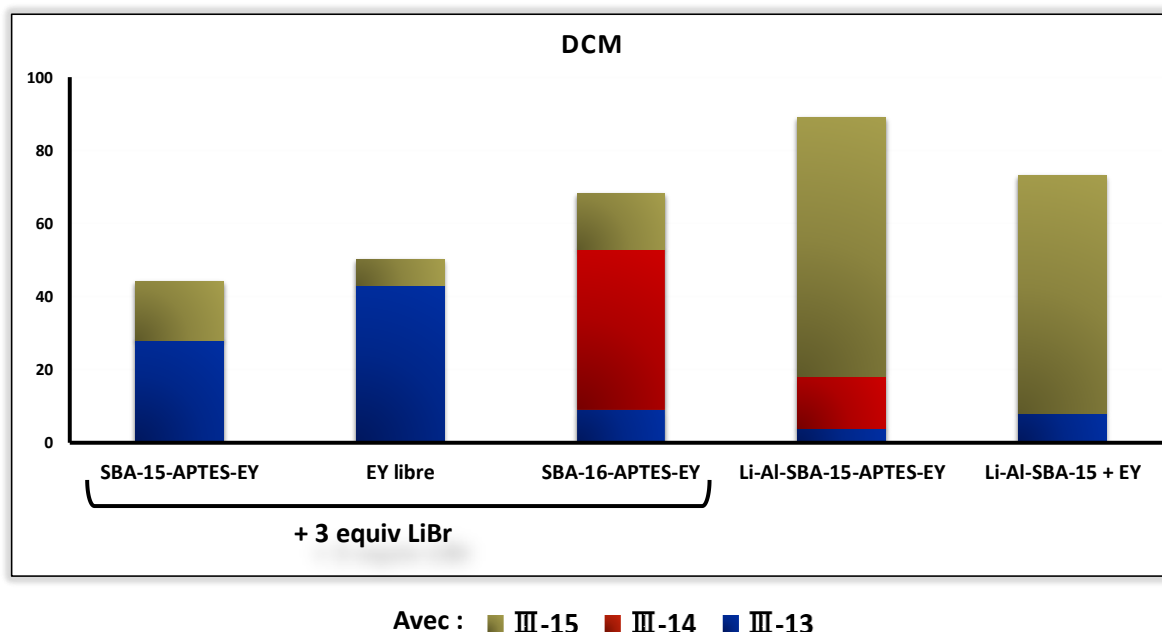
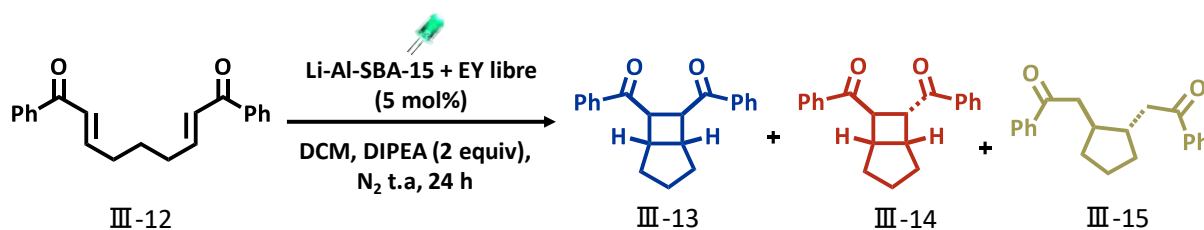


Figure 97: Origine de différence obtenus entre Li-Al-SBA-15-APTES-EY et autre types de photocatalyseurs dans la réaction de cyclisation de type [2+2]

Afin d'étudier clairement l'effet de confinement au sein des pores sur la photocatalyse, les matériaux sélectivement silylés à la surface externe (passivés) ont été testés.

La réaction de photoréduction de la bis(énone) a été ainsi réalisée une fois en présence du SBA-15-CH₃-APTES-EY et en présence de SBA-15-TMS-APTES-EY.

Les caractéristiques texturales ainsi que le pourcentage d'EY lié aux photocatalyseurs silylés sont présentés dans le **tableau 5-Chapitre II**.

Nous rappelons que le SBA-15-CH₃-APTES-EY a présenté une silylation (groupes silane greffés) à l'intérieur de ses pores. Le pourcentage relatif des groupes silane (sites M) obtenu en RMN solide (²⁹Si) était presque équivalent pour les deux photocatalyseurs SBA-15-CH₃-APTES-EY et SBA-15-TMS-APTES-EY.

La **figure 98** représente les conditions réactionnelles utilisés dans cette partie : 1 équivalent du produit de départ (III-12), 5 mol% de PC (SBA-15-CH₃-APTES-EY ou SBA-15-TMS-APTES-EY), 2 équivalents de DIPEA dans le DCM, sous azote pendant 24 h.

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

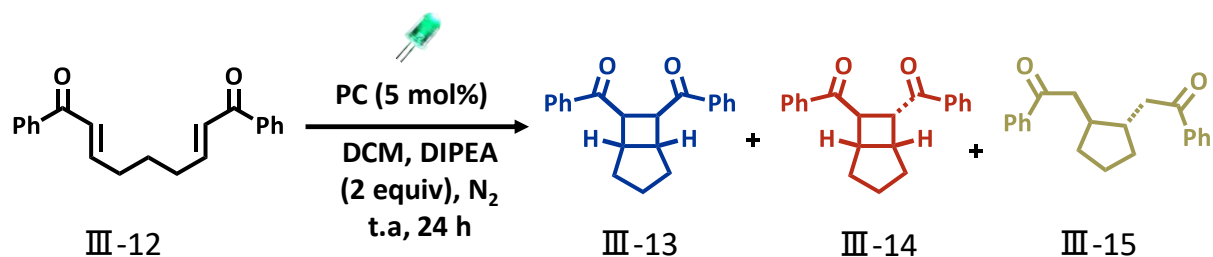
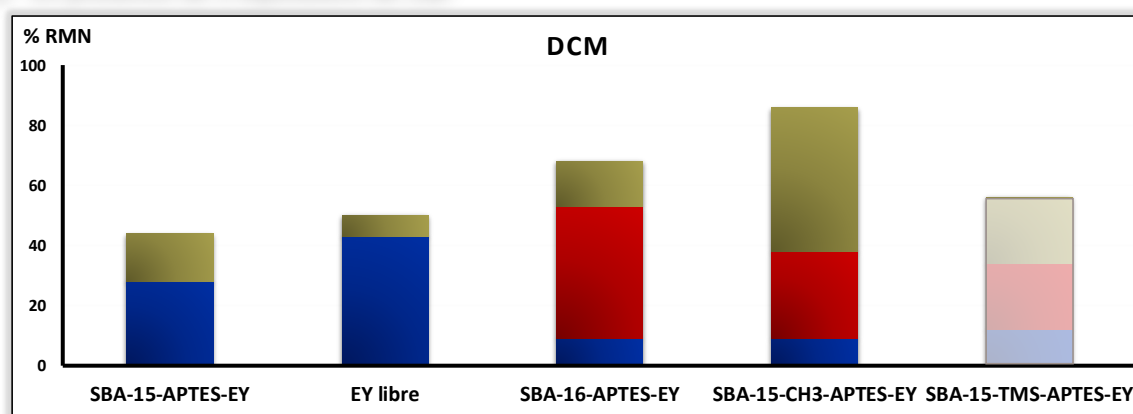


Figure 98: Conditions réactionnelles utilisés pour la photocatalyse de la réaction de cyclisation de type [2+2] par les photocatalyseurs silylés

Les résultats photocatalytiques obtenus, sont comparés avec ceux de la catalyse homogène (EY libre) de la catalyse hétérogène utilisant les catalyseurs SBA-15-APTES-EY et SBA-16-APTES-EY (**Figure 99**).

a) En présence de 3 équivalent de LiBr



b) En absence de LiBr

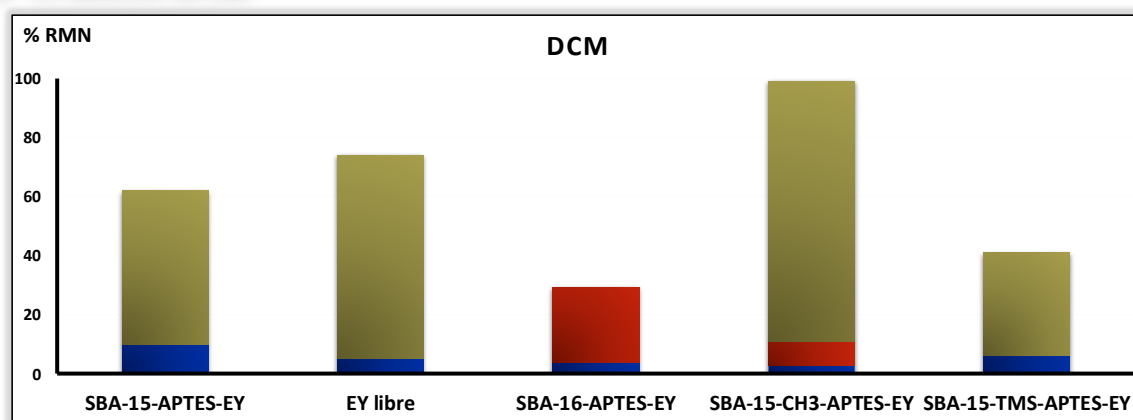


Figure 99: Comparaison des résultats obtenus par les photocatalyseurs silylés et les autres types de photocatalyseur

Chapitre III : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs EY greffé sur silice

En présence de LiBr (**Figure 99-a**), la réaction paraît être plus efficace (rendement chimique 86 %) en utilisant le photocatalyseur SBA-15-CH₃-APTES-EY qu'en utilisant les autres photocatalyseurs. La sélectivité obtenue par ce photocatalyseur SBA-15-CH₃-APTES-EY est fortement inversée. Le produit III-15 est le produit majoritaire malgré la présence de l'acide de Lewis. Le SBA-15-CH₃-APTES-EY a subi une silylation de la surface externe, ainsi, il est rendu hydrophobe du fait de la transformation des groupes hydroxyle de la surface en groupes triméthylsiloxane. Nous supposons qu'aucune acidité ne peut être générée lors de la passivation de la surface. Cela signifie que l'inversion de la sélectivité est causée par un effet de confinement dans les pores de la SBA-15-CH₃ vu le greffage sélectif de l'EY dans les pores. De plus, en utilisant la SBA-15 classique SBA-15-APTES-EY aucune trace du produit III-14 n'a été observée. Alors qu'avec SBA-15-CH₃-APTES-EY 29 % du produit trans bicyclique (III-14) sont obtenus. La géométrie des pores est similaire pour ces deux matériaux (cylindrique), sauf le diamètre des pores et la localisation des greffons EY différent pour ces deux matériaux. Par conséquent, les différences de sélectivité de la réaction sont les résultats d'un effet de confinement dans les pores du matériau-support.

Concernant le résultat obtenu par l'autre photocatalyseur silylé SBA-15-TMS-APTES-EY, la sélectivité paraît similaire à celle obtenue avec l'EY libre et le SBA-15-APTES-EY avec le produit III-15 minoritaire. Cependant, dans ce cas nous n'avons pas pu identifier clairement la présence du produit III-14, vu un large pic observée sur le spectre RMN ¹H au niveau de la résonance caractéristique de l'isomère trans bicyclique (III-14).

En absence de LiBr, le SBA-15-CH₃-APTES-EY donne le rendement chimique le plus élevé (99 %). Cependant la réaction paraît être moins efficace en utilisant le SBA-15-TMS-APTES-EY (41%). Cette observation peut être expliquée par la différence de disponibilité de l'EY entre les deux PC.

La sélectivité obtenue sans LiBr en catalyse hétérogène est de même tendance que la catalyse homogène (EY libre), à savoir le produit monocyclique III-15 est majoritaire avec de faibles quantités en produit cis bicyclique (III-13). Cependant, le SBA-15-CH₃-APTES-EY s'est révélé intéressant en donnant lieu à la formation du produit III-14 qui n'était pas présent sous les mêmes conditions par le SBA-15-APTES-EY. Ceci confirme l'hypothèse menée en présence de LiBr, à savoir un effet de confinement est à l'origine de l'obtention du produit trans bicyclique (III-14).

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté l'efficacité des photocatalyseurs hybrides hétérogènes à base de l'éosine Y pour catalyser diverses transformations organiques sous irradiation visible.

Une activité photocatalytique importante pour les photocatalyseurs hétérogènes (similaire à la catalyse homogène) a été observée lors de la réactions d'aza-Henry. Ainsi, ces photocatalyseurs hybrides ont montré des performances comparables à l'EY libre.

La recyclabilité et la réutilisation des photocatalyseurs hétérogènes a été étudiée. Leur activité photocatalytique est conservée pour 12 cycles sans aucune perte d'activité. Ceci rend ces photocatalyseurs intéressants pour des applications industrielles.

L'effet de confinement a été étudié pour plusieurs réactions. Aucun impact du matériau-support sur la régiosélectivité n'a été détecté lors de la réaction de cyclisation oxydante intermoléculaire. Un faible effet sur la diastéréosélectivité a été observé lors de la réaction de cyclisation de type aza-Henry, surtout en utilisant le matériau silylé SBA-15-CH₃-APTES-EY. En effet, lors de cette réaction un photoblanchiment des photocatalyseurs hybrides a été remarqué, ce qui a probablement affecté la vitesse de la réaction. Au cours de la réaction de cyclisation de type [2+2] un faible effet de matériau SBA-15 sur la stéréosélectivité a été observé. Un effet de matériau marquant a été détecté en utilisant la SBA-16 comme matériau-support (produit trans bicyclique majoritairement).

Le photocatalyseur dual (Li-Al-SBA-15-APTES-EY) a montré une efficacité forte lors de la photocatalyse du bis(énone). Un effet de confinement significatif dans les pores de ce photocatalyseur acide a été remarqué.

Le SBA-15-CH₃-APTES-EY ayant la plupart des greffons EY dans ses pores, a montré un effet de confinement par restriction spatiale notable en donnant une sélectivité différente de l'EY libre et de la SBA-15-APTES-EY.

Par suite, les matériaux siliciques mésoporeux ont montré d'excellentes performances pour la catalyse. Des photocatalyseurs réutilisables fortement actifs, et avec une sélectivité contrôlable pour les transformations organiques peuvent être obtenus grâce à ces solides poreux.

**Chapitre IV : Evaluation de l'activité
photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-
Mes greffés sur silices**

Chapitre IV :
Evaluation de l'activité
photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-
Mes greffés sur silices

I. Isomérisation du *cis*-stilbène vers le *trans*-stilbène

Les alcènes sont des composants structuraux très répandus en chimie et biologie. Le contrôle de la configuration C(sp²)-C(sp²) des alcènes disubstitués (*trans* : *cis*) est un défi remarquable. Créer des méthodes efficaces pour manipuler la géométrie des alcènes permettrait de faire progresser le domaine de la stéréochimie organique [11]. En effet, ils existent très peu de photocatalyseurs qui ont le pouvoir d'isomériser des alcènes, cette modification exige un catalyseur fortement oxydant ou capable de former un oxygène singulet.

En 2006, le groupe de Shunichi Fukuzumi [112] a développé une voie photochimique d'isomérisation, thermodynamiquement favorable, (*cis* vers *trans*) des alcènes en utilisant un photocatalyseur ne contenant pas de métal de transition (**Figure 100**).

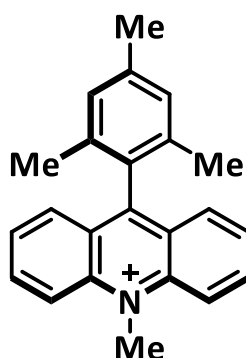


Figure 100: Structure du catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes)

Ils ont montré l'isomérisation de *cis*-stilbène en *trans*-stilbène en présence du catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) irradié par une LED de longueur d'onde supérieure à 430 nm, dans de l'acétonitrile sous une atmosphère saturée en dioxygène (**Figure 101**).

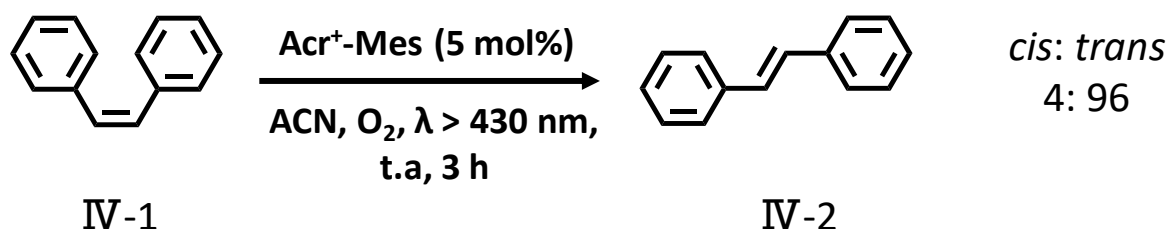


Figure 101: Travaux de Fukuzumi sur l'isomérisation (Z) → (E) du stilbène

[112] K. Ohkubo, T. Nanjo, S. Fukuzumi, *Catal. Today.*, **2006**, 117, 356-361.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

En effet, la photo-oxydation du *cis*-stilbène (IV-1) par l'Acr⁺-Mes est énergétiquement faisable. Le *cis*-stilbène possède un potentiel d'oxydation ($E_{ox} = 1,58 \text{ V vs SCE}$) inférieur au potentiel de réduction de l'Acr⁺-Mes* (Acr[•]-Mes^{•+} : $E_{red} = 1,88 \text{ V vs SCE}$). Une isomérisation rapide est observée (sous irradiation pendant 3 h) et le produit *trans* (IV-2) est obtenu avec un rendement chimique de 96 %

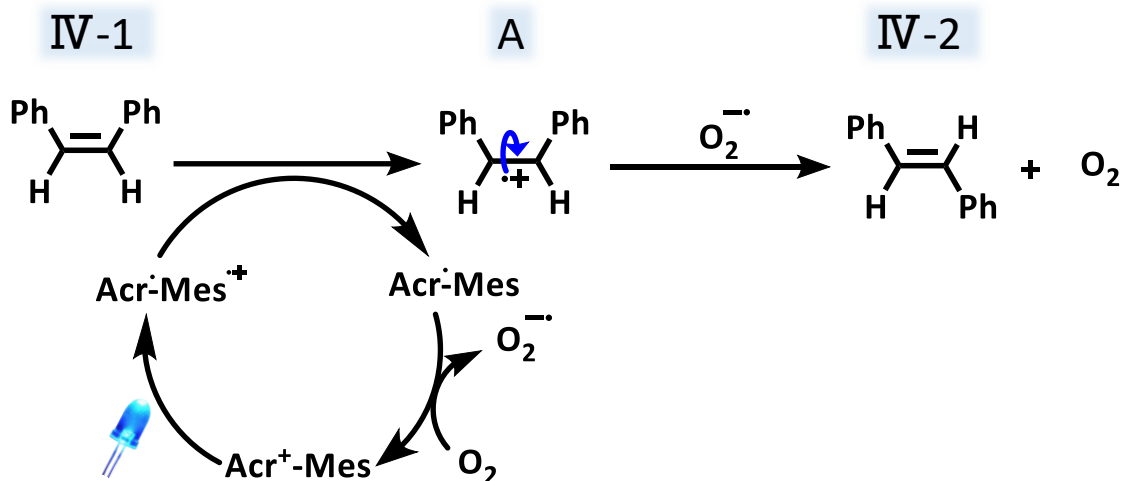


Figure 102 : Mécanisme de formation du produit *trans*-stilbène d'après Fukuzumi [112]

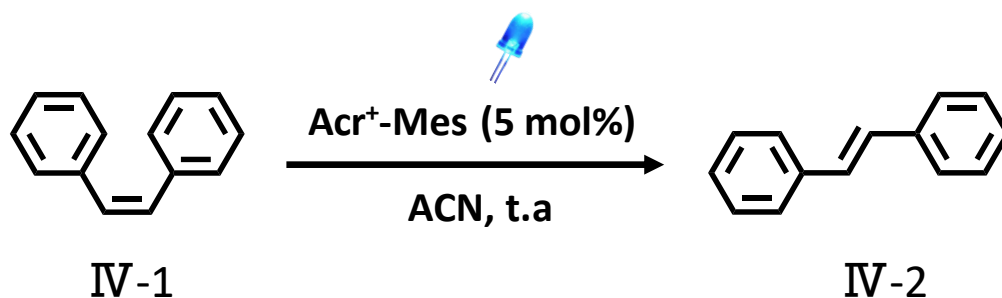
Le mécanisme de cette réaction a été décrit par le groupe de Fukuzumi (**Figure 102**). Ainsi, sous irradiation, le catalyseur de Fukuzumi est promu après un croisement intersystème à l'état triplet sous forme de bisradical cation Acr[•]-Mes^{•+}. En présence de ce dernier, le *cis*-stilbène (produit IV-1) s'oxyde pour donner l'intermédiaire A. Il en résulte l'obtention du radical Acr[•]-Mes. Ensuite, le dioxygène agit comme un agent sacrificiel pour régénérer l'Acr⁺-Mes de l'état fondamental initial et former l'espèce O₂^{•-}. Le produit *trans*-stilbène (IV-2) se forme par réduction de l'intermédiaire A en présence de l'O₂^{•-}.

Ainsi, afin d'étudier l'activité photocatalytique du catalyseur hybride synthétisé à base de l'Acr⁺-Mes, la réaction décrite par Fukuzumi *et al.* a été utilisée. En effet, l'isomérisation *Z/E*-stilbène a été choisie comme réaction modèle dans le but d'étudier l'effet du matériau support sur le rapport *cis* : *trans* de la réaction.

Cette réaction a été réalisée comme suit : 1 équivalent de IV-1 avec 5 mol % d'Acr⁺-Mes sont dissociés dans l'acétonitrile sous irradiation à 455 nm (LED bleu). Tout d'abord, l'isomérisation de *cis* vers *trans*-stilbène a été optimisée en présence du catalyseur homogène (Acr⁺-Mes libre) dans l'acétonitrile. (**Tableau 13**).

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Tableau 13 : Optimisation de l'isomérisation *cis* vers *trans*-stilbène par catalyse homogène



| Entrée | Temps (h) | Atmosphère | IV-1 : IV-2 |
|--------|-----------|----------------|-------------|
| 1 | 4 | O ₂ | 34 : 66* |
| 2 | 4 | Air | 26 : 74 |
| 3 | 16 | Air | 14 : 86* |
| 4 | 16 | N ₂ | 4 : 96 |

*produit obtenu non pur par ¹H RMN

Une conversion en produit IV-2 de 66 % est obtenue après 4 h, lorsque la réaction a été réalisée dans un milieu saturé en dioxygène (**Tableau 13-entrée 1**). De plus, une photo-oxygénation du stilbène en benzaldéhyde a été observée (**figure 103**). Afin de surmonter ce problème d'oxygénation, nous avons essayé de réaliser la réaction sous air sans dégazé le solvant en présence de l'O₂. Ainsi, une conversion plus élevée est obtenue (74 %) (**Tableau 13-entrée 2**). Cherchant une conversion totale, nous avons testé la photocatalyse de la réaction pour 16 h. Une conversion de 86 % a été obtenue, mais de nouveau un problème de photo-oxygénation a été observé (**Tableau 13-entrée 3**). La photocatalyse de l'Acr⁺-Mes sous N₂ a donné le résultat le plus intéressant : une conversion totale (96 %) de *cis*-stilbène en *trans*-stilbène après 16 h d'irradiation (**Tableau 13-entrée 4**). Par suite, les conditions optimales utilisées afin d'étudier la photocatalyse de cette réaction dans l'acétonitrile sont : irradiation pendant 16h sous atmosphère inerte (N₂).

