



HAL
open science

TiO₂ dopé à l'argent ou au platine pour des procédés photocatalytiques : de la valorisation du protoxyde d'azote à la production d'hydrogène pour la synthèse

Oriane Delaunay

► To cite this version:

Oriane Delaunay. TiO₂ dopé à l'argent ou au platine pour des procédés photocatalytiques : de la valorisation du protoxyde d'azote à la production d'hydrogène pour la synthèse. Autre. Université de Rennes, 2024. Français. <NNT : 2024URENS054>. <tel-04910185>

HAL Id: tel-04910185

<https://theses.hal.science/tel-04910185v1>

Submitted on 24 Jan 2025

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.



HAL Authorization

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 638

Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux

Spécialité : Chimie moléculaire, chimie macromoléculaire

Par

Oriane DELAUNAY

TiO₂ dopé à l'argent ou au platine pour des procédés photocatalytiques. De la valorisation du protoxyde d'azote à la production d'hydrogène pour la synthèse.

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 15 novembre 2024

Unité de recherche : UMR 6226

Rapporteurs avant soutenance :

Clémence Queffélec Maître de Conférences, Université de Nantes
Jean-Yves Piquemal Professeur des Universités, Université Paris Cité

Composition du Jury :

Président :	Jean-François Carpentier	Professeur des Universités, Université de Rennes
Examinateur :	Pascal Granger	Professeur des Universités, Université de Lille
Dir. de thèse :	Alain Roucoux	Professeur des Universités, ENS de Chimie de Rennes
Co-dir. de thèse :	Audrey Denicourt-Nowicki	Maître de Conférences, ENS de Chimie de Rennes

« L'esprit qui invente est toujours mécontent de ses progrès, parce qu'il voit au-delà. »

Jean Le Rond d'Alembert.

Remerciements

J'adresse d'abord ma reconnaissance aux membres du jury, qui ont accepté d'évaluer ces travaux de thèse. Je remercie Dr. Clémence Queffelec et Pr. Jean-Yves Piquemal d'avoir accepté de prendre de leur temps en assurant le rôle de rapporteurs, ainsi que Pr. Pascal Granger et Pr. Jean-François Carpentier pour avoir examiné mes travaux.

Ces travaux de thèse de l'Université de Rennes ont été réalisés au sein du laboratoire « Organométalliques : Matériaux et Catalyse » (OMC) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, et financés par le Ministère de l'Enseignement Supérieure, de la Recherche et de l'Innovation.

Je tiens à sincèrement remercier Dr. Audrey Denicourt-Nowicki et Pr. Alain Roucoux, mes directeurs de thèse, de m'avoir fait confiance il y a plus de 3 ans pour mener ces recherches. Merci pour votre écoute, votre patience, vos conseils, et d'avoir su me guider vers la bonne voie lorsque mes idées partaient trop loin. Vous m'avez fait grandir en tant que chercheuse.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à ce travail ; Bertrand Lefeuvre pour l'analyse ICP et plus particulièrement Laurence Oughebbi, qui m'a également apporté son expertise pour les analyses UV et Karl-Fisher. Merci à Valérie Couroussé et Odile Merdrignac-Conanec pour l'analyse de surface spécifique, Thierry Bataille pour la DRX, Sandra Casale et Vincent Dorcet pour la microscopie électronique. Merci également à Simon Jolivet pour ton sérieux au cours de ton stage sur l'alkylation de dérivés nitro, tu m'as fait gagner un temps précieux. Je remercie plus particulièrement Thomas Vives pour toutes les analyses CPG et tous nos échanges, qu'ils soient scientifiques ou non. J'ai beaucoup appris grâce à toi jusqu'à devenir, de bon gré, « la référente GC » du labo.

J'adresse également mes remerciements aux Dr. Marc Mauduit et Dr. Christophe Crévisy, j'ai apprécié nos échanges lors des moments de convivialité. Merci au Dr. Sophie Rouen pour ta bonne humeur et pour toujours prendre soin de nous, sans toi le labo ne tournerait pas aussi rond. Merci aussi au Dr. Lucie Jarrige, pour ta présence et ton investissement au laboratoire, et pour tous nos échanges qui resteront dans ma mémoire.

A mes « teammates », devenus des amis à qui je peux me confier et parler de tout et de rien après plus de 3 ans à se côtoyer presque 7j/7. Sans vous ma thèse n'aurait pas été aussi douce et aussi fun. Je n'oublierai pas toutes nos soirées, sorties bar ou restau (et plus si affinités !). Fanny, toujours là pour écouter mes confidences, et moi les tiennes. Laura, merci pour ta douceur et ton calme perpétuel. William, mon voisin de bureau et coach officiel du labo, heureusement que tu étais là pour remettre de l'ordre dans ce joyeux bazar. Dylan, DYB, futur prix Nobel, le puits de savoir du labo toujours prêt à répondre à nos questions. Marisa, la bailarina del laboratorio, gracias por todos los pasteles cuando « estabas aburrido ». Je pense aussi à Meng le roi du BBQ, merci de m'avoir fait découvrir les spécialités culinaires de chez toi, Clément, toujours partant pour aller boire un verre même après une séance de sport, et Julien, merci pour tes délicieux macarons au chocolat. J'ai aussi une pensée spéciale pour *ceux partis trop tôt* : Jennifer, toujours prête à aider et un exemple à suivre pour les doctorants du labo. Jakub, Antonio, et Jan, le trio gagnant, tous les trois très différents mais qui m'ont autant apporté sur le plan humain ou scientifique. Thank you guys for the priceless moments we shared. Merci aussi à Eya pour m'avoir transmis tes connaissances en photocatalyse. Je n'oublie pas non plus Fadwa et Delphine, avec qui j'ai apprécié échanger durant ma période de master, mais aussi tous les autres qui m'ont chacun marqué à leur manière : Mathilde, un petit bout de femme adorable, Guénolé, Lilian, Mélissa, Louis, Romann, Léa, Tanguy, et tous ceux que j'oublie.

Après 8 ans passées à l'ENSCR je ne peux qu'avoir une pensée spéciale pour mes camarades de promo, à mes amies Emeline, Lulu et Anaïs, nos week-ends ensemble aux 4 coins de la France me sont précieux. Guilhem et Matthieu, aussi restés en thèse à Rennes et dont j'ai apprécié la compagnie lors d'évènements au sein de l'institut.

Merci de tout cœur à mes meilleurs amis, Sully, Emilie, Eline et Delphine. Voilà plus de 10 ans que vous faites partie de ma vie, et vous avez toujours été là dans les bons et les moins bons moments. Merci aussi à Charlou, Aly, Ben, Claire, Thomas, Mary, Clément, Paulo, pour tous les moments passés ensemble depuis plus de 7 ans, toujours dans la bonne humeur, et plus récemment avec Louise et Louis, les nouveaux venus au monde.

Je souhaite remercier toute ma famille, et plus particulièrement mes sœurs, Clarisse et Flavie, ma nièce et filleule, Théa, qui a pointé le bout de son nez il y a un peu plus d'un an. Même si la distance nous sépare parfois, les liens qui nous unissent sont indestructibles. Merci à mes parents, pour les valeurs que vous m'avez inculquées, pour m'avoir toujours encouragé à faire ce que je voulais, et pour m'avoir toujours soutenu. Si j'en suis arrivée là aujourd'hui, c'est grâce à vous. Je souhaite également remercier ma belle-famille, pour leur soutien et pour m'avoir toujours considéré comme une des leurs.

Enfin, je ne peux terminer ces remerciements sans m'adresser à Jérémie, celui qui partage ma vie et qui me connaît par cœur. Tu es mon pilier. Merci d'avoir supporté mes humeurs parfois changeantes, mes réflexions et mes doutes. Ton soutien et ta bonne humeur sans faille ont été mes meilleurs encouragements, m'ont poussée et me poussent toujours à devenir une meilleure version de moi-même. Je t'aime.

Sommaire général

Abréviations	8
Introduction générale	9
Chapitre I : Le protoxyde d'azote – Etat des lieux, méthodes de remédiation et de valorisation	13
1. Sources d'émissions du N ₂ O et impacts environnementaux	18
2. Activation thermique – De la remédiation à la valorisation du N ₂ O comme oxydant	24
3. Activation par des complexes métalliques	30
4. Activation photocatalytique du N ₂ O	33
5. Références	47
Chapitre II : Transfert d'oxygène par activation photocatalytique du N₂O - Cas des phosphines	51
1. Oxydation de phosphines par N ₂ O - Etat de l'art	56
2. Ag/TiO ₂ pour la photo-oxydation des phosphines par N ₂ O	57
3. Extension à d'autres composés hétéroatomiques : Dérivés azotés et soufrés	77
4. Partie expérimentale	79
5. Références	95
Chapitre III : Réduction du N₂O et oxydation sélective d'alcools en dérivés carbonylés d'intérêt	97
1. Réduction de N ₂ O en présence d'alcools	102
2. Photo-oxydation d'alcools	105
3. Partie expérimentale	113
4. Références	117
Chapitre IV : Synthèse d'imines par couplage photocatalytique oxydant sous atmosphère N₂O	119
1. Synthèse d'imines par photocatalyse : état de l'art	123
2. Préparation d'imines avec Ag/TiO ₂ sous atmosphère N ₂ O	129
3. Partie expérimentale	149
4. Références	157
Chapitre V : De la production d'hydrogène par photocatalyse à son transfert	159
1. Production photocatalytique d'hydrogène (H ₂)	164
2. Transfert d'hydrogène par voie photocatalytique	175
3. N-alkylation de dérivés nitrés sous irradiation	186
4. Partie expérimentale	195
5. Références	205
Conclusion générale	207
General procedures and apparatus	211