La **figure 103** représente le mécanisme proposé pour la formation du benzaldéhyde au cours de la réaction en présence d'O₂.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

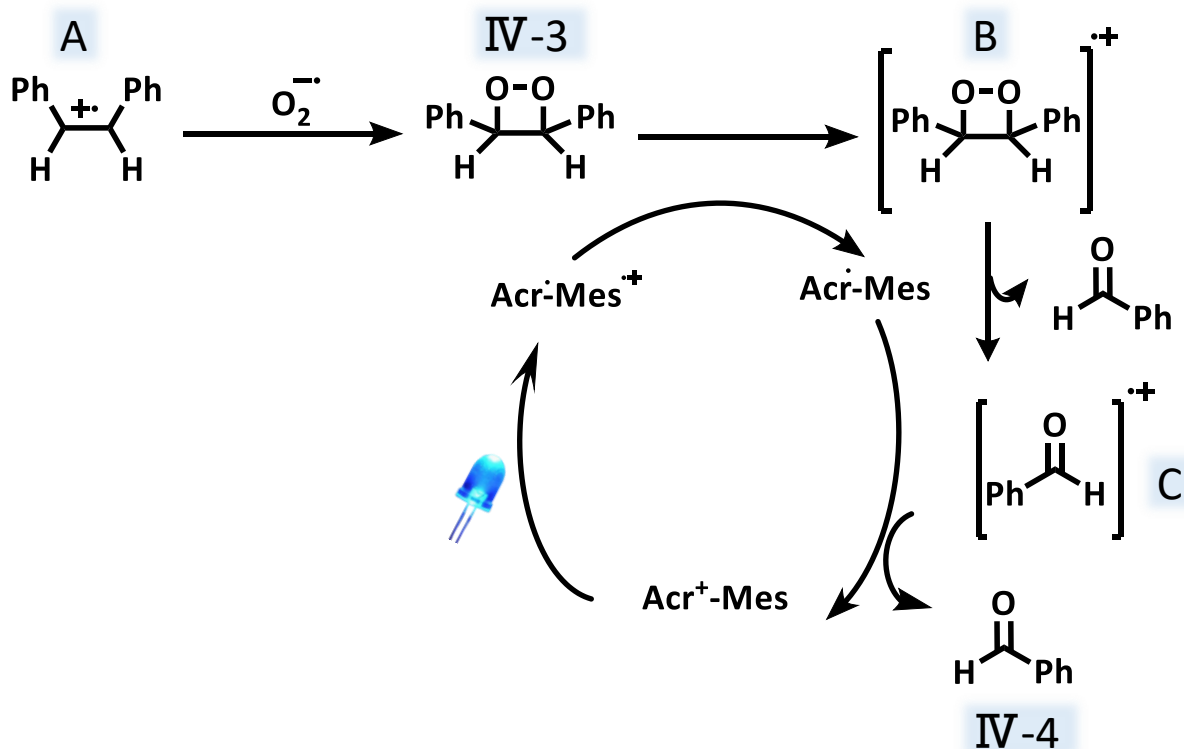


Figure 103: Mécanisme proposé pour la formation du benzaldéhyde en présence d' O_2

Selon le mécanisme d'oxydation du *cis*-stilbène (Figure 102), l'intermédiaire A est formé. La réaction de A avec l'espèce $O_2^{\cdot-}$ créée conduit à la formation du 3,4-diphényl-1,2-dioxetane (produit IV-3). Un deuxième cycle de photoréduction de catalyseur de Fukuzumi donne l'espèce B. Suite à la décomposition de cette dernière, du benzaldéhyde (IV-4) et du radical cation (C), agent sacrificiel, sont formés. Par suite, le photocatalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) est régénéré avec la formation du benzaldéhyde (IV-4).

Ainsi, après optimisation des conditions réactionnelles, le catalyseur hétérogène (SBA-15-APTES-EY) a été testé. Son activité catalytique et l'impact du matériau-support (SBA-15) ont été étudiés. Le résultat obtenu sous N_2 pendant 16 h est comparé avec celui du catalyseur homogène (Acr⁺-Mes) (Figure 104).

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

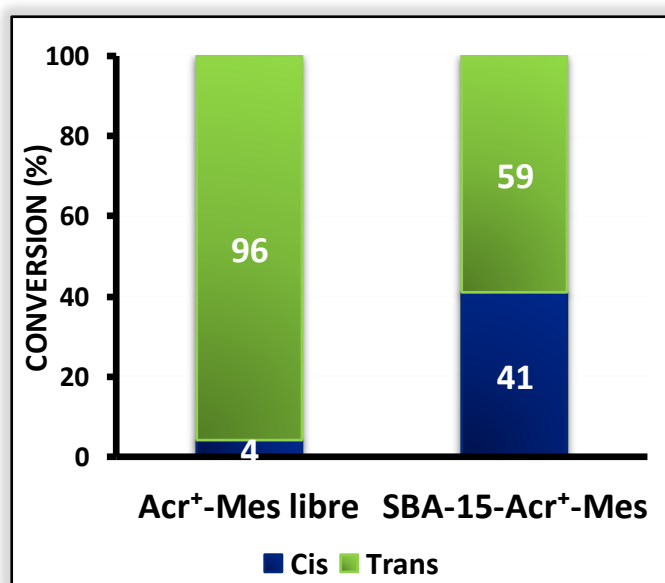
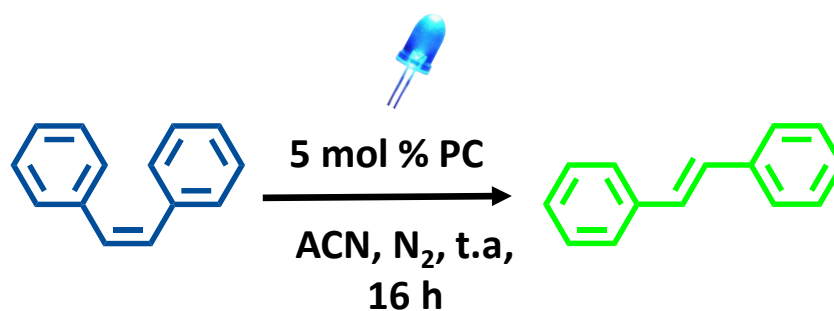


Figure 104: Comparaison entre le résultat photocatalytique du SBA-15-Acr⁺-Mes et celui de l'Acr⁺-Mes libre

Alors que la réaction d'isomérisation *cis* vers *trans*-stilbène a donné une conversion totale par catalyse homogène (Acr⁺-Mes libre), la catalyse hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) a permis une conversion moins importante (59 %) en produit IV-2. En effet, l'isomérisation du *cis*-stilbène en *trans*-stilbène est thermodynamiquement favorable (isomérisation vers le produit le moins encombré IV-2). Ainsi, le résultat obtenu par catalyse hétérogène peut être dû à un effet du photocatalyseur hybride sur la cinétique de la réaction ou directement sur l'équilibre *cis* vs *trans*. La réaction d'isomérisation par catalyse hétérogène pour une durée d'irradiation de 24 h a montré le même pourcentage de conversion (59 %) en produit IV-2. Ainsi, il semble donc que la formation de ce produit (IV-2) n'est pas favorisée en présence du matériau (SBA-15). Afin de vérifier cette hypothèse et dans le but de savoir l'origine de la différence observée entre catalyse par Acr⁺-Mes libre et catalyse par SBA-15-Acr⁺-Mes, des expériences contrôles ont été réalisées (**Figure 105**). Ainsi, la silice de Stöber non poreuse a été utilisée pour vérifier la

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

présence de l'impact de la porosité sur la formation du produit IV-2. Le système (SBA-15 + Acr⁺-Mes libre) a été utilisé pour comparer les résultats obtenus par la silice de Stöber non liée à l'Acr⁺-Mes.

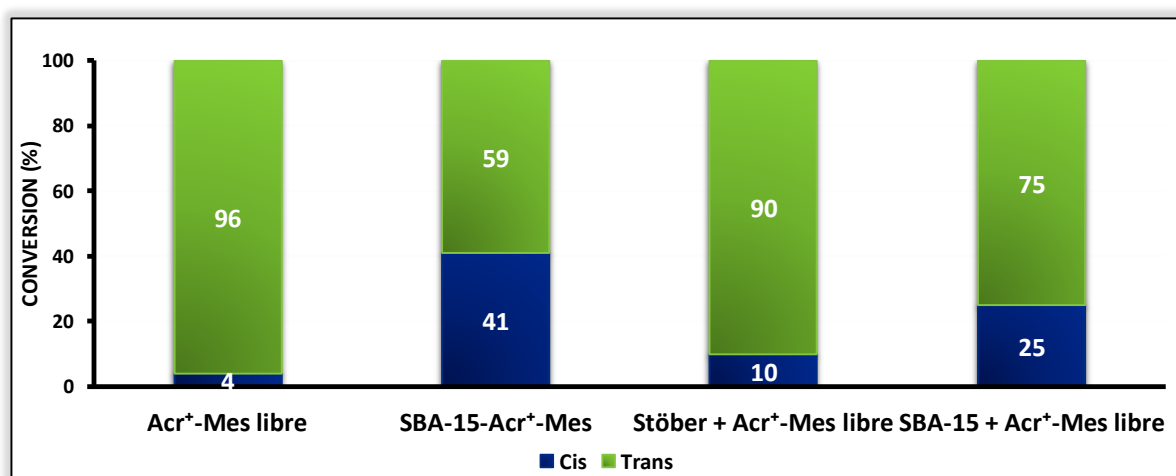
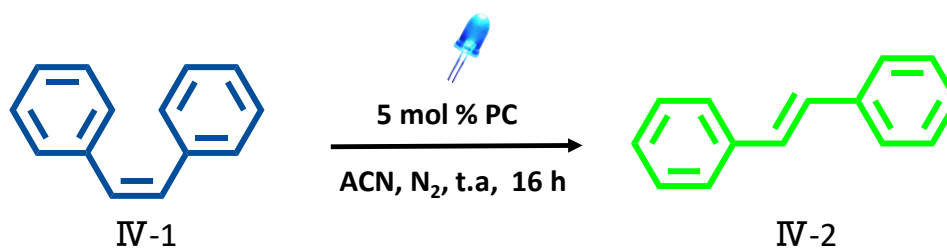


Figure 105: Comparaison des résultats des réactions contrôles avec ceux de la catalyse homogène et hétérogène

La silice de Stöber non poreuse mise en contact physique avec le catalyseur de Fukuzumi libre (Acr⁺-Mes) a permis l'obtention d'une conversion presque totale en produit IV-2 (90 %) similaire au catalyseur homogène (Acr⁺-Mes libre). Ceci montre qu'en absence de porosité la conversion de la réaction n'est pas altérée. Le système hybride, SBA-15 + Acr⁺-Mes (mélange réalisé dans le milieu réactionnel) a donné une conversion moins importante (75 %) que la catalyse homogène et la catalyse en présence des sphères de silice non poreuse (silice de Stöber). Ces résultats confirment l'hypothèse de la présence d'un impact de la porosité sur la formation du produit IV-2. Il est à noter que le résultat obtenu par le système hybride (SBA-15 + Acr⁺-Mes libre) est différent de ce qui est obtenu par SBA-15- Acr⁺-Mes (liés par interaction électrostatique). Cela peut être due à une faible adsorption du catalyseur de Fukuzumi sur le matériau SBA-15, par suite à la formation d'un mélange de catalyseur hybride et de catalyseur

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

homogène ce qui permet à ce système (SBA-15 + Acr⁺-Mes libre) de donner un résultat similaire à la catalyse homogène.

Ainsi, ces résultats peuvent confirmer l'impact des pores sur la formation du produit IV-2.

D'autre part, l'isomérisation des stilbènes a été étudiée dans le sens inverse en partant du *trans*-stilbène (IV-2) pour former le *cis*-stilbène (IV-1), produit le plus encombré.

II. Isomérisation du *trans*-stilbène vers le *cis*-stilbène

L'isomérisation du *trans* en *cis*-stilbène est considérée une réaction thermodynamiquement défavorable car la formation du produit *cis*-stilbène n'est pas favorisée énergétiquement. Une explication de la formation du produit *cis*-stilbène a été donnée par Ryan Gilmour et al. [11] selon un mécanisme de transfert d'énergie (photosensibilisation) (**Figure 106**).

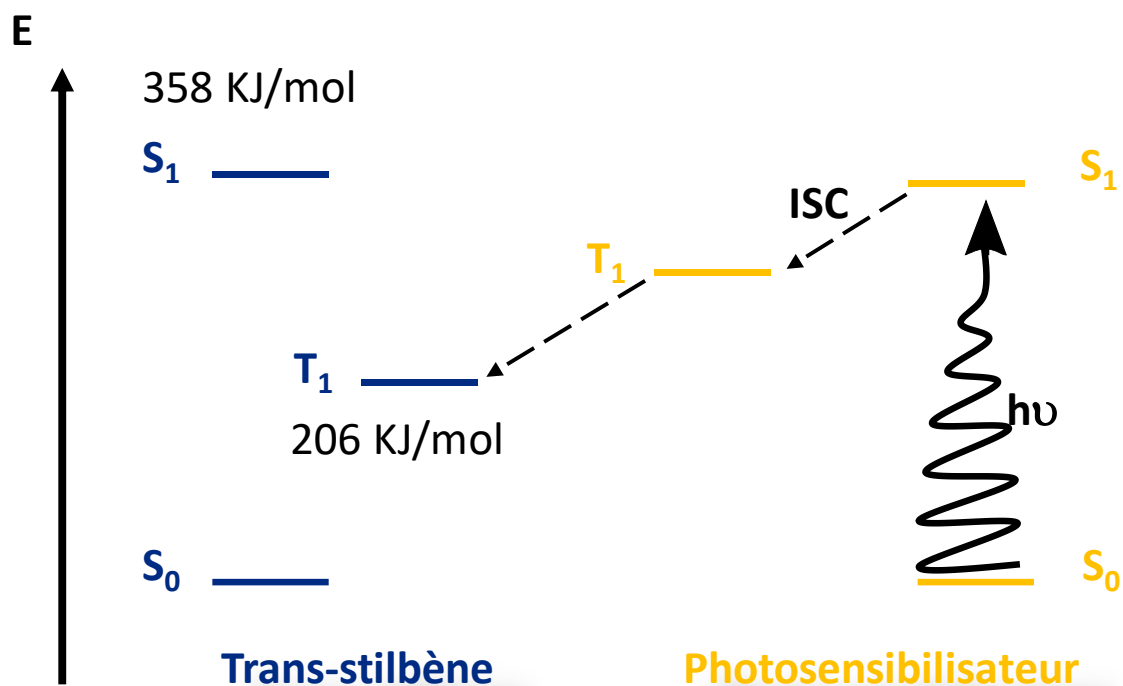


Figure 106: Mécanisme de transfert d'énergie entre un photosensibilisateur et le *trans*-stilbène

Pour réaliser un transfert d'énergie (échange triplet-triplet, mécanisme de Dexter) entre le *trans*-stilbène et un photosensibilisateur (PS), ce dernier doit avoir une énergie de son état triplet plus

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

élevée que celle de l'état triplet de *trans*-stilbène. Une excitation du PS va conduire à l'état excité singulet S₁ puis, un croisement intersystème permet le passage vers un état triplet (T₁). A ce stade, un échange énergétique entre le T₁ du photosensibilisateur excité et le T₁ du *trans*-stilbène permet la sensibilisation de ce dernier et enfin l'isomérisation en *cis*-stilbène. Un autre paramètre à prendre en considération afin de réaliser cette isomérisation (*trans* : *cis*) est la cinétique. Ainsi, l'isomérisation *trans* : *cis* doit avoir une cinétique plus importante que celle *cis* : *trans*.

Cette isomérisation (*trans*→*cis* stilbène) a été rapportée par Rueping et ses collaborateurs en présence de 3 mol % du complexe [Ir(ppy)₂(bpy)](PF₆) (**Figure 107**) [113]. Un rapport *cis* : *trans* de 83 : 17 a été obtenu.

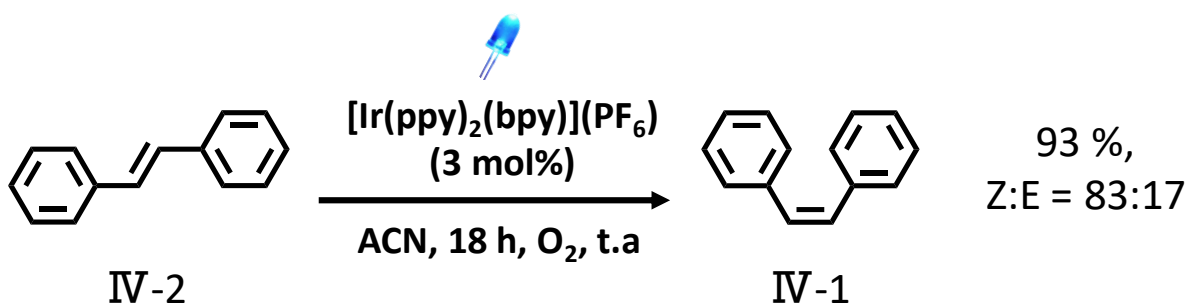


Figure 107: Isomérisation *trans* → *cis*-stilbène en présence du complexe [Ir(ppy)₂(bpy)](PF₆)

Hammond et ses collaborateurs ont démontré une isomérisation du *trans* en *cis*-stilbène (E : Z = 5 : 95) par un photocatalyseur organique, le benzil, dans le n-heptane comme solvant. En effet, ce photocatalyseur présente une énergie de son état triplet (T₁) plus élevée que celle de l'état triplet du *trans*-stilbène (223 > 206 KJ/mol) [112].

L'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène a été testée en présence du catalyseur de Fukuzumi en 2006 et un rendement de 3 % a été obtenu.

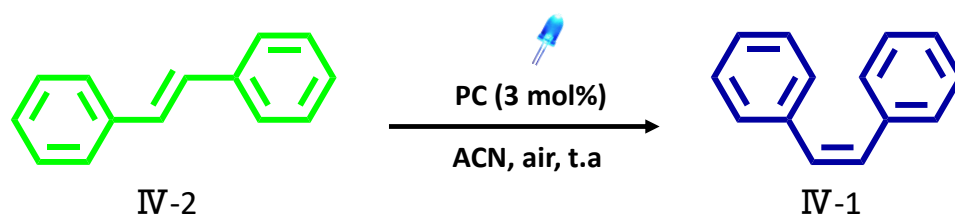
Afin de tester l'impact du matériau-support sur la photocatalyse, nous avons étudié l'isomérisation *trans* vers *cis*-stilbène (IV-1) en utilisant la même quantité en PC que le groupe de Fukuzumi. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus par catalyse homogène (Acr⁺-Mes libre (**Tableau 12**)).

[113] D. C. Fabry, M. A. Ronge, M. Rueping, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 1-6.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Après 16 h, la photocatalyse de l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène sous air par le catalyseur homogène (Acr⁺-Mes libre) a donné une conversion de 9 % (**Tableau 12-entrée 1**). Par contre, la catalyse hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) a permis l'obtention d'une conversion plus élevée (23%) (**Tableau 12-entrée 3**). Après 48 h, la conversion obtenue par catalyse homogène n'a pas évoluée : 11 % (**Tableau 12-entrée 2**), alors que la conversion obtenue par catalyse hétérogène s'est avérée plus importante (46 % > 11 %). Cependant, l'analyse par RMN ¹H a montré que le produit obtenu après 48 h par catalyse hétérogène n'était pas pur, un léger pourcentage en sous-produit (benzaldéhyde) est obtenu. C'est pourquoi, la réaction a été réalisée par la suite sous une atmosphère inerte (N₂).

Tableau 14 : Résultats photocatalytiques de l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène dans l'acétonitrile



| Entrée | PC | Temps (h) | Atmosphère | IV-1 : IV-2 ^d |
|-----------------|--------------------------------------|-----------|----------------|--------------------------|
| 1 | Acr ⁺ -Mes libre | 16 | Air | 9 : 91 |
| 2 | Acr ⁺ -Mes libre | 48 | Air | 11 : 89 |
| 3 | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 16 | Air | 23 : 77 |
| 4 | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 48 | Air | 46* : 54 |
| 5 | Acr ⁺ -Mes libre | 16 | N ₂ | 4 : 96 |
| 6 | Acr ⁺ -Mes libre | 48 | N ₂ | 4 : 96 |
| 7 | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 16 | N ₂ | 30 : 70 |
| 8 | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 48 | N ₂ | 57 : 43 |
| 9 | - | 16 | N ₂ | 0 : 100 |
| 10 ^a | - | 16 | N ₂ | 0 : 100 |
| 11 ^b | Acr ⁺ -Mes libre | 16 | N ₂ | 0 : 100 |
| 12 ^c | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 16 | N ₂ | 2 : 98 |
| 13 | SBA-15 + Acr ⁺ -Mes libre | 16 | N ₂ | 19 : 81 |

* produit non pur par ¹H RMN

^a en présence de SBA-15

^b sans irradiation

^c sans solvant

^d rapport obtenu par ¹H RMN

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

La catalyse homogène (entrée 5 et 6) a permis l'obtention d'une conversion de 4 % en produit *cis*-stilbène (IV-1) alors que la catalyse hétérogène a conduit à des résultats plus significatifs (30 % après 16 h et 57 % après 48 h).

D'après ces résultats, le catalyseur homogène, Acr⁺-Mes libre n'a permis qu'un faible taux d'isomérisation contre la thermodynamique, alors que l'Acr⁺-Mes supporté sur SBA-15 a montré une capacité d'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène remarquable. Par conséquent un effet du matériau-support significatif est observé lors de l'utilisation du SBA-15-Acr⁺-Mes. L'origine de la différence observée entre catalyse homogène (Acr⁺-Mes libre) et hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) sera discutée dans la suite de l'étude.

Les entrées 9 à 12 présentent des expériences contrôles réalisées. Aucune isomérisation n'a été observée en absence de photocatalyseur (entrée 9), ce qui montre l'importance jouée par le photocatalyseur ; il n'y a pas de photosensibilisation (activation) directe du *trans*-stilbène (IV-2) sous l'effet de la lumière. La présence du matériau (SBA-15) sans photocatalyseur n'a pas permis une photocatalyse de l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène, une conversion nulle a été obtenue (entrée 10). Cela signifie que le matériau ne peut pas jouer le rôle du photocatalyseur, il offre une surface poreuse pour supporter le photocatalyseur. La conversion nulle observée en absence d'irradiation (entrée 11) montre l'importance de la lumière visible (bleu) pour l'activation du photocatalyseur. Le résultat obtenu dans une phase solide, sans solvant, (entrée 12) souligne l'importance de la présence du solvant afin de solubiliser le produit de départ IV-2. Une étude réalisée en présence du matériau (SBA-15) et du photocatalyseur (Acr⁺-Mes libre) sans avoir un lien par interaction électrostatique (entrée 13) montre un résultat légèrement proche de la catalyse hétérogène et plus important que celui de la catalyse homogène (4 % < 19 % < 30 %, entrées 5, 13 et 7 respectivement). Cela confirme qu'en présence de matériau, une isomérisation contre-thermodynamique est possible, contrairement à la catalyse homogène. Le fait d'avoir obtenu une conversion moins importante que celle obtenue par le catalyseur lié : SBA-15-Acr⁺-Mes révèle l'importance de la liaison ionique par interaction électrostatique dans l'hétérogénéisation (l'immobilisation) du photocatalyseur.

Afin de confirmer l'effet du matériau (SBA-15) sur l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène, le résultat obtenu par le catalyseur à base de l'Acr⁺-Mes et de la SBA-15 est comparé avec le résultat du catalyseur hétérogène à base de l'Acr⁺-Mes et de la SBA-16 (**Figure 108**) ayant une mésosstructure différente de celle de la SBA-15 (cubique centrée pour SBA-16 et hexagonale 2D pour SBA-15) avec des pores de géométrie sphérique (cylindrique pour la SBA-15).

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

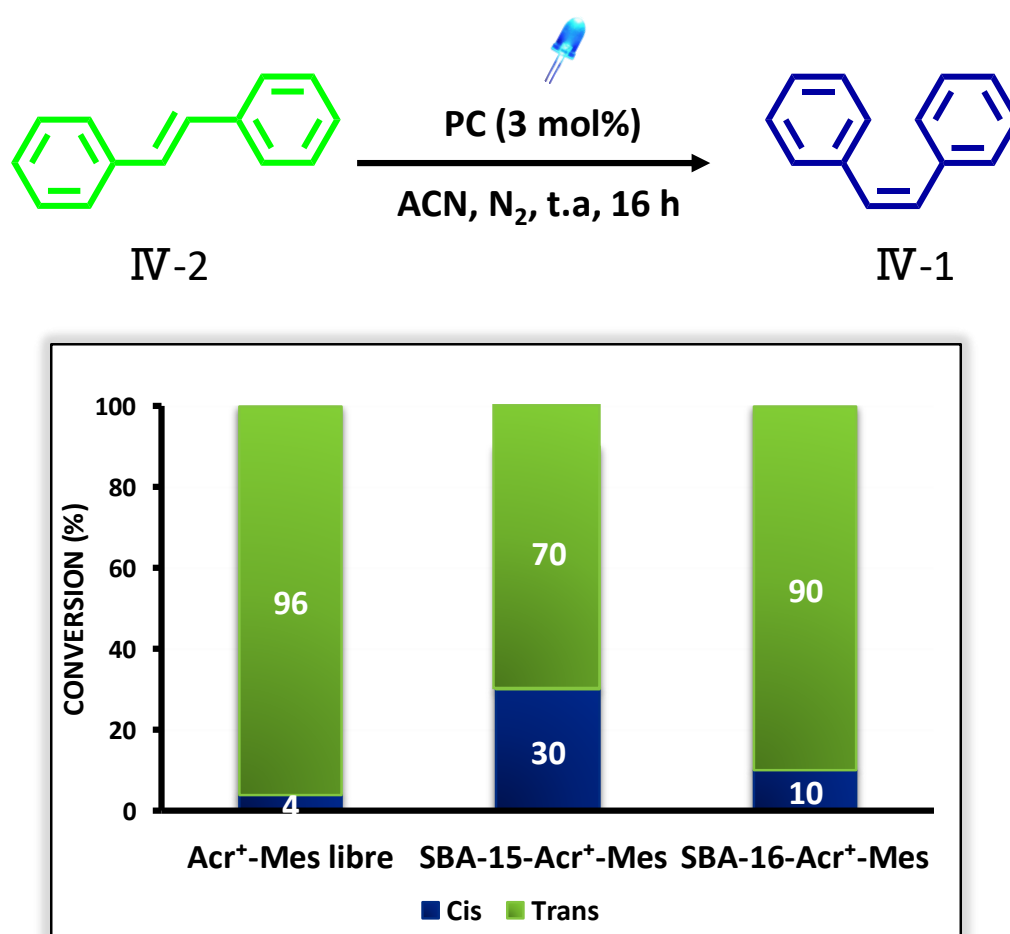


Figure 108: Comparaison des résultats photocatalytiques obtenus par l'Acr⁺-Mes libre et supporté sur SBA-15 et sur SBA-16

Le résultat obtenu en présence du SBA-16-Acr⁺-Mes montre une faible isomérisation (10 %) du *trans*-stilbène (IV-2) après 16 h. Ce résultat est presque similaire à la catalyse homogène (4 %) et plus faible que celui obtenu par le catalyseur hétérogène : SBA-15-Acr⁺-Mes (30 %). Cela signifie que le matériau SBA-16 n'avait pas le même effet que la SBA-15. Ainsi, la SBA-16 n'a pas montré une capacité similaire à la SBA-15 pour favoriser la photocatalyse de la réaction d'isomérisation du *trans*-stilbène. Comme, le matériau SBA-16 présente une charpente en silice amorphe (constituée d'espèces siliciques Si(OSi)₄, HO*Si(OSi)₃ et (HO)₂*Si(OSi)₂) similaire à celle du matériau SBA-15 mais avec des propriétés texturales (surface spécifique, diamètre des pores, volumes micro- et mésoporeux), une mésostructure et une géométrie des pores différents, le résultat obtenu par SBA-16-Acr⁺-Mes confirme la présence d'un effet de matériau sur la photocatalyse de la réaction d'isomérisation contre-thermodynamique.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

D'autre part, cherchant une conversion plus importante, l'effet du solvant a été étudié. Les conversions obtenues par catalyse homogène et hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) sont présentées dans la **Figure 109**.

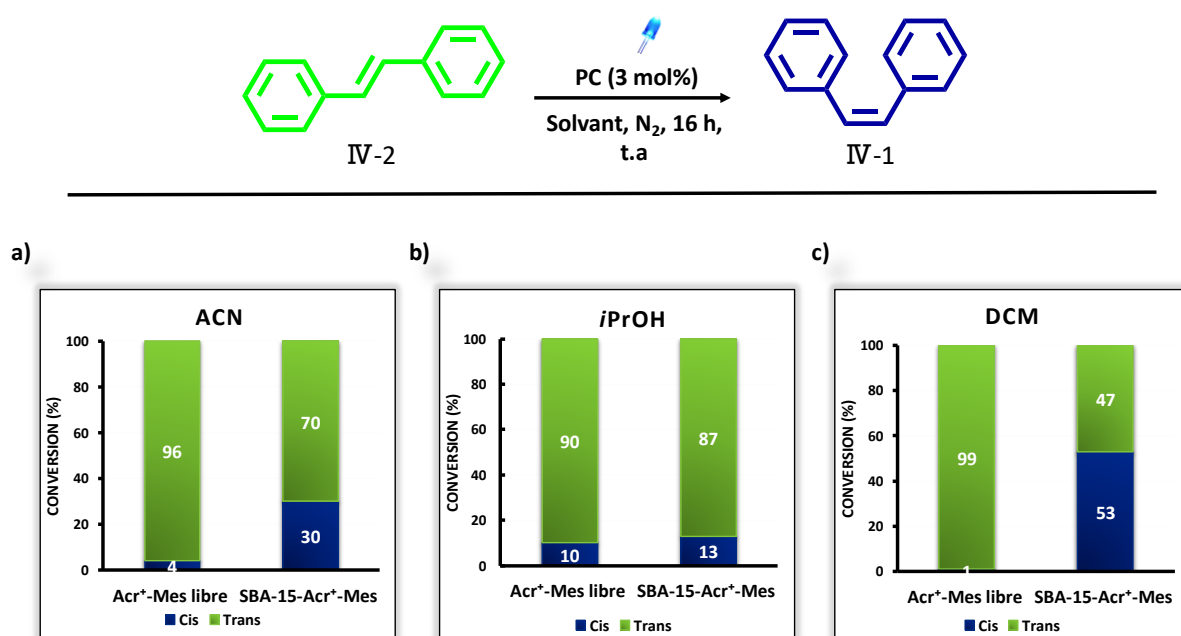


Figure 109: Etude de l'effet du solvant sur la photocatalyse homogène et hétérogène de l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène

Le catalyseur homogène (Acr⁺-Mes libre) n'a pas permis une isomérisation du *trans*-stilbène (IV-2) quel que soit le type de solvant utilisé. Dans l'acétonitrile (ACN) 4 % du produit *cis*-stilbène ont été observés (**Figure 109-a**). Dans l'isopropanol (*i*PrOH), une légère isomérisation est obtenue (10 %) (**Figure 109-b**). Dans le dichlorométhane (DCM), la conversion est quasi nulle (1 %) (**Figure 109-c**). Ces résultats confirment l'incapacité du catalyseur homogène à photocatalyser cette réaction.

Le catalyseur hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) a montré une isomérisation plus importante que le catalyseur homogène dans deux solvants (ACN et DCM) parmi les trois testés. Dans l'acétonitrile une isomérisation de 30 % (conversion) est observée (**Figure 109-a**). Cette isomérisation est plus faible dans l'isopropanol (13 %) et plus élevée dans le dichlorométhane (53 %). Une grande différence photocatalytique entre catalyse par l'Acr⁺-Mes libre et par SBA-15-Acr⁺-Mes est observée dans l'acétonitrile et le dichlorométhane. Le dichlorométhane a montré une isomérisation plus efficace en présence du catalyseur hétérogène (53 %), ainsi qu'une plus grande différence entre catalyse homogène et hétérogène, c'est pourquoi nous nous

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

sommes intéressés par la suite à étudier la photocatalyse de l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène dans ce solvant (DCM).

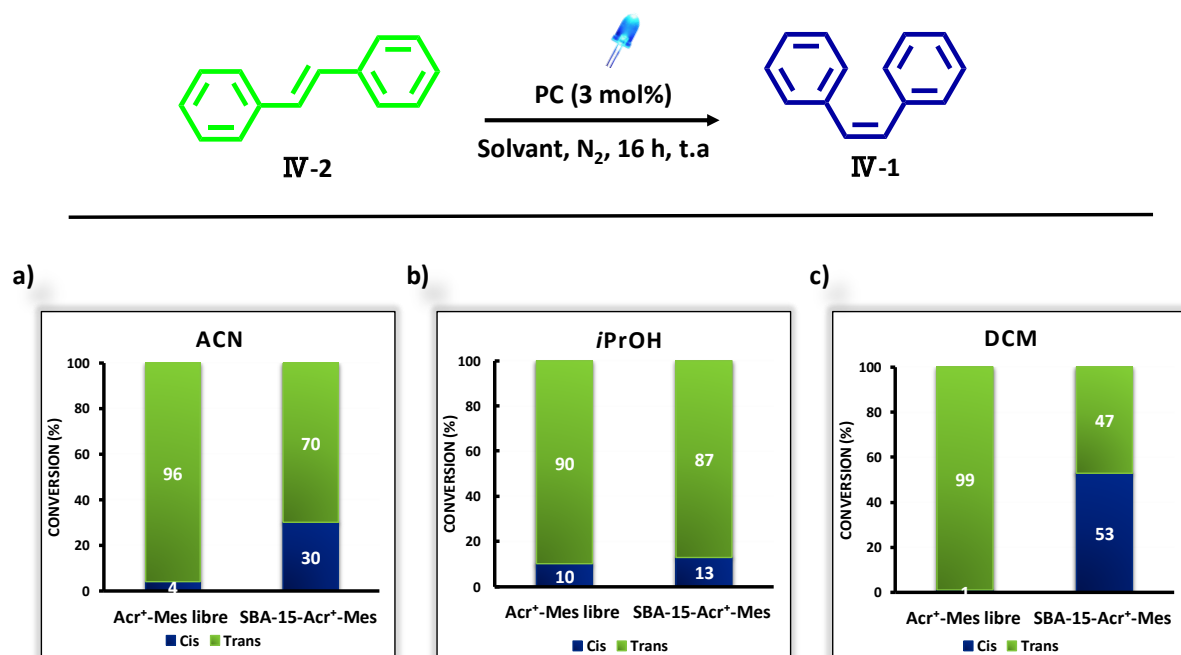


Figure 110: Résultats photocatalytiques de l'isomérisation du *trans*-stilbène dans DCM en présence de : a) Acr⁺-Mes libre ; b) SBA-15-Acr⁺-Mes ; c) SBA-15-TMS-Acr⁺-Mes

Le résultat obtenu par le catalyseur homogène (Acr⁺-Mes libre) montre l'absence d'isomérisation du *trans*-stilbène (IV-2) après 16 h comme après 48 h (**Figure 110-a**). Par contre, en présence du catalyseur hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) une isomérisation significative est obtenue après 16 h (53 %) et atteint 67 % après 48 h (**Figure 110-b**). Ces résultats confirment, la présence d'un effet de matériau-support, la SBA-15, qui favorise l'isomérisation du *trans*-stilbène en *cis*-stilbène.

Afin de vérifier l'origine de cet effet et ainsi de préciser si c'est un effet de la surface externe ou un effet de confinement dans les pores, le photocatalyseur hétérogène silylé (SBA-15-TMS-Acr⁺-Mes) a été testé. Les résultats obtenus par ce photocatalyseur hybride sont similaires aux résultats obtenus par le photocatalyseur non silylé (SBA-15-Acr⁺-Mes). Une conversion de 50 % et de 60 % sont obtenues après 16 et 48 h respectivement (**Figure 110-c**). Le photocatalyseur silylé (SBA-15-TMS-Acr⁺-Mes) présente une surface externe presque entièrement passivée (80 %), ainsi le catalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) lié à ce matériau de préférence sur la surface interne des pores. L'obtention de conversions similaires par les photocatalyseurs silylés et non silylés confirme également la présence d'un effet de confinement dans les pores.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Cependant, lors de la réalisation de ces expériences, deux problèmes ont été constatés : (1) l'évaporation du dichlorométhane (DCM) pendant la réaction en présence des catalyseurs hétérogènes qui a stoppé l'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène (au bout de 16 h), (2) le photoblanchiment du catalyseur de Fukuzumi, qui a ralenti la réaction d'isomérisation. Plusieurs essais ont été réalisés afin de surmonter ces problèmes, tels que :

- Rajout de photocatalyseur hétérogène dans le milieu réactionnel pour pallier au problème de photoblanchiment, cependant, vue les conditions réactionnelles utilisés (concentration élevée), après rajout, le mélange était sec (quantité du solvant très faible par rapport à la quantité du solide présent dans le milieu réactionnel), une bonne agitation du milieu n'était pas garantie à cause de la présence d'une grande quantité de solide hybride (x 2) ce qui altère le contact physique du produit de départ avec le photocatalyseur non photoblanchie. Il faut noter également, que lors du rajout de photocatalyseur hybride au cours de la réaction sous N₂, de l'air a probablement pénétré dans le milieu réactionnel.
- Rajout de solvant DCM dans le milieu réactionnel (après évaporation) pour assurer la solubilisation du produit de départ tout au long de la réaction. Cependant, même après rajout, une évaporation rapide a eu lieu, altérant de nouveau la réaction.
- Réalisation de la réaction dans un milieu plus dilué (f = 1,75). Cependant une diminution de la conversion a été observée avec une évaporation du solvant après 16 h.

Ainsi, le solvant de cette réaction (DCM) a été remplacé par le dichloroéthane (DCE) qui présente les mêmes propriétés que le DCM mais une tension de vapeur inférieure.

Les conversions obtenues pour le catalyseur homogène et les photocatalyseurs hétérogène en utilisant le DCE sont présentées dans la **figure 111** avec également les résultats photocatalytiques d'autres types de photocatalyseurs hétérogènes : le SBA-15+TMB-Acr⁺-Mes et le MCF-Acr⁺-Mes.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

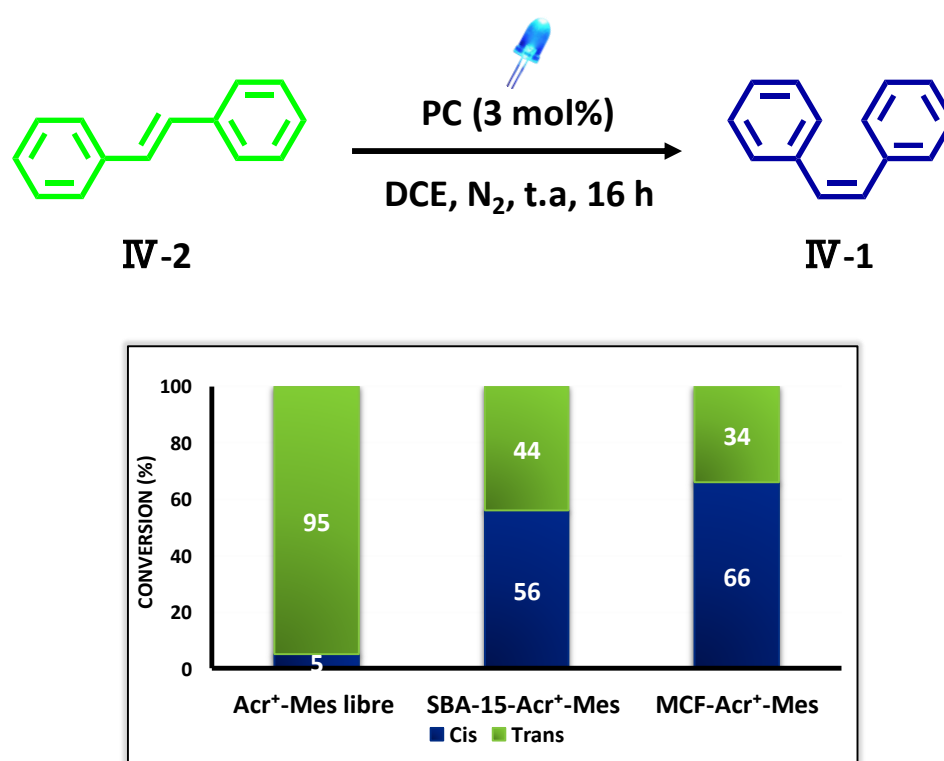


Figure 111: Résultats photocatalytiques de la réaction d'isomérisation *trans* → *cis*-stilbène dans le dichloroéthane (DCE)

L'isomérisation *trans* vers *cis*-stilbène a donné une conversion de 5 % par catalyse homogène. Ce résultat est similaire à celui réalisé dans le DCM, de sorte que le catalyseur homogène n'était pas capable de réaliser cette transformation. Par catalyse hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes et MCF-Acr⁺-Mes) des conversions presque similaires sont obtenus (55 % et 66 % respectivement). Le MCF-Acr⁺-Mes a permis l'obtention d'une conversion légèrement plus élevée que le SBA-15-Acr⁺-Mes, cela peut être due à la grande surface ou à un effet des cavités sphériques du matériau MCF. D'autre part, les résultats obtenus par catalyse hétérogène dans le DCE sont similaires à ceux obtenus par SBA-15-Acr⁺-Mes dans le DCM. Ce qui confirme que le DCE présente le même effet solvant que le DCM. Cependant, après 16 h, une évaporation du solvant DCE, a eu lieu, ce qui a comme pour le DCM altéré la progression de la réaction. Cette évaporation de solvant peut être liée à la présence d'une grande quantité de solide hybride dans le milieu réactionnel (≈ 250 mg), à l'agitation mais en plus à l'irradiation par le LED pour un longtemps (> 24 h).

En effet, les catalyseurs hétérogènes possèdent des faibles pourcentages en Acr⁺-Mes lié. Afin de réaliser un photocatalyseur de 3 mol % en photocatalyseur, on était obligé d'avoir un milieu réactionnel contenant une grande quantité de solide hybride en suspension. De plus, l'utilisation

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

des solvants très volatils tels que le DCM et le DCE aboutit après irradiation pour longtemps à l'obtention d'un milieu réactionnel sec.

L'optimisation de la stratégie d'immobilisation de l'Acr⁺-Mes libre sur les matériaux poreux peut être améliorée par augmentation du pourcentage de Acr⁺-Mes lié au support ce qui permettrait de diminuer la masse de solide hybride utilisé lors de la réaction. De plus, l'utilisation d'un montage d'irradiation comprenant un système de refroidissement pourrait éviter l'évaporation du solvant.

Concernant le problème de photoblanchiment, de comprendre l'origine de la photodégradation est nécessaire. Ainsi, il était cité dans le revue de Anis Tlili et Sami Lakhdar [78] que la réactivité du photocatalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes) peut être inhibée par deux voies : (1) une addition radicalaire et nucléophile sur les positions 2,7 ou 3,6 et (2) une déméthylisation en position N (coloré en rouge dans la **figure 112**).

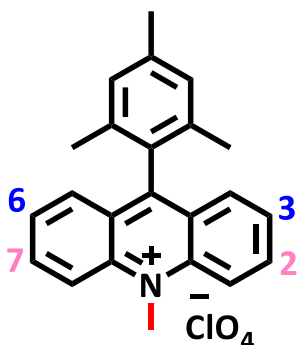


Figure 112: Les positions responsables de désactivation de l'Acr⁺-Mes

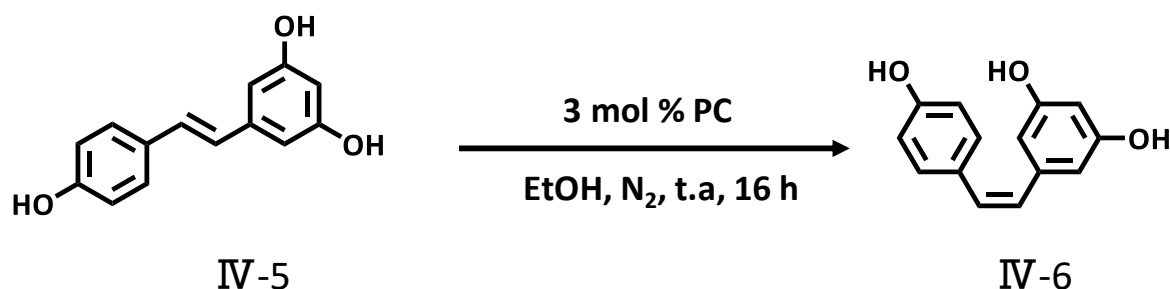
III. Isomérisation des dérivés de *trans*-stilbène

L'isomérisation photocatalysée par l'Acr⁺-Mes libre ou lié d'autres dérivés de *trans*-stilbènes, tels que le (E)-5-(4-hydroxystyryl)benzene-1,3-diol (resveratrol, produit : IV-5) et le (E)-4,4'-dibromosilbène (produit IV-7) a été étudiée (**Tableau 15 et 16**).