Abréviations

°C : Degré celsius	mM : mmol.L ⁻¹
λ : longueur d'onde	M : mol.L ⁻¹
AA : Acide adipique	MeOH : Méthanol
aq. : en solution aqueuse	MET : Microscopie électronique en transmission
BC : Bande de conduction	MET-HR : Microscopie électronique en transmission à haute résolution
BV : Bande de valence	min : Minute
CC : Couplage croisé	mL : Millilitre
Conv. : Conversion	MOF : "Metal organic framework", réseau métallo-organique
CHCl ₃ : Chloroforme	mmol : Millimole
CH ₃ CN : Acétonitrile	mol : Mole
CPG : Chromatographie en phase gazeuse	mol% : Pourcentage molaire
CPG-BID : CPG avec un détecteur à plasma d'hélium (« Barrier Ionization Discharge »)	MS : Spectrométrie de masse
DCM : Dichlorométhane	<i>n</i> -BuLi : <i>n</i> -Butyllithium
E _g : Energie de gap	n.d. : Non déterminé
E _f : Energie de Fermi	nm : Nanomètre
Eq. : Equation	NPs : Nanoparticules
Equiv. : équivalent	ODS : « Ozone depleting substance »
eV : électronvolt	pH : Potentiel hydrogène
EDS : Spectroscopie à Dispersion d'Energie	Rdt. : Rendement
ESH : Electrode Standard à Hydrogène	RMN : Résonance magnétique nucléaire
EtOH : Ethanol	S/M : rapport substrat/métal
EtOD : Ethanol deutéré	S/Ag : rapport substrat/argent
g : Gramme	S/Pt : rapport substrat/platine
GC-MS : CPG couplée MS	Sél. : Sélectivité
GES : Gaz à effet de serre	t : Temps
h : Heure	t.a. : Température ambiante
HC : Homo-couplage	TFE : Trifluoroéthanol
hν : Energie avec h la constante de Planck, et ν la fréquence	THF : Tétrahydrofurane
ICP-OES : « Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry »	TOF : "Turn-over frequency"
iPrOH : propan-2-ol	UV : Ultraviolet
kg : Kilogramme	wt% : Pourcentage massique
kJ : Kilojoule	ZSM-5 : zéolithe aluminosilicate
LED : « Light emitting diode »	

Introduction générale

Depuis la révolution industrielle au début du XIX^{ème} siècle, les activités humaines émettent des quantités croissantes de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, tels que le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O) ou encore les chlorofluorocarbones (CFC),¹ qui retiennent une partie du rayonnement infrarouge ou chaleur, émis à la surface de la Terre. Cet effet de serre, d'abord naturel et essentiel pour maintenir la vie sur notre planète, est aujourd'hui responsable du réchauffement climatique, entraînant la fonte des glaces, l'augmentation du niveau des océans et l'extinction d'espèces.

En accord avec les 12 principes de la chimie verte, les chimistes d'aujourd'hui s'emploient à développer de nouveaux procédés et voies de synthèse à empreinte carbone contrôlée. L'industrie chimique, actuellement basée sur des procédés issus de ressources fossiles et produisant des quantités importantes de déchets non valorisés, se tourne désormais vers des procédés circulaires qui valorisent des ressources renouvelables ou d'éventuels co-produits de l'industrie.²

Le protoxyde d'azote, N₂O, également connu sous le nom de « gaz hilarant », préoccupe de plus en plus la communauté scientifique. En effet, même s'il n'est que le 3^{ème} GES anthropogénique, représentant 6 % des émissions de gaz à effet de serre causées par les activités humaines au niveau mondial en 2010, il possède un potentiel réchauffant de 298, ce qui signifie qu'il est environ 300 fois supérieur à celui du CO₂ (potentiel réchauffant de 1 pour le CO₂). Si aucune mesure restrictive n'est prise, son taux d'émission dans l'atmosphère pourrait être doublé d'ici 2050.¹ L'industrie chimique représente une source d'émissions importante de N₂O, notamment avec les productions d'acide nitrique et d'acide adipique. La réglementation sur les émissions de ce déchet industriel nécessite actuellement des températures très élevées pour permettre sa décomposition en diazote (N₂) et dioxygène (O₂). Dans ce contexte, la valorisation de ce GES comme agent oxydant s'impose comme une alternative prometteuse aux oxydants actuellement employés en synthèse organique. En effet, les réactions d'oxydation très importantes dans l'industrie, utilisent généralement des agents oxydants toxiques en quantités stœchiométriques et génèrent un volume important de déchets. L'activation du protoxyde d'azote comme agent oxydant permet l'économie de son atome d'oxygène pour la synthèse de molécules d'intérêt avec libération de N₂ comme co-produit bénin. Malheureusement, cette voie de remédiation-valorisation est encore trop peu exploitée en raison de la forte stabilité et inertie de cette molécule. Par ailleurs, afin d'être totalement inscrit dans une stratégie de chimie durable, des conditions douces (température ambiante, pression atmosphérique) doivent être privilégiées pour

¹ O. D. Frutos, G. Quijano, A. Aizpuru et R. Muñoz, *Biotechnol. Adv.*, 2018, **36**, 1025–1037.