L'isomérisation du IV-5 par catalyse homogène (Acr⁺-Mes libre) n'était pas possible (entrée 1). Seules des traces (6 %) du produit IV-6 sont obtenues par catalyse hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes, SBA-16-Acr⁺-Mes) (entrées 2 et 3).

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Tableau 15 : Résultats de l'Isomérisation du resveratrol (IV-5) par catalyse homogène : Acr⁺-Mes libre et hétérogène : SBA-15-Acr⁺-Mes, SBA-16-Acr⁺-Mes

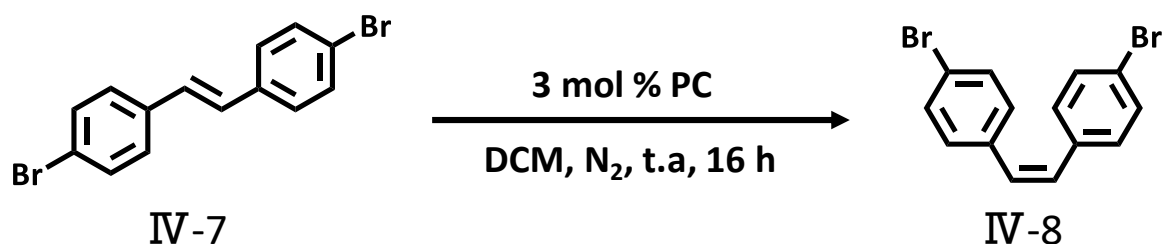


| Entrée | PC | IV-6 : IV-5 |
|--------|------------------------------|-------------|
| 1 | Acr ⁺ -Mes libre | 0 : 100 |
| 2 | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 6 : 100 |
| 3 | SBA-16-Acr ⁺ -Mes | 6 : 100 |

L'isomérisation du (E)-4,4'-dibromostilbène (IV-7) en présence du catalyseur homogène a donné une conversion de 34 % en produit *cis* (IV-8) (**Tableau 16** entrée 1).

Une conversion plus importante (50%) a été obtenue avec le catalyseur hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) (**Tableau 16**-entrée 2). Cela peut être dû à l'effet de matériau-support (SBA-15) qui a également été constaté pour la réaction d'isomérisation du *trans*-stilbène (IV-2).

Tableau 16 : Isomérisation du (E)-4,4'-dibromostilbène par Acr⁺-Mes libre et SBA-15-Acr⁺-Mes



| Entrée | PC | IV-8 : IV-7 |
|--------|------------------------------|-------------|
| 1 | Acr ⁺ -Mes libre | 34 : 66 |
| 2 | SBA-15-Acr ⁺ -Mes | 50 : 50 |

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Ces résultats préliminaires de l'isomérisation des dérivés de stilbène ont été réalisés en fin de thèse et auront besoin d'être complétés ultérieurement.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré une bonne activité catalytique des photocatalyseurs hétérogènes à base de silices mésoporeuses et du photocatalyseur de Fukuzumi (Acr⁺-Mes).

La catalyse homogène (Acr⁺-Mes libre) a montré une haute efficacité à photocatalyser la réaction d'isomérisation du *cis* vers le *trans*-stilbène. Par contre, le photocatalyseur hétérogène à base de la SBA-15 (SBA-15-Acr⁺-Mes) a permis l'obtention d'une conversion moins importante que celle obtenue par catalyse homogène. Etant donnée, que la réaction d'isomérisation *cis* → *trans*-stilbène est thermodynamiquement favorisée et en se basant sur le résultat obtenu en testant un système hybride non poreux (Stöber+ Acr⁺-Mes libre), on a constaté la présence d'un effet de porosité altérant la formation du produit *trans*-stilbène.

En étudiant le sens inverse d'isomérisation (*trans* → *cis*-stilbène), la catalyse homogène n'a montré aucune activité photocatalytique lors de la transformation du produit *trans*-stilbène. Par contre, le photocatalyseur hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes) a montré son efficacité à photocatalyser l'isomérisation du *trans*-stilbène en donnant des conversions qui atteignent 66 % dans certains cas. Ceci montre que la présence du matériau (SBA-15) a favorisé la formation du produit *cis*-stilbène. Cependant, un phénomène de photoblanchiment a été observé durant la transformation du *trans* en *cis*-stilbène.

D'autres types de photocatalyseurs hétérogènes tels que le MCF-Acr⁺-Mes et le SBA-15-TMS-Acr⁺-Mes ont été testés durant la réaction d'isomérisation du *trans*-stilbène. Tous ces photocatalyseurs hybrides ont été capable de transformer le *trans*-stilbène en *cis*-stilbène et surtout le MCF-Acr⁺-Mes qui a permis une conversion de 66 % pendant une irradiation de 16 h.

Le résultat obtenu par le photocatalyseur silylé nous a permis de confirmer notre hypothèse de la présence d'un effet de porosité favorisant la formation du produit *cis*-stilbène dans des conditions contre la thermodynamique.

D'autre part, l'isomérisation du *trans*-resveratrol n'a pas été possible ni par catalyse homogène ni par catalyse hétérogène. Par contre l'isomérisation du *trans* 4,4'-dibromostilbène a montré une efficacité du catalyseur homogène mais plus faible que celle du catalyseur hétérogène (SBA-15-Acr⁺-Mes). D'autres dérivés de stilbènes seront tester afin d'évaluer la capacité de ce photocatalyseur hétérogène à isomériser des alcènes.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Ainsi, lors de ce chapitre nous avons pu montrer un effet du matériau-support remarquable, une isomérisation contre thermodynamique a été réalisée grâce aux photocatalyseurs hétérogènes hybrides.

Chapitre IV : Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs Acr⁺-Mes greffés sur silices

Conclusion Générale



Conclusion Générale

Conclusion Générale

Au cours de ces travaux, une conception de nouveaux photocatalyseurs hybrides hétérogènes à base de colorants organiques et de silices mésoporeuses organisées a été élaborée. Les résultats obtenus durant ces trois années de doctorat ont répondu avec succès aux objectifs visés au début de la thèse et ont menés finalement à des progrès scientifiques importants. Particulièrement, nous nous sommes intéressés au développement de nouveaux photocatalyseurs hétérogènes poreux absorbants dans le visible et capables d'être récupérés et réutilisés pour plusieurs fois. De plus, nous avons cherché à réaliser des synthèses organiques sélectives au sein des milieux confinés : les pores des supports solides.

Ainsi, deux types de colorants organiques ont été utilisés comme photocatalyseurs dans le contexte de réaliser des synthèses organiques vertes. Deux méthodes d'immobilisation des colorants organiques sont utilisées. L'hétérogénéisation par liaison covalente a été utilisé pour immobiliser l'éosine Y (EY) sur des matériaux siliciques mésoporeux. L'interaction électrostatique a été choisie afin de lier le catalyseur de Fukuzumi (Acr^+ -Mes) positivement chargé aux solides poreux. Différents techniques de caractérisations (DRX, BET, ATG, IR, RMN solide et UV-Visible) ont été utilisées afin de vérifier la conservation de la structure mésoscopique de chaque matériau après modification et afin de quantifier la présence des colorants organiques sur les supports siliciques mésoporeux.

Dans le cas de l'éosine Y hétérogène, une bonne activité photocatalytique, similaire à l'EY libre (EY homogène) est observée. Une capacité de réutilisation très élevée (12 cycles photocatalytiques) est constatée en utilisant la SBA-15-APTES-EY dans la réaction d'Aza-Henry. Aucun effet de matériau-support n'a été observée sur la régiosélectivité lors de la réaction de cyclisation oxydante intermoléculaire. Un faible impact des matériaux poreux organisés est détecté sur la diastéréosélectivité dans la réaction de cyclisation type Aza-Henry. Cependant, en utilisant la réaction de cyclisation de type [2+2] un effet de matériau-support très significatif est observé, surtout en utilisant la SBA-16 présentant une mésostructure cubique. En effet, en utilisant la SBA-16-APTES-EY, le produit le moins stable est obtenu majoritairement.

Dans le cas du catalyseur de Fukuzumi hétérogène un effet de matériau-support est détecté au cours de l'isomérisation *cis*→*trans*. Une conversion en produit moins importante que l' Acr^+ -Mes libre est obtenue. Par contre, l' Acr^+ -Mes hétérogène a montré son efficacité à

Conclusion Générale

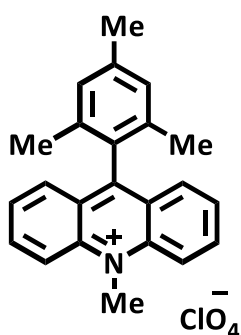
catalyser l'isomérisation dans le sens inverse (contre la thermodynamique). Par suite, le produit le plus encombré est obtenu majoritairement.

Par conséquent, les matériaux siliciques mésoporeux ont montré d'excellentes performances pour la catalyse. Des photocatalyseurs réutilisables fortement actifs et avec une sélectivité contrôlable pour les transformations organiques peuvent être obtenus grâce à ces solides poreux.

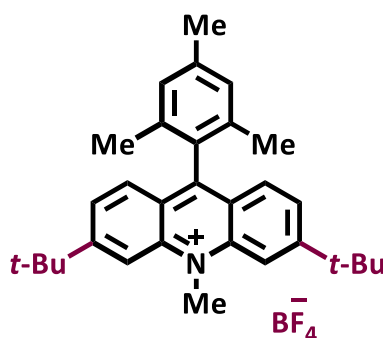
Un travail en perspective pourrait consister à passiver la surface de la SBA-16 (matériau ayant abouti à une sélectivité intéressante) afin de vérifier l'origine de son effet (effet de surface externe, effet de confinement dans les pores...).

Dans ces travaux, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la taille des pores de la SBA-15 sur la diastéréosélectivité. Une étude de l'effet de la diminution de la taille des pores pourrait être intéressante.

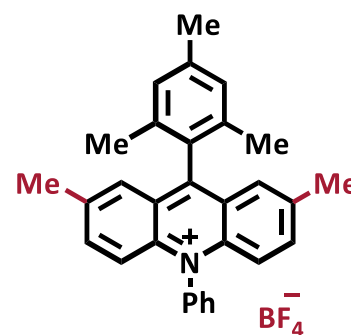
De plus, l'effet de confinement sur la photocatalyse peut être aussi étudié en utilisant des autres types de support tels que les zéolithes (en particulier les zéolithes hiérarchisées).



**Catalyseur de
Fukuzumi**



**Catalyseur de
Nicewicz 1**



**Catalyseur de
Nicewicz 2**

Concernant le catalyseur de Fukuzumi hétérogène, ce travail a été réalisé lors de la dernière année de thèse. Plusieurs efforts peuvent être menés afin d'obtenir des conversions plus élevées en produit le moins stable. D'autres dérivés de stilbène peuvent être testés. Les catalyseurs de Nicewicz peuvent remplacer le catalyseur de Fukuzumi dans le but de résoudre le problème de photoblanchiment de ce dernier.

Conclusion Générale

Partie expérimentale



Partie expérimentale

Introduction

Dans ce chapitre sont présentés : I- les différentes techniques qui ont été employées pour caractériser les photocatalyseurs hétérogènes et les molécules organiques préparées, II- Les méthodes de préparation des supports poreux et des matériaux hybrides poreux, III-les résultats des caractérisations réalisées et IV- les substrats organiques synthétisées et leurs RMN.

Le tableau II.1 résume les informations obtenues à partir de chacune des techniques utilisées.

Tableau 87: Techniques de caractérisations utilisés et informations données

| Informations | Techniques |
|--|---|
| Structure - organisation de la structure | DRX (Diffraction des rayons X) |
| Taille et forme des pores, surface spécifique, volumes poreux (micro, méso et total) | Manométrie d'adsorption/désorption d'azote (BET) |
| Morphologie des particules | Microscopie électronique à balayage (MEB) |
| % de colorant lié aux matériaux | Analyses thermogravimétriques (ATG) Spectroscopie UV-visible |
| Quantité d'Al et de Na présent dans le matériau | Spectrométrie de fluorescence X (XRF) |
| Acidité des matériaux préparés | Thermodésorption de pyridine suivie par IR |
| Présence ou absence de tensioactif, présence des organosilanes, vérification de l'incorporation de l'Al dans le matériau | Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide ^{13}C , ^{29}Si et ^{27}Al |
| Présence des groupes fonctionnels des molécules incorporées (par greffage ou adsorption) dans le matériau et des molécules organiques préparés | Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) |
| Masse moléculaires des substrats organiques | Spectrométrie de masse (SM) |
| Vérification de la structure des molécules organiques | Résonance magnétique nucléaire (RMN) du liquide ^1H et ^{13}C |

I. Préparation des matériaux et des photocatalyseurs hybrides poreux

L'éosine jaunâtre (éosine Y), la N, N-Diisopropyléthylamine (DIPEA) et le phosphate de potassium anhydre, 97 % ont été achetés auprès d'Alfa Aesar. P123, TEOS 98 %, F127, solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium (30 à 33 % p/p) et iodure de cuivre (I) ($\geq 99,5$ %) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. L'EDC et l'iodobenzène ont été achetés respectivement auprès d'Acros Organics et de FluoroChem. HCl 37% et APTES 98% ont été achetés respectivement auprès de Carlo Erba et Abcr. La 1,2,3,4-tétrahydroisoquinoléine a été achetée auprès de TCI. L'éthylène glycol a été acheté chez Riedel-de Haën, Honey-well. Tous les solvants ont été achetés auprès de VWR.

Préparation de la SMO de type SBA-15

Dans un flacon de polypropylène (PP), 2 g du tensioactif Pluronic P123 (EO₄₀PO₇₀EO₄₀ avec EO = oxyde d'éthylène et PO = oxyde de propylène) sont dissous dans une solution aqueuse acide préparée en mélangeant 9,4 ml d'acide chlorhydrique concentré (37 % en masse) et 63,7 ml d'eau distillée. La dissolution du P123 est réalisée pendant une heure, dans un bain marie à 40 °C avec une vitesse d'agitation de 500 tr/min. Après dissolution complète du tensioactif, 4,3 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont ajoutés lentement avec une vitesse de 8 ml/min à l'aide d'une pompe péristaltique. La solution est maintenue sous agitation pour 5 min afin d'homogénéiser le milieu réactionnel après l'ajout du précurseur de silice. La température du bain marie est maintenue à 40 °C pour 2 h de mûrissement. L'étape de vieillissement est réalisée en plaçant le flacon fermé contenant le milieu réactionnel dans une étuve à 90 °C pendant 24 h [114]. La phase solide est récupérée par filtration sur Büchner et lavée avec une grande quantité d'eau distillée (environ 200 ml) puis séchée à l'étuve à une température de 70 °C pendant une nuit. Pour libérer les mésopores obstrués par le tensioactif, le solide est calciné dans un four à moufle avec une montée en température jusqu'à 300 °C pendant 6 h et un plateau (maintien de la température à 300 °C) de 4 h (**Figure 113**).

[114] D. Zhao, J. Feng, S. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **1998**, 279, 548-552

Partie expérimentale

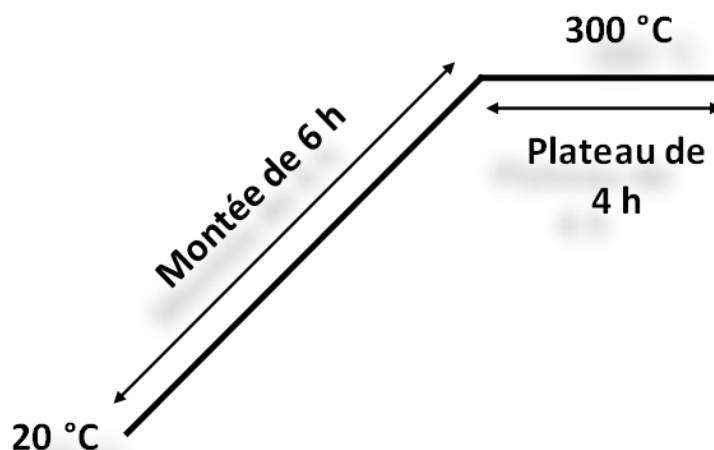


Figure 113 : Protocole de calcination utilisé pour la SBA-15

Préparation de la SMO de type SBA-15+TMB

Le protocole est similaire à celui de la SBA-15 dans des proportions plus importantes avec l'ajout de 1,3,5-triméthylbenzène un agent de gonflement de micelle selon un rapport molaire TMB/P123 de 0,1 après dissolution du tensioactif P123 (7 g) dans la solution acide (39,2 g HCl + 223,5 g eau distillé) à 40 °C. Le milieu réactionnel est agité pour une heure à 40 °C. Ensuite 14,86 g de la source de silice (TEOS) sont ajoutés comme pour la SBA-15 avec une vitesse de 8 ml/min et la température est maintenue pour 2 h. Le milieu réactionnel est ainsi placé dans une étuve de 90 °C pour 24 h. Le solide est récupéré par filtration Büchner puis calciné dans un four à 300 °C (6 h de montée puis 4h de plateau) [115].

Préparation de la MCF

Le MCF, qui est une mousse mésocellulaire, a été préparé comme une SBA-15+TMB, à l'exception d'une quantité plus importante de triméthylbenzène (TMB), comme indiqué ailleurs [116]. Ainsi, 7 g du tensioactif P123 ont été dissous dans une solution diluée d'acide chlorhydrique (39,2 g HCl + 223,5 g d'eau). Ensuite, 0,7 g de TMB (rapport molaire TMB/P123 = 0,6) ont été ajoutés. Le mélange a été agité à une vitesse de 500 tr/min, sous 40 °C pendant 1 h. Le TEOS (14,86 g) a ensuite été ajouté lentement (8 mL/min). Ensuite, le mélange a été laissé à 40 °C pendant 2 h sans agitation, puis vieilli à 90 °C pendant 24 h. Le matériau a été

[115] J. S. Lettow, Y. J. Han, P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. Zhao, G. D. Stucky, J. Y. Ying, *Langmuir*, **2000**, *16*, 8291-8295.

Partie expérimentale

filtré et lavé avec de l'eau distillée puis séché à 70°C. L'élimination du tensioactif a été réalisée par calcination à 300 °C pendant 6 h.

Préparation de la SMO de type SBA-16

Dans une solution acide préparée par l'ajout de 22 ml d'acide chlorhydrique concentré (HCl 37%) à 146 ml d'eau distillée, 2 g du tensioactif pluronic F127 (EO₁₀₆PO₇₀EO₁₀₆) sont dissous à 60 °C avec une agitation de 500 tr/min. La source de silice (9,9 g), le tétraéthylorthosilicate (TEOS), est ajouté avec une vitesse de 8 ml/min sous la même température et en maintenant l'agitation pour 10 min seulement. La solution est gardée dans ses conditions pendant 2 h. Ensuite, le milieu réactionnel est placé dans une étuve de 80 °C pour 24 h. Les traitements réalisés sont les mêmes que ceux de la SBA-15. Ainsi, le solide est récupéré par filtration sur Büchner en lavant avec de l'eau distillée. La calcination est faite à une température de 300 °C avec une montée de 6 h et un plateau de 4 h [116].

Préparation de la silice de Stöber non poreuse

Une solution à base d'ammoniaque a été préparée par le mélange de 9 ml d'ammoniaque (~26,5 %) avec 27,5 ml d'eau distillée et 199 ml d'éthanol. Le mélange est agité à température ambiante pendant 30 min. Ensuite, 14,5 ml de tétraéthylorthosilicate (TEOS) sont ajoutés en maintenant l'agitation pendant une heure. Après réaction, la suspension a été centrifugée à 10 000 tour/min pour recueillir le précipité constitué de particules de silice. Cinq cycles de lavage à l'eau déminéralisée sont réalisés en utilisant une centrifugeuse avec une vitesse de 10000 tr/min. Le solide est séché dans une étuve de 120 °C pendant 2 h [107].

Préparation du matériau acide : Li-Al-SBA-15

La méthode de préparation de l'Al-SBA-15 est décrite comme suit : 5 g de SBA-15 pré-synthétisées sont mis en suspension dans 527 ml d'eau distillée. 1,355 g de précurseur d'aluminium (NaAlO₂, 99%) sont ajoutés au milieu réactionnel. Le mélange est agité pendant une nuit. Le solide récupéré par filtration est lavé avec une grande quantité d'eau, puis calciné à 550 °C dans un four à moufle avec une vitesse de chauffage de 2 °C/min suivi d'un plateau de 5 h à 550 °C. Le matériau Al-SBA-15 (3 g) est ainsi mis en suspension dans une solution aqueuse de LiBr (0,5 M, 100 ml) sous agitation pendant 2 h puis filtré et séché dans une étuve

[116] D. Y. Zhao, Q. S. Huo, J. L. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6021-6036.

Partie expérimentale

de 80 °C pendant 90 min. Cette procédure est répétée trois fois afin de charger le matériau par une quantité significative de Li⁺ [101].

Préparation de la SBA-15-CH₃

5 g de la SBA-15 brute (As-SBA-15) sont mis en suspension dans 400 ml de toluène, 25 ml de triméthylchlorosilane sont ensuite ajoutés goutte à goutte. Le mélange est mis sous reflux (80 °C) pendant 24 h. Une filtration ultérieure et des lavages au toluène sont effectués pour récupérer la SBA-15 brute silylé (As-SBA-15-CH₃) [117]. L'extraction du tensioactif est réalisée en utilisant un extracteur soxhlet : 1 g de la SBA-15 brute silylé (As-SBA-15-CH₃) est extrait en présence de 125 ml d'éthanol sous reflux pendant 48 h.

Préparation de la SBA-15-TMS

La SBA-15 brute (As-SBA-15) est préparée comme décrit dans la partie précédente (préparation de la SBA-15-CH₃), en mélangeant le tensioactif avec la source de silice sous les mêmes conditions et en réalisant un jour de vieillissement à 90 °C. Cependant, après vieillissement du matériau, le solide est filtré sans être lavé, puis il est séché à l'air libre. Cette fois, un rechargement du matériau par le tensioactif P123 est faite pour obtenir la Re-SBA-15. Ainsi, 20 g de P123 sont dissous dans 70 ml d'éthanol à 40 °C sous agitation magnétique. Après dissolution, 5 g de l'As-SBA-15 pré-préparée sont ajoutés et le mélange est agité pendant 24 h à température ambiante. Une filtration sans lavage est réalisée pendant une demi-heure pour pouvoir récupérer le matériau. Un séchage dans une étuve de 80 °C est faite pour une heure. Une fois le rechargement achevé, la silylation de la surface externe a lieu. Dans ce protocole, l'hexaméthylidisilazane (HMDS) a été utilisé pour la silylation de la surface. 19,4 ml de HMDS sont ajoutés sous azote à 1,94 g de Re-SBA-15. Le mélange est agité 3 h à température ambiante. Une filtration est réalisée ultérieurement en lavant avec une grande quantité d'hexane. Le solide a été séché 15 min sous vide (par filtration). Cette étape de silylation donne lieu au matériau Re-SBA-15-TMS [107]. L'élimination du tensioactif est réalisée par la même méthode utilisée dans la partie I. 3. 1, soit avec un extracteur soxhlet, en présence d'éthanol sous reflux pour 48 h.

[117] D. Ballivet-Tkatchenko, F. Bernard, F. Demoisson, L. Plasseraud, S. R. Sanapureddy, *ChemSusChem*, **2011**, 4, 1316-1322.

Préparation de l'éosine Y hétérogène

Fonctionnalisation des matériaux :

La fonctionnalisation des matériaux par l'APTES est réalisée en mélangeant sous atmosphère de N₂ 1 g de matériau (SBA-15, SBA-16, Stöber ou MCF) activé (chauffé sous vide à 100 °C pendant 1 h) avec 15 ml de toluène et 1ml de 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). La réaction a été réalisée sur un montage à reflux à 110-115°C pendant 5 heures. Le solide obtenu a été lavé avec EtOH et centrifugé 5 fois puis séché pendant une nuit dans le four à 70°C [40].

Couplage avec EY

Le couplage d'EY avec les matériaux fonctionnalisés par APTES a été réalisé selon le protocole suivant : 1 g d'EY et 3 équiv d'1-éthyl-3-(3-diméthylaminopropyl)carbodiimide (EDC) ont été dissous dans 15 mL d'éthanol, le mélange a été agité à l'abri de la lumière pendant une demi-heure afin d'activer l'EDC. Après cela, 1 g du solide modifié par APTES a été ajouté au mélange, où il a été laissé sous agitation en l'absence de lumière. Après 24 h, la réaction a été arrêtée avec 10 ml d'eau pour désactiver l'EDC non réagi. Le solide obtenu a été lavé plusieurs fois (\approx 10 fois) avec de l'éthanol jusqu'à obtention d'une coloration claire du surnageant. Ensuite, il a été séché sous vide [40].

Immobilisation de l'Acr⁺-Mes :

Préparation du PBS :

8 g de NaCl, 0,2 g de KCl, 1,42 g de Na₂HPO₄ et 0,24 g de KH₂PO₄ sont dissous dans 1 l de l'eau distillée. Le pH est ajusté en ajoutant de HCl (1 molaire) ou de NaOH (1molaire).

Immobilisation de l'Acr⁺-Mes

50 mg du catalyseur de Fukuzumi sont dissous dans 100 ml de solution tampon (PBS). 1000 mg du matériaux (soit SBA-15, SBA-16, MCF ou SBA-15-TMS) sont rajoutés au milieu réactionnel. Une agitation de 16 h est réalisée. Plusieurs centrifugations (\approx 10) sont ainsi faites afin de séparer le solide modifié du solvant contenant la quantité de catalyseur de Fukuzumi qui n'a pas été lié au matériau. Le solide est séché sous vide pour 2 h. Le surnageant est récupéré afin d'être analysé par UV-Visible. En se basant sur un courbe d'étalonnage, la quantité de l'acridinium lié peut-être ainsi déduit.

II. Techniques de caractérisation

II.1 Diffraction de Rayons X (DRX)

Cette technique non destructive de l'échantillon consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayons X sur un échantillon de poudre déposé uniformément sur une plaque de verre dépolie.

La diffraction de rayons X est généralement utilisée sur des cristaux afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leurs cristallinités. Dans le cas de silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure poreuse régulière bien organisée à l'échelle mésoscopique. Ce qui permet d'observer des pics de diffraction aux bas angles et donc de déterminer le paramètre de maille a et le degré d'organisation à longue distance.

Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller ($h\ k\ l$) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle θ qui peut être relié à la distance inter-réticulaire d'après la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{Equation } I)$$

Avec :

- d : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)
- θ : l'angle d'incidence
- n : l'ordre de diffraction
- λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

Conditions opératoires : Les données DRX aux bas angles ont été collectées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anticathode au cuivre (raie $K\alpha$: $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) à une tension de 50 kV et une intensité de 40 mA. Le balayage est effectué entre $0,5$ et 10° de 2θ , avec un pas de $0,02^\circ/\text{s}$.

II.2 Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote est la technique la plus employée pour caractériser les propriétés texturales des matériaux poreux telles que leurs surfaces spécifiques, leurs volumes poreux, la distribution en taille et le diamètre moyen des pores... Pour ce faire, les

Partie expérimentale

isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K des matériaux sélectionnés sont généralement enregistrées et ensuite analysées.

La silice mésoporeuse à étudier, préalablement dégazée afin de libérer au mieux la porosité, est placée dans une cellule de mesure de volume connu. A température fixée, de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous pression initiale (P_i) connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre P . La mesure de la différence de pression ($P_i - P$) permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé par échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil Micromeritics, modèle : Tristar. Les échantillons sous forme de poudre ont été placés dans la cellule de mesure pour dégazer toutes les molécules d'eau (ou solvant organique) adsorbées. Le dégazage du matériau a été effectué à 100 °C pendant 16 h sous 10^{-2} Torr. Nous avons choisi des conditions de dégazage relativement douces pour éviter la déhydroxylation des silanols présents au sein du matériau et la dégradation des molécules organiques greffées ou adsorbées. La cellule de mesure est ensuite placée dans un Dewar rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à -196 °C tout au long de la mesure, température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide. Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) en fonction de la pression relative d'azote (p/p^0).

Six types distincts d'isothermes sont classées par l'IUPAC (**Figure 114**) [118, 119].

- L'isotherme de type I correspond à l'adsorption en phase gazeuse sur des solides microporeux (diamètre des pores inférieurs à 20 Å). Elle est concave par rapport à l'axe P/P^0 surtout à des très faibles valeurs P/P^0 , cela est due à des interactions adsorbat-adsorbant améliorées dans des micropores étroits. Elle est typique de l'adsorption monocouche avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. C'est le cas rencontré pour les zéolithes et les charbons actifs.
- Les isothermes de types II résultent d'une adsorption monocouche-multicouche sur une surface ouverte et sont caractéristiques des matériaux non poreux et macroporeux.

[118] K.S.W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.

[119] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, 1051-1069.

Partie expérimentale

- Les isothermes de types III, présentant une courbure convexe et donc pas de formation de monocouche identifiable. Elles sont rares et caractérisent des interactions adsorbant-adsorbant très faibles. Les molécules adsorbées sont regroupées autour des sites les plus favorables à la surface d'un solide non poreux ou macroporeux.
- Les isothermes de type IV, sont caractéristiques des matériaux mésoporeux (diamètre des pores compris entre 20 et 500 Å) et présentent généralement un phénomène d'hystérèse. Le comportement d'adsorption dans les mésopores est déterminé par les interactions des adsorbants ainsi que par les interactions entre les molécules à l'état condensé. Dans ce cas, l'adsorption initiale monocouche-multicouche sur les parois des mésopores est suivie d'une condensation des pores. La condensation des pores est le phénomène par lequel un gaz se condense en une phase liquide dans un pore à une pression P inférieure à la pression de saturation P^0 du liquide en vrac.
- Les isothermes de type V, présentant une courbure convexe, sont aussi assez rares. Dans la plage P/P^0 basse, la forme de l'isotherme V est très similaire à celle du type III, ce qui peut être attribué à des interactions adsorbant-adsorbant relativement faibles. A des P/P^0 plus élevé, le regroupement moléculaire est suivi d'un remplissage des pores. Ce type d'isotherme est observé lors de l'adsorption de l'eau sur des adsorbants hydrophobes microporeux et mésoporeux.
- L'isotherme de type VI est représentative de l'adsorption couche par couche sur une surface non poreuse très uniforme. La hauteur du pas représente désormais la capacité de chaque couche adsorbée, tandis que la netteté du pas dépend du système et de la température. Parmi les meilleurs exemples d'isothermes de type VI figurent celles obtenues avec de l'argon à basse température sur des noirs de carbone graphités.

Partie expérimentale

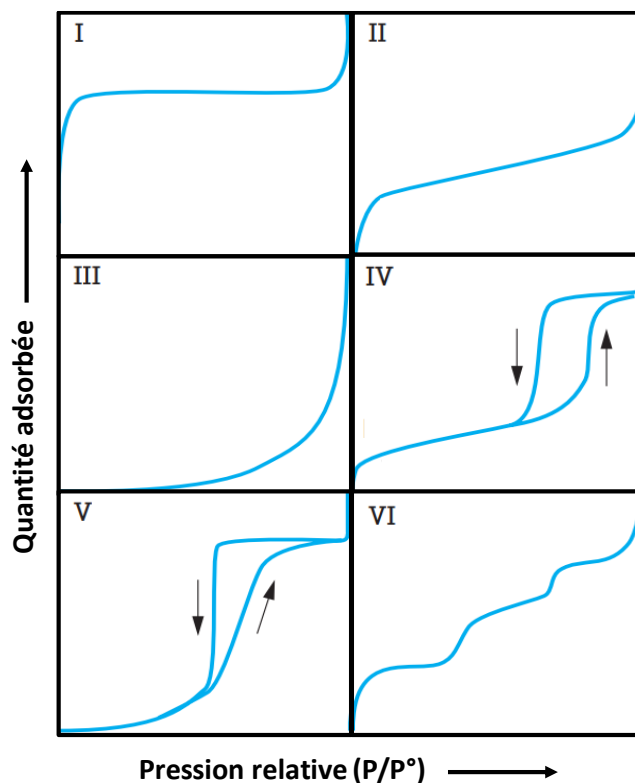


Figure 114: Représentation de l'allure des six isothermes d'adsorption et de désorption selon la classification de l'IUPAC [120]

Dans certains cas des matériaux mésoporeux, l'adsorption du N_2 a lieu par condensation capillaire. La désorption n'est alors pas réversible d'où la formation d'un palier de saturation de longueur variable qu'on appelle hystérèse (Figure 115).

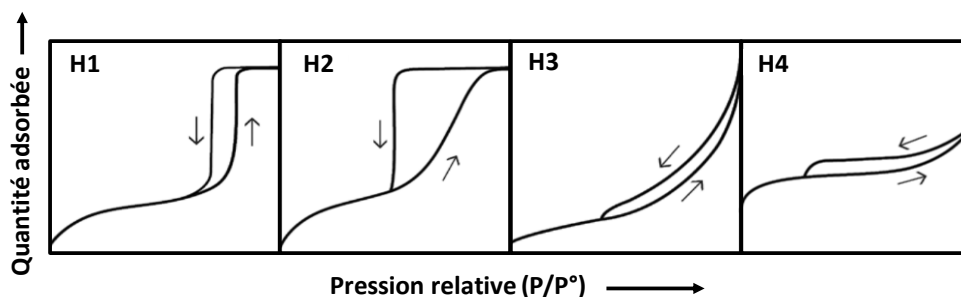


Figure 115: Classifications des différentes hystérèses d'adsorption d'après l'IUPAC [121]

On parle d'hystérèse de type H1 si les branches d'adsorption et de désorption sont parallèles, la taille des mésopores possède alors une distribution étroite et uniforme (cas des mésopores cylindriques). Les boucles d'hystérésis de type H2 sont données par des structures de pores plus

[120] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F.Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.W.S. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87, 1051-1069.

[121] M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 3169-3183.

Partie expérimentale

complexes. La branche de désorption très raide, peut être attribuée soit au blocage/percolation des pores dans une gamme étroite de cols de pores, soit à l'évaporation induite par cavitation. Une hystérèse de type H3 est obtenue dans le cas des agrégats qui n'ont pas de mésoporosité définie. La boucle H4 présentant une branche d'adsorption à faible p/p° est associée au remplissage des micropores [122].

La surface spécifique (S_{BET}) d'un matériau est l'étendu de la surface interne et externe, accessible à un adsorbable et rapportée à un gramme de solide. Elle est ainsi exprimée en m^2/g de solide. Cette surface peut être déterminée en utilisant la méthode dite BET (Brunauer, Emmet et Teller) [123]. L'équation BET sous sa forme linéaire est la suivante :

$$\frac{P/P^\circ}{V(1 - P/P^\circ)} = \frac{1}{V_{mono} C} + \frac{C - 1}{V_{mono} C} \times \frac{P}{P^\circ} \quad (\text{Equation II})$$

Avec :

- V : le volume de diazote adsorbé à la pression d'équilibre p (cm^3/g STP),
- V_{mono} : le volume de la monocouche de diazote adsorbé sur le solide (cm^3/g STP),
- P° : la pression de saturation de la vapeur d'azote,
- C : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote (E_L).

Après avoir déterminé le volume V_{mono} , la surface S_{BET} est obtenue à partir de l'équation suivante :

$$S_{BET} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_{STP}} = 4,35 \times V_{mono} \quad (\text{Equation III})$$

Où :

- S_{BET} : surface spécifique du matériau (m^2/g),
- n : nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égale à V_{mono} / V_{STP} (à savoir 22,4 L/mol),
- N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$),
- σ : surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$) [124]

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbée dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation :

[122] K.S.W. Sing, *Pure. Appl. Chem.*, **1982**, 54, 2201-2218.

[123] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Academic Press. San Diego*, **1999**.

[124] P. H. Emmet, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 1553.

Partie expérimentale

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} V}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \times 10^{-3} \times V \quad \text{Pour } P/P^{\circ} > 0,95 \quad (\text{Equation IV})$$

Où :

- V_{poreux} : le volume d'azote en cm^3/g ,
- ρ_{gaz} : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),
- ρ_{liquide} : la masse volumique de l'azote à l'état liquide ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),
- V : le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre P (cm^3/g STP).

Le volume microporeux est estimé à l'aide de la méthode t-plot, basée sur la relation :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{micro}} + S_{\text{ext}} t \quad (\text{Equation V})$$

Avec :

V_{ads} : est le volume de diazote adsorbé à la pression relative p/p^0 (cm^3/g STP),

S_{ext} : est la surface spécifique non relative aux micropores (surface externe),

t : est l'épaisseur de la couche de diazote adsorbée sur le matériau à la pression relative p/p^0 .

L'épaisseur « t » peut être déterminée à l'aide de l'équation de Harkins-Jura :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P^0}}} \quad (\text{Equation VI})$$

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes. Dans le cadre de ce travail, l'ensemble des échantillons poreux utilisés sont des matériaux mésoporeux. Ainsi, la distribution en taille de pore des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode dite de BdB (Broekhoff-de-Boer) [125] appliquée sur la branche de désorption. Cette méthode découle d'une analyse thermodynamique de l'adsorption physique des gaz sur un solide et du phénomène de condensation capillaire.

II.3 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées qui nécessitent une exploitation des données.

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie y compris la taille et la forme des particules, leur rugosité de surface ainsi que la présence des macropores. Elle

[125] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer, *J. Catal.*, **1968**, 10, 377.

Partie expérimentale

consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. La surface est préalablement rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or. L'interaction entre les électrons et le matériau engendre l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires, ces derniers permettront la reconstruction d'une image agrandie de la surface du matériau.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope JSM-7900F en appliquant une tension d'accélération des électrons de 7 kV. L'échantillon est préparé en déposant la poudre sur un support en aluminium recouvert d'un adhésif double face à base de carbone. Il est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche d'or (épaisseur ≈ 10 nm) en utilisant un appareil de type BAL-TEC SCD 004.

II.4 Analyses Thermogravimétriques (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) sert à mesurer les pertes de masse d'un échantillon en fonction de la température. Ainsi, cette technique permet de quantifier les teneurs en eau physisorbée, en matière organique (tensioactif, colorants) ou en silanols.

L'ATG est souvent couplée avec une analyse thermodifférentielle (ATD) qui représente l'échange de chaleur. L'ATD résulte de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide) qui sont soumis au même traitement thermique. Cette analyse est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques (changement d'état, de phase) ou chimiques (perte d'eau ou de matière organique) lors d'un cycle thermique. Par suite, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans l'échantillon, donnent lieu à une variation d'enthalpie. Ces variations d'enthalpie se traduisent par des effets thermiques qui modifient la température de l'échantillon par rapport à la référence. $\Delta T=0$ en absence de phénomène, $\Delta T>0$ pour une réaction exothermique comme pour la décomposition de la matière organique et $\Delta T<0$ pour une réaction endothermique comme pour l'élimination de l'eau physisorbée.

Ainsi, en combinant ATG et ATD, on peut corrélérer les variations thermiques avec les différentes pertes de masse.

Les deux analyses thermiques ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur METTLER – TOLEDO TGA/DSC1 LF1100. Une masse d'environ de 5 mg d'un échantillon est déposée dans un creuset de 70 μ L de volume en alumine. Les traitements thermiques ont été effectués sous une atmosphère d'air reconstituée (80 % d'azote et 20 % d'oxygène) avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min de 30°C à 800 °C.

Partie expérimentale

Dans le cadre de ce travail, les pertes en masses observées aux alentours de 100°C sont principalement dues à la désorption d'eau et/ou de solvants physisorbés. Par la suite, en fonction de matériaux, les pertes en masses entre 100 – 800°C sont liées à la décomposition des fonctions de surface (greffées ou liées...) et à la déhydroxylation.

II.5 Spectrométrie de fluorescence X

La technique de spectrométrie de fluorescence X (XRF) permet l'analyse élémentaire, la présence et la concentration des éléments lourds de l'oxygène à l'uranium présents dans un échantillon.

En effet, lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements X, les électrons de la première couche des atomes (couche électronique K) sont éjectés. Les électrons des couches périphériques (L, M, N...) viennent remplir la lacune créée en libérant une énergie sous forme de photon X. Cette énergie libérée correspond à la différence d'énergie entre la couche qui fournit l'électrons et celle où la lacune du cœur (énergie K_{α}) (**Figure 116**).

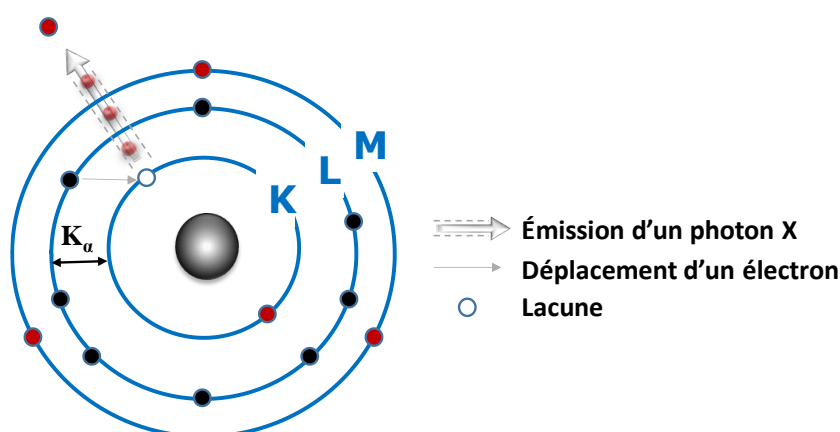


Figure 116 : Représentation du phénomène d'émission d'un photon X

Cette émission spontanée de photons caractérise le phénomène de fluorescence X propre à chaque atome et qui permet donc leur identification. Le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément chimique dans l'échantillon, une analyse quantitative est alors possible. Par ailleurs, plus l'élément est léger, plus l'énergie du rayonnement est faible. Il en résulte que les éléments lourds (numéro atomique > 20) sont les plus détectables.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type PHILIPS MAGIX. Les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles en compactant 200 mg de poudre de matériaux à l'aide d'une presse.

Partie expérimentale

Au cours de ce travail, nous avons eu recours à cette technique pour vérifier et quantifier la présence de l'atome d'aluminium, de sodium (de lithium par soustraction de % de sodium) dans nos échantillons.

II.6 Etude de l'acidité : Thermodésorption de pyridine suivie par spectroscopie infrarouge

L'interaction des molécules sondes avec les différents fonctions acides (Lewis et Brønsted) d'un échantillon dépend à la fois de la basicité de ces molécules et de la température. Ainsi, une molécule fortement basique est capable d'arracher un proton ou de se coordiner sur une charge positive d'un matériau.

La pyridine est une des molécules sondes les plus utilisés pour l'étude de l'acidité des solides. Son doublet non liant sur l'atome d'azote lui permet de réagir comme une base de Brønsted, en arrachant un proton à la structure mésoporeuse ou une base de Lewis en se coordonnant à une lacune électronique intra ou extra-réseau (site de Lewis). Elle peut alors former deux complexes : ion pyridinium PyH^+ avec les sites de Brønsted (distingué par l'apparition d'une bande à 1545 cm^{-1}) et PyL avec les sites de Lewis (1454 cm^{-1})

Les quantités en sites acides sont déterminés à partir de l'aire des bandes PyH^+ et PyL respectivement selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times S}{\varepsilon \times m} \quad (\text{Equation } V)$$

Avec :

- C ($\mu\text{mol/g}$) : est la quantité de sites acides (Brønsted ou Lewis),
- A (cm^{-1}) : est l'aire des bandes infrarouge en unité d'adsorbance,
- S (cm^2) : est la surface de la pastille,
- ε ($\text{cm}/\mu\text{mol}$) : est le coefficient d'extinction molaire,
- m (mg) : est la masse de la pastille.

Les mesures d'acidité ont été réalisées par Pr. L. Pinard, à l'université de Poitiers (LC2MP).

II.7 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase solide

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des spins nucléaires des atomes considérés soumis à un champ magnétique. Sous l'effet de ce dernier, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement magnétique puis se relaxer. L'énergie mis en jeu durant ce phénomène correspond à une fréquence très précise qui permet l'observation des propriétés quantiques

Partie expérimentale

magnétiques des noyaux. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance. Ainsi, les noyaux qui possèdent un moment magnétique nucléaire (^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{27}Al , ...) se comportent comme des aimants microscopiques caractérisés par une grandeur quantique : le spin nucléaire I (résultante de moments cinétiques des nucléons) [126].

Par conséquent, en mesurant le déplacement chimique (δ exprimé en ppm) par rapport à une référence, cette technique permet de quantifier l'environnement local du noyau étudié [127, 128]

Dans le cadre de ce travail, la RMN à l'état solide a été utilisée pour identifier et quantifier plusieurs espèces : la RMN ^{29}Si pour identifier les espèces siliciques (silanols du matériau) et confirmer le greffage des organosilanes, la RMN ^{13}C pour confirmer l'élimination du tensioactifs, la RMN ^{27}Al pour vérifier la coordination de l'élément Al dans le matériau.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance II 300 ou 400 MHz (champ magnétique B_0 respectivement égaux à 7,1 T et 9,4 T). La sonde employée est de type BB 7 mm pour les trois noyaux étudiés (Tableau 18). Les rotors utilisés sont constitués d'un corps en zircone et d'un bouchon à ailettes en téflon.

Tableau 18: Conditions d'enregistrement des spectres RMN

| | ^1H | ^{13}C | ^{29}Si |
|--|--------------|-----------------|------------------|
| Séquence | MAS | CPMAS | MAS + DEC |
| Durée de l'impulsion (μs) | 5 | 5 | 2,5 |
| Angle d'impulsion | $\pi/2$ | $\pi/4$ | $\pi/6$ |
| Temps de recyclage (s) | 5 | 5 | 80 |
| Temps de contact (μs) | - | 1000 | 10000 |
| Vitesse de rotation (Hz) | 4000 | 4000 | 4000 |

[126] C.A. Feyfe, Press Guelph, 1983.

[127] L. Delevoye, J.-P. Amoureux, *Thèse de l'Université de Sciences et Technologie de Lille, 1998.*

[128] M. Mehring, Spingler-Verlag Berlin Heidelberg, 1983.

Partie expérimentale

Les décompositions des spectres RMN réalisées dans le but de déterminer la proportion des espèces correspondantes ont été effectuées avec le logiciel DMfit [129].

II.8 Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier consiste à faire absorber un échantillon par un rayonnement infrarouge. L'absorption de ce rayonnement se traduit par l'apparition des bandes caractéristiques des liaisons chimiques présentes dans la poudre à analyser. Ainsi, l'identification de ces liaisons permet de déterminer les groupes fonctionnels présents dans le matériau.

Dans ce travail, la spectroscopie infrarouge est utilisée dans deux buts : caractériser les matériaux poreux (vérifier l'élimination du tensioactif et confirmée la présence des molécules greffées (APTES, EY...), caractériser les molécules organiques (déterminer les groupes fonctionnels et à quelles familles elles appartiennent).

Les spectres FT-IR des matériaux ont été enregistrés à partir de pastilles (1 % massique) dans du KBr sur un spectromètre Bruker Equinox IFS55 équipé d'un détecteur pyroélectrique (type DTGS) avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les spectres IR des molécules organiques ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin, Elmer Spectrum Two équipé d'un détecteur de type (DTGS t) avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$.

II.9 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) en phase liquide

La résonance magnétique nucléaire à l'état liquide aussi bien qu'à l'état solide concerne essentiellement les noyaux dont les valeurs du spin nucléaire "I" sont supérieures à $\frac{1}{2}$, exemple ^1H , le ^{13}C , le ^{19}F ...

Cette technique est utilisée pour identifier les molécules organiques synthétisées (produits de départ) et obtenues après photocatalyse (produits).

Les spectres RMN en phase liquide sont enregistrés sur des spectromètres Bruker Avance 400 et 500 MHz. Les solvants utilisés sont des solvants deutérés tels que : le chloroforme (CDCl_3), l'acétonitrile (CD_3CN) et l'acétone ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport à une référence interne (en utilisant les solvants non-deutérés résiduels, présents dans les solvants deutérés). Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Les abréviations suivantes sont utilisées : (s) :

[129] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. LeClavé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujol, Z. Gan, G. Hoaston, *Magn. Reson. Chem.*, **2002**,40,70-76.

Partie expérimentale

singulet, (d) : doublet, (t) : triplet, (q) : quadriplet, (dd) : doublet de doublet, (dt) : doublet de triplet, (m) : multiplet.

II.10 Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse utilisée pour détecter et identifier des molécules. Elle permet en se basant sur la détermination des masses dans une molécule d'identifier sa structure chimique.

Les spectres de masse ont été réalisés dans notre travail, sur les appareils de HEMS, Agilent Technologie 6510 series, QTof LC/MS (source dual ESI, mode positif) et de LCMS, Agilent Technologies 1100 series, couplé à une MSD/5 L.

II.11 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible) consiste à irradier l'échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde varie de 190 nm à 800 nm. Pour les longueurs d'onde correspondant à la différence d'énergie entre une orbitale moléculaire occupée par un électron et une orbitale moléculaire inoccupée, une partie du rayonnement est absorbée par l'échantillon et l'électron effectue alors une transition depuis l'orbitale qu'il occupe vers l'orbitale vide. La longueur d'onde à laquelle le rayonnement est absorbé est donc caractéristique de la différence d'énergie entre les orbitales moléculaires occupées et inoccupées de l'espèce chimique absorbant ce rayonnement. La quantité de rayonnement absorbée par l'échantillon à cette longueur d'onde est proportionnelle à la concentration de cette espèce chimique et permet d'évaluer quantitativement sa concentration.

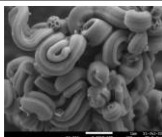
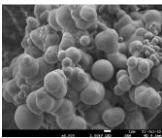
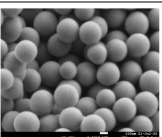
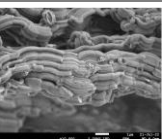
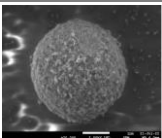
La spectroscopie UV-visible est utilisée dans ce travail pour quantifier les colorants dans les matériaux. Après réaction entre le colorant et le matériau, des centrifugations sont réalisées (≈ 10) afin de séparer le solide modifié du solvant contenant le colorant organique qui n'a pas été lié au matériau. Ensuite, le surnageant est collecté. Par mesure de l'absorbance du surnageant et en se basant sur un courbe d'étalonnage, la concentration du colorant non lié est déterminée et par suite celle liée est déduite.

Les spectres de réflectance diffuse ont été enregistrés entre 200 et 800 nm par un appareil Perkin Elmer Lambda.

III. Caractérisations des photocatalyseurs hétérogènes

La taille et la forme des particules solides synthétisés ont été déterminé par microscopie à balayage électronique (**Tableau 19**)

Tableau 19 : Mesure de la taille des particules

| Entrée | Matériaux | Image MEB | Taille des particules |
|--------|---------------|---|---|
| 1 | SBA-15 |  | Longueur = $1.9 \pm 1.1 \mu\text{m}$ largeur = $0.4 \pm 0.1 \mu\text{m}$ |
| 2 | SBA-16 |  | Diamètre = $2.3 \pm 2.3 \mu\text{m}$ |
| 3 | Stöber silica |  | Diamètre = $2.8 \pm 0.7 \mu\text{m}$ |
| 4 | SBA-15+TMB |  | Longueur = $2.3 \pm 0.6 \mu\text{m}$ Largeur = $0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ |
| 5 | MCF |  | Diamètre = $3.2 \pm 0.6 \mu\text{m}$ |

La RMN ^{27}Al de l'échantillon Al-SBA-15 est présente dans la **figure 117**.

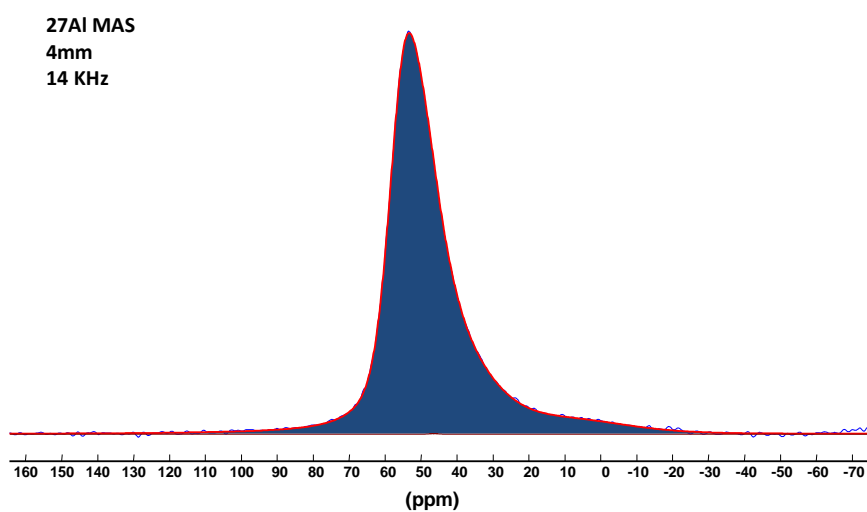


Figure 117: Spectre RMN ^{27}Al du matériau Al-SBA-15

Partie expérimentale

Cette figure montre la présence des atomes d'aluminium à un déplacement chimique +60 ppm. Cette déplacement est caractéristique des espèces aluminium tétracoordinés AlIV (aluminium intra-réseau).

Les caractérisations des photocatalyseurs synthétisés tels que la DRX, l'adsorption-désorption d'azote, l'IR et l'ATG sont présentes dans les figures suivantes.

1-SBA-15+TMB-APTES-EY

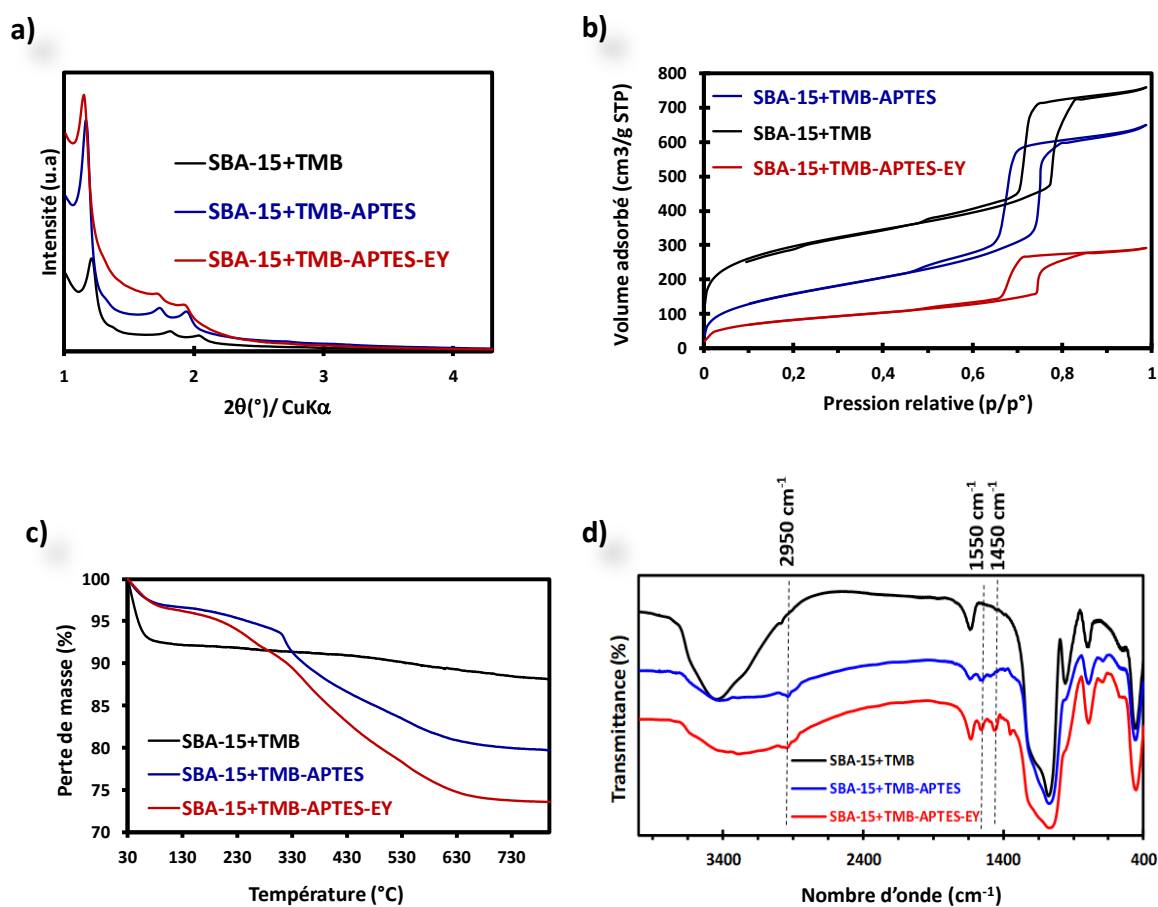


Figure 118 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectre IRTF des silices SBA-15+TMB, SBA-15+TMB-APTES et SBA-15+TMB-APTES-EY

2-MCF-APTES-EY

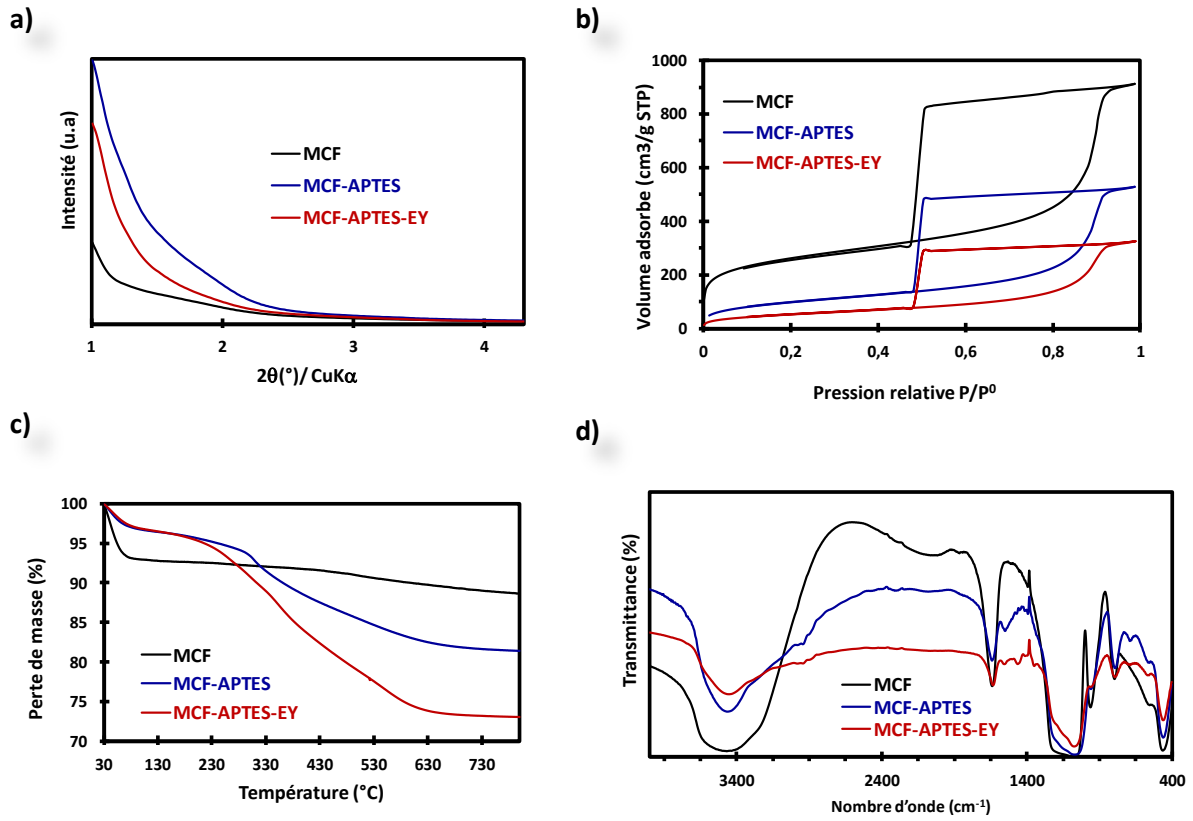


Figure 119 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectre IRTF des silices MCF, MCF-APTES et MCF-APTES-EY

Partie expérimentale

3-SBA-16-APTES-EY

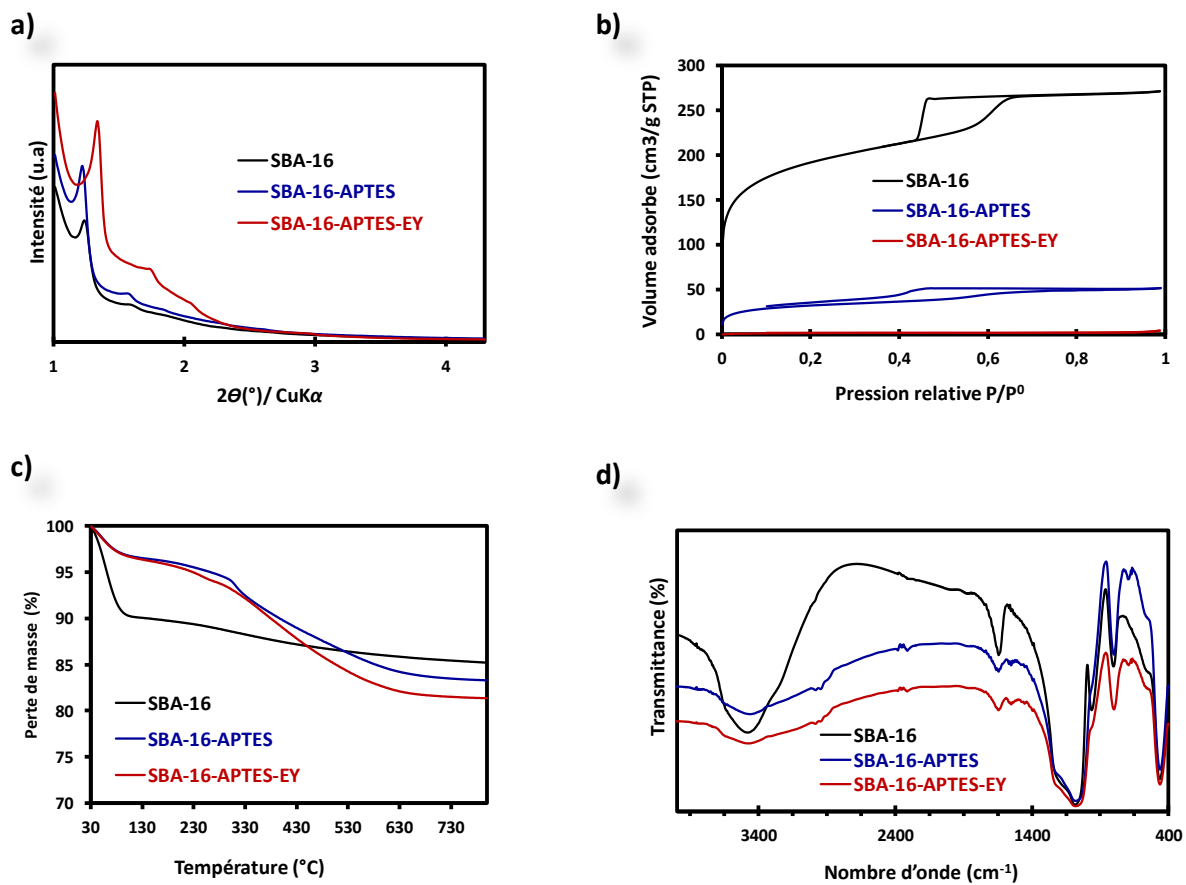


Figure 120 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectre IRTF des silices SBA-16, SBA-16-APTES et SBA-16-APTES-EY

Partie expérimentale

4-Stöber-APTES-EY

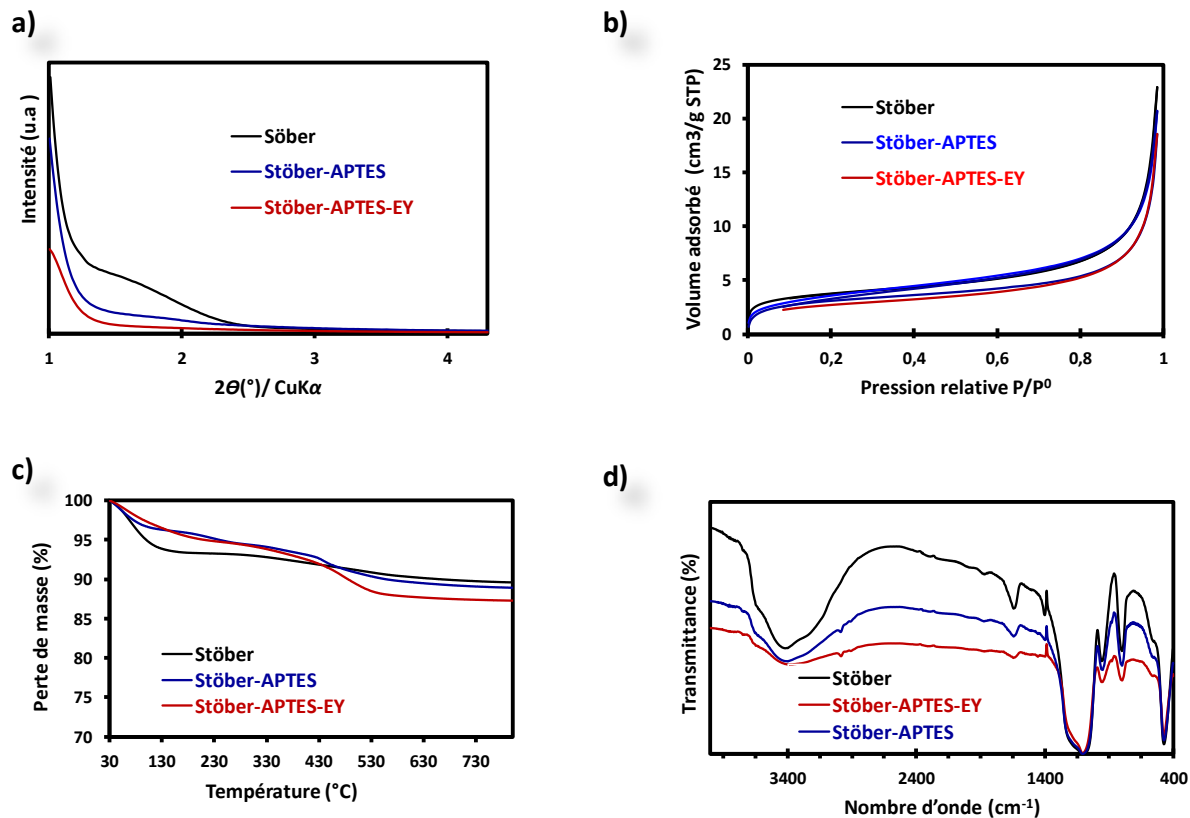


Figure 121 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectre IRTF des silices Stöber, Stöber -APTES et Stöber -APTES-EY

Partie expérimentale

5-SBA-15-CH₃-APTES-EY

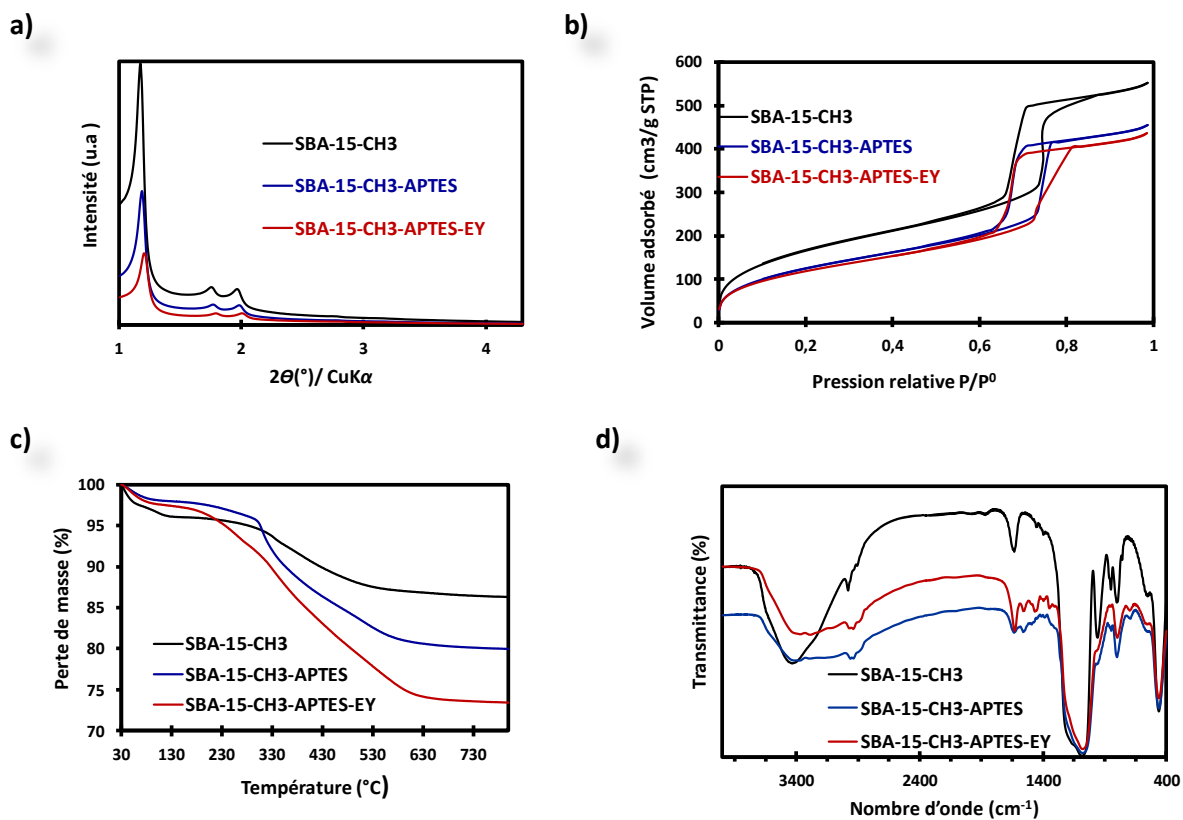


Figure 122 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectre IRTF des SBA-15-CH₃, SBA-15-CH₃-APTES et SBA-15-CH₃-APTES-EY

6-SBA-15-TMS-APTES-EY

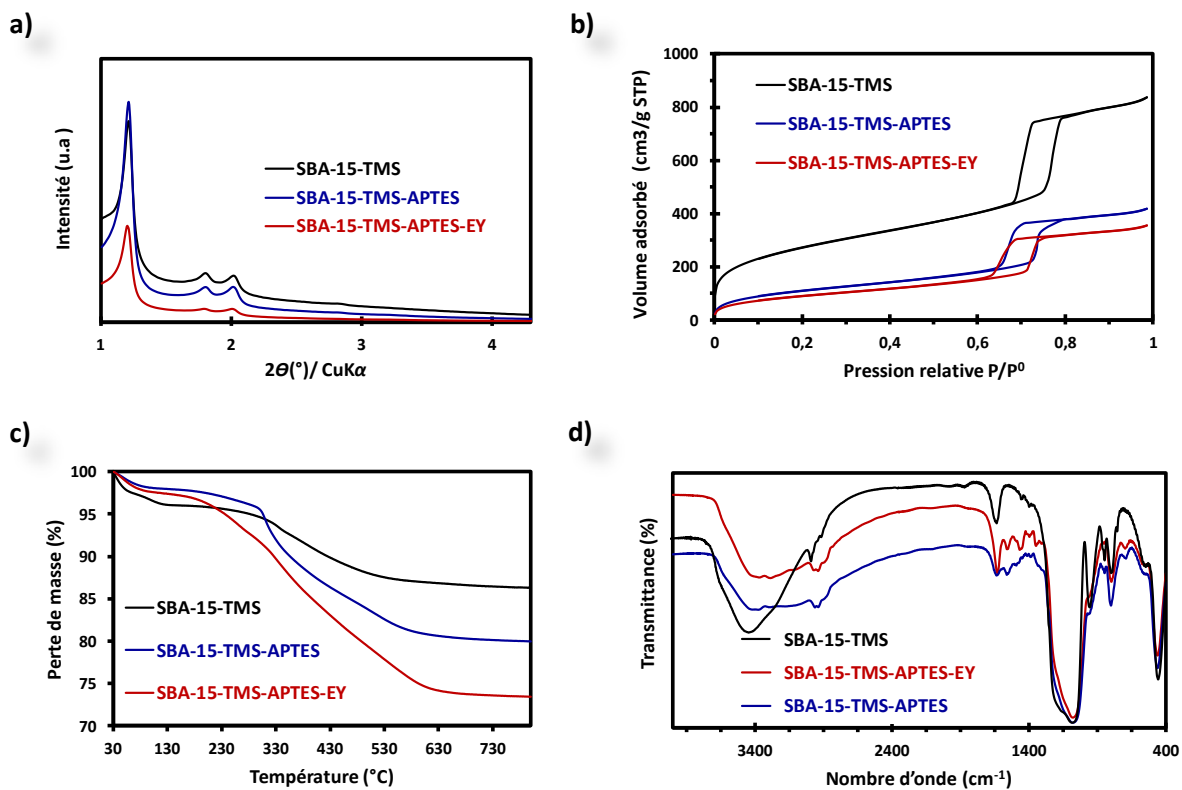


Figure 123 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectres IRTF des SBA-15-TMS, SBA-15-TMS-APTES et SBA-15-TMS-APTES-EY

Partie expérimentale

7-SBA-16-Acr⁺-Mes

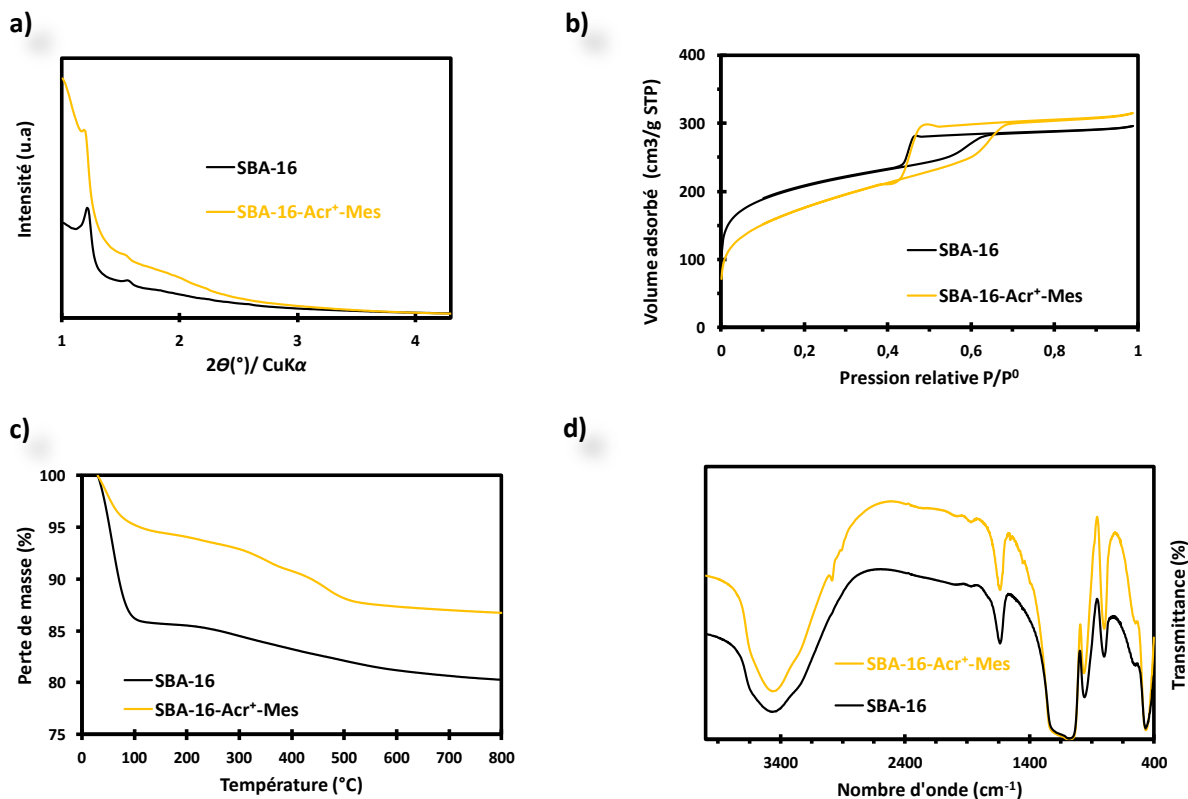


Figure 124 : a) Diffractogrammes de rayons X ; b) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote ; c) Résultats d'analyse thermogravimétrique d) Spectre IRTF des SBA-16 et SBA-16-Acr⁺-Mes

8-MCF-Acr⁺-Mes

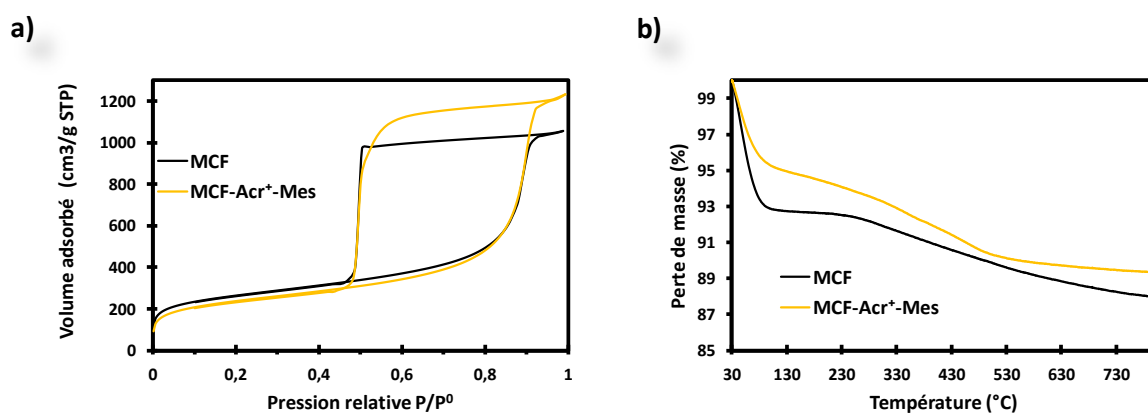
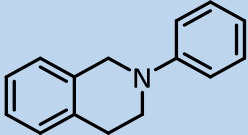
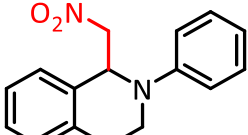
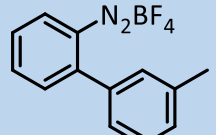
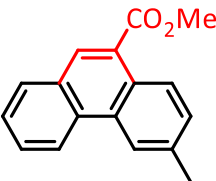
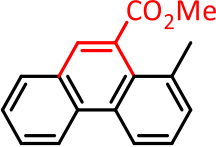
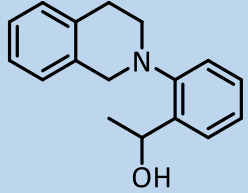
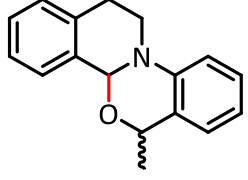
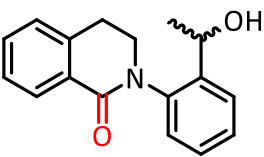


Figure 125 : a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote et b) Résultats d'analyse thermogravimétrique des MCF et MCF-Acr⁺-Mes

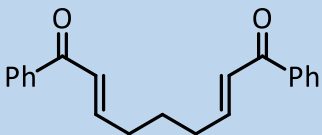
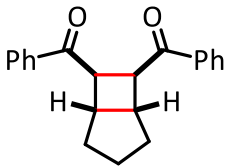
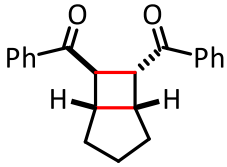
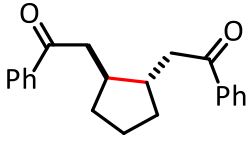
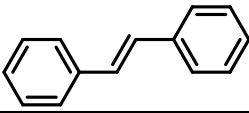
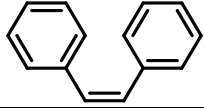
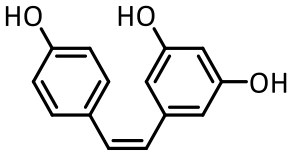
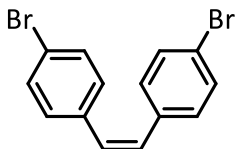
IV. Molécules organiques synthétisés

Le tableau 20 récapitule les molécules organiques préparées lors de ce travail (en bleu : les produits de départ et les molécules obtenues par photocatalyse).

Tableau 20 : Molécules organiques préparés et leurs usages

| Numéros | Structure | Nom | Réaction impliquée |
|---------|---|---|----------------------------|
| III-1 |  | 2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline | Aza Henry |
| III-2 |  | 1-(nitrométhyl)-2-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline | |
| III-3 |  | 1-(3'-méthyl-[1,1'-biphényl]-2-(tetrafluoro-λ ⁵ -boranyl)diazène | Cyclisation radicalaire |
| III-6 |  | Methyl 6-méthylphénanthrène-9-carboxylate | |
| III-5 |  | Methyl 8-méthylphénanthrène-9-carboxylate | |
| III-7 |  | 1-(2-(3,4-dihydroisoquinolin-2(1H)-yl)phényl)éthan-1-ol | Cyclisation type Aza Henry |
| III-8 |  | 6-méthyl-4b,13-dihydro-6H,12H-benzo[4,5][1,3]oxazino[2,3-α]isoquinoline | Cyclisation type Aza Henry |
| III-11 |  | 2-(2-(1-hydroxyéthyl)phényl)-3,4-dihydroisoquinolin-1(2H)-one | |

Partie expérimentale

| | | | |
|--------|---|--|---|
| III-12 |  | (2 <i>E</i> ,7 <i>E</i>)-1,9-diphénylnona-2,7-diène-1,9-dione | Cycloaddition [2+2] |
| III-13 |  | ((1 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>S</i>)-bicyclo[3.2.0]heptane-6,7-diyl)bis(phénylméthanone) | |
| III-14 |  | ((1 <i>R</i> ,5 <i>S</i> ,6 <i>R</i> ,7 <i>R</i>)-bicyclo[3.2.0]heptane-6,7-diyl)bis(phénylméthanone) | |
| III-15 |  | 2,2'-((1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>)cyclopentane-1,2-diyl)bis(1-phényléthan-1-one) | |
| IV-2 |  | (<i>E</i>)-1,2-diphényléthène | |
| IV-1 |  | (<i>Z</i>)-1,2-diphényléthène | |
| IV-6 |  | (<i>Z</i>)-5-(4-hydroxystyryl)benzene-1,3-diol | Isomérisation (<i>E</i>)→(<i>Z</i>) des autres dérivés de stilbène |
| IV-8 |  | (<i>Z</i>)-1,2-bis(4-bromophényl)éthène | |

Toutes les réactions photocatalytiques ont été réalisées en utilisant les LED provenant du fournisseur Thorlabs :

- M565L3, diode électroluminescente (LED, longueur d'onde nominale : 565 nm, puissance de sortie : 979 mW, irradiance: 11,7 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$).

- M455L3, diode électroluminescente (LED, longueur d'onde nominale : 455 nm, puissance de sortie : 979 mW, irradiance : 11,7 $\mu\text{W}/\text{mm}^2$).

Les réactions ont été réalisées comme représenté sur la figure **126** ci-dessous, la LED a été placée à 5 cm du tube de réaction.

Partie expérimentale



Figure 126 : Montage utilisé pour réaliser les réactions photocatalytiques

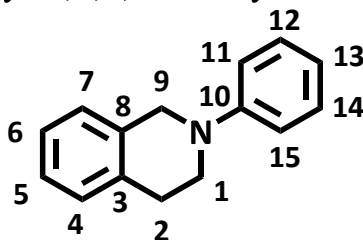
Les rendements isolés sont déterminés après purification à l'aide de la masse de produit pur obtenu et en faisant le rapport entre le nombre de moles de produit obtenu sur le nombre de moles théorique.

Les conversions sont déterminées en se basant sur les spectres RMN ^1H en suivant l'intégration des substrats de départ par rapport aux produits formés.

Les rendements RMN ^1H sont calculés en présence d'un étalon interne (1,1-diphényléthylène) ajouté en quantité connue dans le mélange réactionnel en fin de réaction en suivant l'intégration de l'étalon interne par rapport aux produits formés.

Synthèse du substrat de départ de la réaction d'Aza Henry (III-1)

2-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline



III-1

De l'iodure de cuivre (I) (200 mg, 1,05 mmol) et du phosphate de potassium (4,25 g, 20,0 mmol) ont été placés dans un tube de Schlenk. Le tube a été mis sous vide puis rempli d'azote. Le 2-propanol (10,0 ml), l'éthylène glycol (1,11 ml, 20,0 mmol), la 1,2,3,4-tétrahydro-isoquinoline (2,0 ml, 15 mmol) et l'iodobenzène (1,12 ml, 10,0 mmol) ont été ajoutés successivement à l'aide d'une micro-seringue à température ambiante. Le mélange réactionnel a été chauffé à 85-90°C et maintenu pendant 24 h puis laissé refroidir à température ambiante. De l'éther diéthylique (20 ml) et de l'eau (20 ml) ont ensuite été ajoutés au mélange réactionnel. La phase organique a été extraite par de l'éther diéthylique (2 x 20 ml). Les phases organiques combinées ont été lavées avec une solution aqueuse saturée de NaCl et séchées sur du sulfate de magnésium. Le

Partie expérimentale

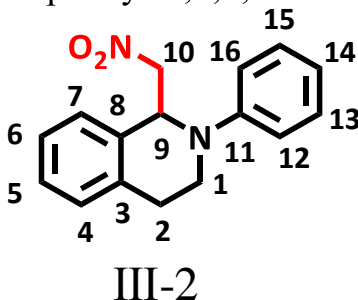
solvant a été éliminé par évaporation rotative, le brut réactionnel a été purifié sur colonne de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle 95/5).

(67 % rendement, m = 1402,2 mg, huile jaune claire)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : en accord avec la littérature [40], δ 7.33 – 7.28 (m, 2H, H-12/H-14), 7.21 – 7.15 (m, 4H, H-4/H-5/H-6, H-7), 7.00 (dd, *J* = 8.8, 0.9 Hz, 2H, H-11/H-15), 6.89 – 6.79 (tt, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 1H, H-13), 4.42 (s, 2H, H-9), 3.58 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, H-1), 3.00 (t, *J* = 5.8 Hz, 2H, H-2). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** : δ 150.7 (C-10), 135.0 (C-8), 134.6 (C-3), 129.3 (2C, C-12/C-14), 128.6 (C-7), 126.7 (C-4), 126.5 (C-5), 126.2 (C-6), 118.8 (C-13), 115.3 (2C, C-11/C-15), 50.9 (C-1), 46.6 (C-9), 29.3 (C-2). **FT-IR (v/cm⁻¹)** : 3041, 2986, 2969, 2930, 2895, 2752, 1630, 1583, 810, 748.

Photocatalyse de la réaction d'Aza Henry

1-(nitrométhyl)-2-phényl-1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline



La 2-N-phényl-1,2,3,4-tétrahydroisoquinoline (0,1 mmol, 21 mg), le catalyseur (SBA-15-APTES-EY) et le nitrométhane (1 ml, 1 mmol, 10 eq.) ont été solubilisés dans 1 ml d'isopropanol. Le mélange réactionnel a été agité sous irradiation LED verte (565 nm) (à 7 cm de la lampe LED) à température ambiante pendant 16 h. L'installation de toute la réaction a été recouverte d'une feuille d'aluminium. Après réaction, le solvant a été évaporé sous vide et le produit brut a été purifié sur une courte colonne de gel de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30).

(94 % rendement, m = 25,2 mg, huile jaune)

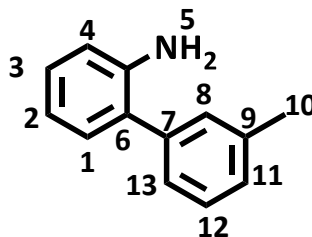
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) 7.33 – 7.10 (m, 6H, H-4/H-5/H-6/H-7/H-13/H-15), 6.99 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, H-12/H-16), 6.86 (td, *J* = 7.3, 0.7 Hz, 1H, H-14), 5.56 (t, *J* = 7.2 Hz, 1H, H-9), 4.88 (dd, *J* = 11.8, 7.8 Hz, 1H, H-10), 4.57 (dd, *J* = 11.8, 6.6 Hz, 1H, H-10), 3.77 – 3.47 (m, 2H, H-1), 3.17 – 2.95 (m, 1H, H-2), 2.80 (dt, *J* = 16.3, 4.9 Hz, 1H, H-2).

Partie expérimentale

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ 146.5 (C-10), 135.5 (C-8), 133.1 (C-3), 130.1 (2C, C-13 :C-16), 129.4 (C-4), 129.2 (C-5), 128.1 (C-6), 127.1 (C-7), 126.7 (C-14), 116.0 (2C, C-12 :C-16), 79.0 (C-10), 58.5 (C-9), 42.4 (C-1), 26.4 (C-2), **T-IR** (v/cm^{-1}) : 3670, 2986, 2923, 1552, 1264, 1086, 737.

Synthèse du produit de départ de la réaction de cyclisation intermoléculaire

3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-amine



V-1

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (204 mg, 10 mol%), 2-bromoaniline (500 mg, 2,9 mmol), 3-methylphenylboronic acid (597 mg 4,4mmol) et K_2CO_3 (1,61 g, 11,6 mmol) ont été placés dans ballon de 25 ml. DMF/H₂O (13 ml/3 ml) ont été ajouté au ballon. Le mélange a été agité pour 24 h à 80 °C sous azote. Le mélange réactionnel a été extrait avec DCM plusieurs fois. La phase organique combinée a été lavée par du NaCl_{sat} 2 fois puis séchée par sulfate de sodium. Le produit brut a été purifié sur une colonne de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle 95/5).

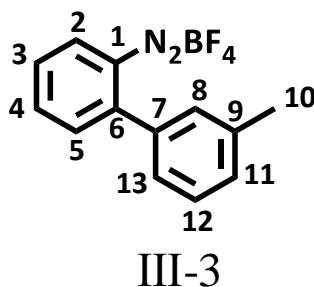
(80% rendement, m= 425,14 mg, huile incolore)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : en accord avec la littérature [130], δ 7.35 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-1), 7.27 (d, $J=7,5$ Hz, 2H, H-8/H-12), 7.22-7.13 (m, 3H, H-11/ H-3/H-13), 6.84 (td, $J = 7.4, 1.2$ Hz, 1H, H-4), 6.78 (dd, $J = 8.0, 1.2$ Hz, 1H, H-2), 3.77 (s, 2H, H-5), 2.42 (s, 3H, H-10).

[130] V. Rajeshkumar, F.-W. Chan, S.-C. Chuanga, *Adv. Synth. Catal.*, **2012**, 354, 2473-2483.

Partie expérimentale

(*E*)-1-(3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-2-yl)-2-(tetrafluoro-1⁵-boraneyl)diazene



Le biaryl-2-amine (V-1) (376 mg, 2,05 mmol) a été dissout dans une solution d'acide HBF₄ (50 %, 0,7 ml) avec une quantité minimale d'eau distillée (0,7 ml). La réaction a été menée à 0 °C et le NaNO₂ (141 mg dans 0,3 ml d'eau) a été ajouté goutte à goutte pendant 5 min. Le mélange a été agité pendant 30 min et le précipité a été collecté par filtration. Le filtrat a été redissout dans le minimum volume d'acétone. L'éther diéthylique a été ajouté jusqu'à la précipitation du tétrafluoroborate de diazonium. Le sel a été filtré et lavé plusieurs fois par l'éther diéthylique puis séché sous vide [107].

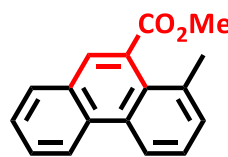
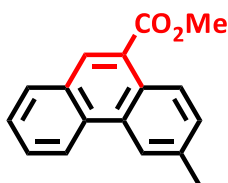
(40% rendement, m= 231,3 mg, solide blanc)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 8.93 (dd, *J* = 8.4, 1.3 Hz, 1H, H-8), 8.17 (td, *J* = 7.8, 1.3 Hz, 1H, H-5), 7.87 (td, *J* = 8.4, 7.5, 1.3 Hz, 1H, H-5), 7.79 (dd, *J* = 7.8, 1.2 Hz, 1H, H-4), 7.57 – 7.49 (m, 1H, H-12), 7.48 – 7.39 (m, 3H, H-3/H-2/H-13), 2.49 (s, 3H, H-10).

Photocatalyse de la réaction de cyclisation intra-moléculaire

methyl 6-methylphenanthrene-9-carboxylate

methyl 8-methylphenanthrene-9-carboxylate



Dans un tube schlenk sec, le photocatalyseur hétérogène à base d'éosine Y (1mol %), le méthylpropiolate (0,026 μl, 0,29 mmol) et l'acétonitrile (0,035 μl) ont été placés sous azote. Le sel de diazonium a été ajouté par portion (5 mg dans 0,035 μl acétonitrile) chaque une heure jusqu'à atteindre 30 mg de masse totale ajouté. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 h sous irradiation LED verte (565 nm) à température ambiante. L'installation de toute la réaction

Partie expérimentale

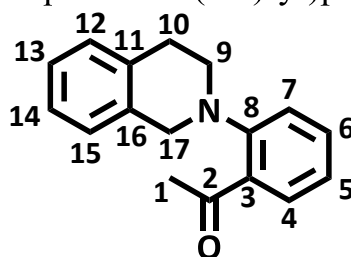
a été recouverte d'une feuille d'aluminium. Après la réaction, le solvant a été évaporé sous vide et le produit brut a été purifié sur une colonne de gel de silice (cyclohexane/acétate d'éthyle 70/30).

(56% rendement du mélange **III-6** et **III-5**, m= 16,8 mg, solide blanche)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) **III-6** et **III-5** : en accord avec la littérature [107].

Synthèse du produit de départ de la réaction type Aza Henry (cyclisation inter-moléculaire)

1-(2-(3,4-dihydroisoquinolin-2(1*H*)-yl)phenyl)ethan-1-one



V-2

1.

1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline (1,5 ml, 11,94 mmol), 1-(2-fluorophényl)éthanone (1,14 ml, 9,9 ml) ont été ajoutés à une solution de carbonate de potassium (1,58 g dans 10 ml DMF). Le mélange a été agité pendant la nuit sous reflux. La phase organique a été récupérée après extraction par l'eau (50 ml) et l'acétate d'éthyle (3 x 30 ml). Du NH_4Cl saturé (2 x 30 ml) a été utilisé pour laver la phase organique. Après séchage avec de sulfate de magnésium, le produit brut a été purifié sur colonne de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle 80/20).

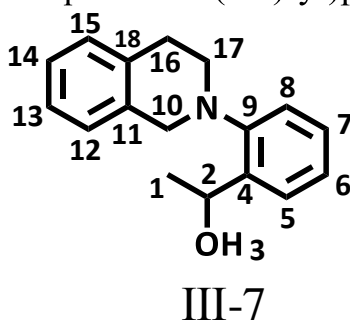
(65% rendement, m= 1617,3 mg, huile jaune)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) : en accord avec la littérature [131] δ 7.52 – 7.37 (m, 2H, H-4/H-15), 7.26 – 7.12 (m, 4H, H-12/H-13/H-14/H-6), 7.12 – 7.03 (m, 2H, H-5/H-7), 4.22 (s, 2H, H-17), 3.36 (t, $J = 5.9$ Hz, 2H, H-9), 3.00 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, H-10), 2.62 (s, 3H, H-1). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) : δ 204.3(C-2), 151.0 (C-8), 135.1 (C-3), 134.3 (C-16), 134.1 (C-11), 132.0 (C-6), 129.4 (C-15), 128.9 (C-12), 126.5 (C-13), 126.3 (C-4), 126.0 (C-14), 122.4 (C-5), 119.0 (C-7), 55.0 (C-17), 51.3 (C-9), 29.3 (C-1), 28.9 (C-10).

[131] T. Zhang, W. Liang, Y. Huang, X. Li, Y. Liu, B. Yang, C. He, X. Zhou, J. Zhang, *Chem comm*, **2017**, 53, 12536–12539.

Partie expérimentale

1-(2-(3,4-dihydroisoquinolin-2(1*H*)-yl)phenyl)ethan-1-ol



1-[2-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl) phenyl]ethan-1-one (V-2) (500 mg, 2 mmol) a été dissout dans le méthanol (40 ml). NaBH₄ (189 mg, 5 mmol) a été ajouté lentement à 0 °C. Le mélange réactionnel a été remis à température ambiante et laissé sous agitation pour 2 h sous N₂. Après évaporation du méthanol, le dichlorométhane (40 ml) a été ajouté et la réaction est arrêtée par ajout de NH₄Cl (27 ml). Le produit a été extrait par DCM (53 ml) et lavé avec l'eau (2 x 40 ml) et le NaCl saturé (40 ml). La phase organique récupérée a été filtrée après ajout de MgSO₄. La purification a été réalisée sur colonne de silice (éther de pétrole/acétate d'éthyle 70/30).

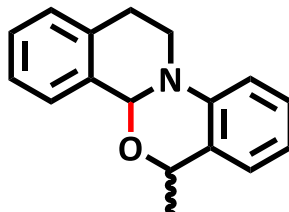
(94% rendement, m= 476,3 mg, huile jaune)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : en accord avec la littérature [108], δ 7.37 – 7.26 (m, 3H, H-13/H-12/H-14), 7.26 – 7.13 (m, 4H, H-15/H-7/H-5/H-6), 7.06 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H, H-8), 6.06 (s, 1H, H-3), 5.14 (q, *J* = 6.5 Hz, 1H, H-3), 4.20 (d, *J* = 15.1 Hz, 1H, H-2), 4.12 (d, *J* = 14.6 Hz, 1H, H-10), 3.29 (td, *J* = 5.9, 3.0 Hz, 2H, H-17), 3.07 (t, *J* = 5.9 Hz, 2H, H-16), 1.55 (d, *J* = 6.5 Hz, 3H, H-1). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** : δ 150.4 (C-9), 140.7 (C-11), 134.3 (C-18), 133.6 (C-12), 128.8 (C-7), 127.9 (C-5), 126.9 (C-15), 126.4 (C-14), 126.3 (C-13), 125.8 (C-4), 125.7 (C-6), 122.3 (C-8), 68.45 (C-2), 56.0 (C-10), 51.4 (C-2), 29.6 (C-1), 24.3 (C-1).

Partie expérimentale

Photocatalyse de la réaction de type Aza Henry (cyclisation intramoléculaire)

6-méthyl-4b,13-dihydro-6*H*,12*H*-benzo[4,5][1,3]oxazino[2,3-*a*]isoquinoline



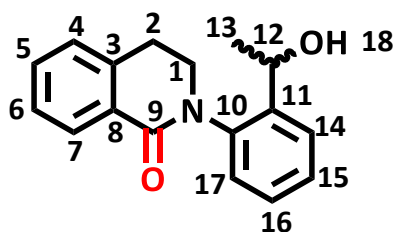
III-8

1-[2-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)phenyl]ethan-1-ol (20 mg, 0,08 mmol) a été dissout dans du méthanol (0,3 ml). Le photocatalyseur hétérogène à base d'éosine Y (5 mol%) a été ajouté. La réaction a été réalisée à température ambiante sous air. Une LED verte (565 nm) a été utilisée afin d'irradier le photocatalyseur. Le produit de cyclisation est obtenue après 5 h d'irradiation.

(30% conversion)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : en accord avec la littérature [108]

2-(2-(1-hydroxyethyl)phenyl)-3,4-dihydroisoquinolin-1(2*H*)-one



III-11

1-[2-(1,2,3,4-tetrahydroisoquinolin-2-yl)phenyl]ethan-1-ol (20 mg, 0,08 mmol) a été dissout dans du méthanol (0,3 ml). Le photocatalyseur hétérogène à base d'éosine Y (5 mol%) a été ajouté. La réaction a été réalisée à température ambiante sous air. Une LED verte (565 nm) a été utilisée afin d'irradier le photocatalyseur. Le produit de cyclisation est obtenue après 24 h d'irradiation. La purification a été réalisée sur colonne de silice (dichlorométhane/méthanol 95/5)

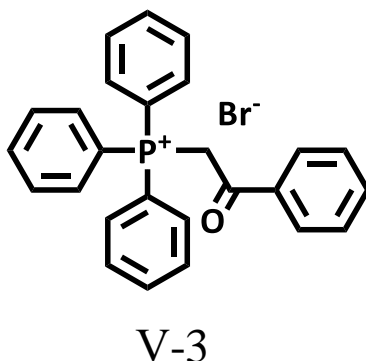
(94% rendement, m= 20,1 mg, solide brune)

Partie expérimentale

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ 8.13 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H, H-5), 7.71 – 7.58 (m, 1H, H-7), 7.55 – 7.45 (m, 1H, H-4), 7.45 – 7.33 (m, 3H, H-14/H-17/H-16), 7.28 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H, H-15), 7.24 – 7.17 (m, 1H, H-6), 4.96 (dq, $J = 6.5$ Hz, 1H, H-18), 4.14 – 3.97 (m, 1H, H-12), 3.85 – 3.70 (m, 2H, H-1), 3.39–2.99 (m, 2H, H-2), 1.53 (dd, $J = 10.2, 6.5$ Hz, 3H, H-13). **^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)** : δ 165.92 (C-9), 141.93 (C-3), 138.47 (C-8), 132.63 (C-10), 129.18 (C-5), 129.06 (C-11), 128.67 (C-6), 127.51 (C-4), 127.21 (C-16), 126.93 (C-15), 125.84 (C-7/C-14), 64.27 (C-12), 50.34 (C-1), 28.69 (C-2), 21.38 (C-13). **IR net (cm^{-1})** : 3400, 3060, 2973, 2928, 1640, 1600, 1578, 1476, 1455, 1418, 1330, 1261, 1229, 1085, 925. **HRMS (ESI-QToF)** : masse calculée pour $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_2 \text{Na}^+$: 290.3054 ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$, masse trouvée 290.1146.

Préparation du produit de départ de la réaction de cyclisation réductrice de l'énone III-12

(2-oxo-2-phenylethyl)triphenylphosphonium bromide



2-bromoacétophénone (1200 mg, 6,1 mmol) a été ajouté goutte à goutte à une solution de PPh_3 (0,3 M) dans le toluène. Le mélange a été agité pendant la nuit puis filtré et lavé avec du toluène (2 x 200 ml) et du cyclohexane (2 x 200 ml). Le produit a été utilisé dans l'étape suivante sans purification supplémentaire.

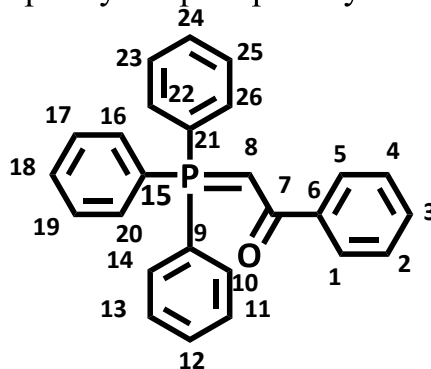
(90 % rendement, m= 2500,2 mg, solide blanc)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : en accord avec la littérature [132] δ 8.39 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.95 (dd, $J = 13.4, 7.6$ Hz, 6H), 7.76 (dd, $J = 8.4, 6.3$ Hz, 3H), 7.66 (dd, $J = 7.8, 3.5$ Hz, 6H), 7.55 – 7.45 (m, 3H), 6.40 (d, $J = 12.2$ Hz, 2H).

[132] E. G. Babcock, Md. S. Rahman, J. E. Taylor, *Org. Biomol. Chem.*, **2023**, 21, 163-168.

Partie expérimentale

1-phenyl-2-(triphenyl-1⁵-phosphaneylidene)ethan-1-one



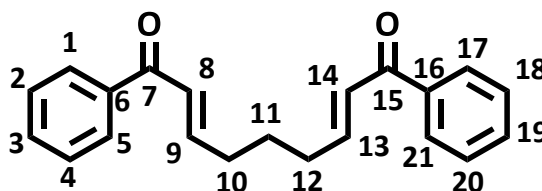
V-4

Le sel de bromure de phosphonium V-3 (2000 mg, 4,34 mmol) a été solubilisé dans du méthanol (50 ml) et de l'eau (50 ml). De la solution d'hydroxyde de sodium (1,5 M) a été ajouté goutte à goutte à la solution de sel de phosphonium, jusqu'à l'obtention d'un pH = 8. Le mélange a été agité pendant la nuit à température ambiante. Le méthanol a été évaporé, du dichlorométhane (80 ml) et de l'eau (20 ml) ont été ajoutés. La phase aqueuse a été extraite avec du dichlorométhane (3 x 40 ml). Du MgSO₄ a été ajoutés et le produit a été récupéré par filtration. Le DCM a été évaporé sous vide [133].

(92 % rendement, m= 1518,9 mg, solide jaune)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ 8.00 – 7.96 (m, 2H, H-1/H-5), 7.76 – 7.69 (m, 6H, H-11/H-13/H-17/H-19/H-23/H-25), 7.56 – 7.53 (m, 3H, H-12/H-18/H-24), 7.51 – 7.46 (m, 6H, H-10/H-14/H-16/H-20/H-22/H-26), 7.37 – 7.34 (m, 3H, H-2/H-3/H-4), 4.44 (d, *J* = 23.9 Hz, 1H, H-8).

(2*E*,7*E*)-1,9-diphenylnona-2,7-diene-1,9-dione



III-12

2.

[133] V. Mojr, E. Svobodová, K. Straková, T. Neveselý, J. Chudoba, H. D.řáková, R. Cibulka, *Chem Comm*, **2015**, 51, 12036-12039.

Partie expérimentale

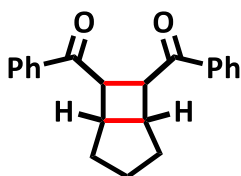
Du (Benzoylmethylene)triphenylphosphorane V-4 (1540 mg, 4,05 mmol) a été dissout dans de THF (9 ml). Le pentane-1.5-dial (0,4 ml) a été ajouté à la solution d'ylure avec du MgSO₄ (300 mg). Le mélange a été agité à température ambiante pour 48 h. A la fin de la réaction, le solvant a été évaporé sous vide. Le solide obtenu a été purifié sur colonne de silice (éther de pétrole/éther diéthylique 60/40).

(32 % rendement, m= 394,48 mg, huile jaune)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : en accord avec la littérature [134] δ 7,93(dt, *J*=8.5, 1.7 Hz, 4H, H-2/H-5/H-17/H-21), 7.59 – 7.53 (m, 2H, H-3/H-19), 7.51 – 7.43 (m, 4H, H-2/H-4/H-18/H-20), 7.07(dt, *J* = 15.3, 6.8 Hz, 2H, H-8/H-14), 6.92 (dt, *J* = 15.4, 1.3 Hz, 2H, H-9/H-13), 2.4 (td, *J* = 8.0, 1.2Hz, 4H, H-10/H-12), 1.87 – 1.73 (m, 2H, H-11). **¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃)** : 190.6 (C-7/C-15), 148.5 (C-9/C-13), 137.8 (C-6/C-16), 132.7 (C-3/C-19), 128.5 (C-2/C-4/C-18/C-20), 128.5 (C-1/C-5/C-17/C-21), 126.5 (C-8/C-14), 32.2 (C-10/C-12), 26.7 (C-11). **FT-IR (ν/cm⁻¹)** : 3058, 2933, 1669, 1619, 820, 649.

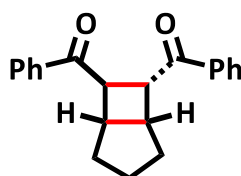
Photocatalyse de la réaction de cycloaddition type [2+2]

((1*R*,5*S*,6*R*,7*S*)-
bicyclo[3.2.0]heptane-6,7-
diyl)bis(phenylmethanone)



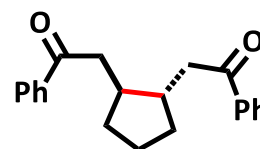
III-13

((1*R*,5*S*,6*R*,7*R*)-
bicyclo[3.2.0]heptane-6,7-
diyl)bis(phenylmethanone)



III-14

2,2'-((1*S*,2*S*)-cyclopentane-
1,2-diyl)bis(1-phenylethan-
1-one)



III-15

Procédure générale utilisée :

Dans un tube de Schlenk, (2*E*, 7*E*)-diphénylnona-2,7-diène-1,9-dione (20 mg, 0,07 mmol) a été mélangé avec du photocatalyseur à base d'éosine Y (5 mol %) avec *N,N*-diisopropyléthylamine (18 mg, 0,14 mmol) soit dans la présence ou l'absence de LiBr (17,6 mg, 0,2 mmol). 0,7 ml du solvant dégazé a été ajouté sous azote, puis le milieu de réaction a été agité par ultrasons. Le mélange a été irradié par une LED verte. La configuration de toute la réaction a été recouverte de papier d'aluminium tout en poursuivant l'agitation pendant 24 heures. Après la réaction, le

[134] P. M. Brown, N. Käppel, P. J. Murphy, S. J. Coles, M. B. Hursthouse, *Tetrahedron*, **2007**, 63,1100-1106.

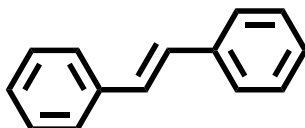
Partie expérimentale

solvant a été évaporé sous vide. Les produits obtenus par la réaction cycloaddition ont été quantifiés par RMN ^1H (rendement RMN) en utilisant du diphényléthylène (1 eq) comme étalon interne.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) III-13 : en accord avec la littérature [133], [111] et [110].

Photocatalyse de la réaction d'isomérisation (Z) \rightarrow (E) stilbène

(E)-1,2-diphényléthène



IV-2

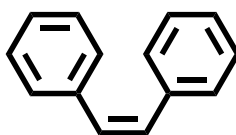
Dans un ballon de 10 ml, le (Z)-1,2-diphényléthène (20 μl , 0,11 mmol) a été placé avec 5 mol % de photocatalyseur hétérogène (SBA-15-Fuk). Des cycles de vide/ N_2 ont été réalisés. Le solvant utilisé pour cette réaction est l'acétonitrile distillée et dégazé (1,3 ml). Le solvant a été ajouté sous N_2 par la seringue. Le mélange a été agité pendant 16 h sous irradiation par une LED bleu sous N_2 . L'installation de toute la réaction a été recouverte d'une feuille d'aluminium.

(59 % conversion, solide blanc)

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : en accord avec la littérature [135].

Photocatalyse de la réaction d'isomérisation (E) \rightarrow (Z) stilbène

(Z)-1,2-diphényléthène



IV-1

Dans un ballon de 10 ml, le (E)-1,2-diphényléthène (36 mg, 0,2 mmol) a été placé avec 3 mol % de photocatalyseur hétérogène. Après ajout de dichloroéthane (2 ml) distillé et dégazé par la

[135] Z. Du, W. Zhou, L. Bai, F. Wang, J.-X. Wang, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 4914-4918.

Partie expérimentale

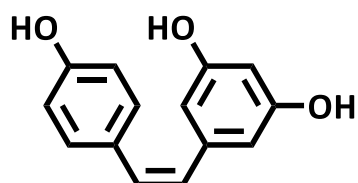
seringue, le ballon a été bien fermé. Le mélange a été agité pendant 48 h sous azote et irradiation par une LED bleu. L'installation de toute la réaction a été recouverte d'une feuille d'aluminium.

(67 % conversion, huile transparent)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) :

Photocatalyse de la réaction d'isomérisation (E) \rightarrow (Z) dérivés de stilbène

(Z)-5-(4-hydroxystyryl)benzene-1,3-diol



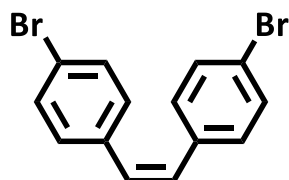
IV-6

Dans un ballon de 10 ml, 46 mg (0,2 mmol) du produit IV-5 ((E)-5-(4-hydroxystyryl)benzene-1,3-diol) ont été placés avec 3 mol % de photocatalyseur hétérogène. Après ajout de l'éthanol (2 ml) distillé et dégazé par la seringue, le ballon a été bien fermé. Le mélange a été agité pendant 16 h sous azote et irradiation par une LED bleu. L'installation de toute la réaction a été recouverte d'une feuille d'aluminium.

(6 % conversion, solide blanc)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$) : en accord avec la littérature [136].

(Z)-1,2-bis(4-bromophenyl)ethene



IV-8

Dans un ballon de 10 ml, le (E)-1,2-bis(4-bromophenyl)ethene (20 mg, 0,06 mmol) a été placé avec 3 mol % de photocatalyseur hétérogène. Des cycles vide/azote ont été réalisés. Ensuite,

[136] N. D. Fessner, H. Weber, A. Glieder, *Eur. J. Org. Chem.*, **2022**, 2022.

Partie expérimentale

le dichlorométhane (2,5 ml) distillé et dégazé est ajouté par la seringue. Le mélange a été agité pendant 48 h sous azote et irradiation par une LED bleu. L'installation de toute la réaction a été recouverte d'une feuille d'aluminium.

(50 % conversion)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : en accord avec la littérature [137].

[137] A. S. Saiyed, K. N. Patel, B. V. Kamath, A. V. Bedekar, *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 4692-4696.

Partie expérimentale