² J. B. Zimmerman, P. T. Anastas, H. C. Erythropel et W. Leitner, *Science*, 2020, **367**, 397–400.

valoriser ce GES tout en maintenant une empreinte carbone maîtrisée, en utilisant par exemple la lumière du soleil comme source d'énergie. La photocatalyse s'inscrit donc comme une voie prometteuse pour l'oxydation sélective de composés organiques par N_2O (Figure 1), puisque déjà décrite pour sa décomposition en diazote et dioxygène.

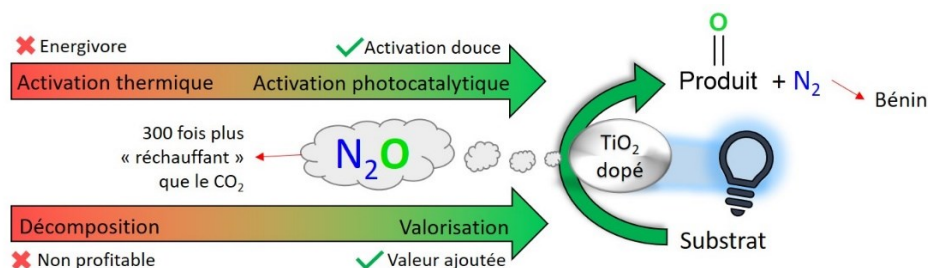


Figure 1 : De la décomposition du N_2O par voie thermique à sa valorisation par photocatalyse.

Ces travaux de thèse, qui s'inscrivent dans la thématique de recherche du groupe Nanocatalyse de l'équipe « Organométalliques : Matériaux et Catalyse » de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes, ont pour objectif l'activation photocatalytique du protoxyde d'azote et sa valorisation comme oxydant pour la synthèse. Le dioxyde de titane (TiO_2) a été choisi comme matériau semi-conducteur disponible et bon marché avec une activité photocatalytique importante. Son dopage par des nanoparticules métalliques permet d'augmenter son activité, mais également d'activer spécifiquement N_2O . Après le développement d'un système photocatalytique actif, notre objectif est de généraliser l'oxydation à différentes molécules organiques sous atmosphère de protoxyde d'azote.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente la problématique environnementale du protoxyde d'azote (N_2O) avec un état de l'art sur les méthodes catalytiques conduisant à sa décomposition en oxygène et azote, ou à sa valorisation encore sous-exploitée comme agent d'oxydation. Différents systèmes catalytiques homogènes et hétérogènes sont présentés pour une activation du N_2O par voie thermique ou photocatalytique.

Afin de relever ce challenge de l'activation du protoxyde d'azote, un photocatalyseur a été développé à base de TiO_2 dopé par des nanoparticules d'argent, métal abondant, peu onéreux et non toxique. Le deuxième chapitre présente les premiers résultats obtenus avec ce catalyseur robuste, potentiellement recyclable et actif dans des conditions douces (pression atmosphérique, température ambiante, irradiation sous LED) sous atmosphère de N_2O . Les phosphines ont été utilisées comme substrat sonde, afin de démontrer le transfert de l'atome d'oxygène de N_2O vers l'atome de phosphore dans des conditions optimisées (Figure 2). Cette réaction modèle permet de vérifier l'origine de l'atome d'oxygène du produit d'oxydation, et de s'affranchir d'une éventuelle pollution du milieu réactionnel par le dioxygène, en corrélant la consommation de N_2O avec la formation de N_2 et de l'oxyde de phosphine. Elle constitue une première preuve de concept de l'activation photocatalytique du protoxyde d'azote et de son utilisation comme agent oxydant sélectif pour la synthèse organique.

Dans le troisième chapitre, la réduction photocatalytique de N_2O en N_2 et H_2O en présence d'alcools est étudiée. En parallèle de cette photodécomposition, la réaction conduit aussi à l'oxydation des alcools en dérivés carbonylés. Les conditions ont ainsi été adaptées à la préparation sélective d'aldéhydes et de cétones d'intérêt sous atmosphère N_2O (Figure 2). L'oxydation d'alcools gras peu réactifs mais d'importance pour la synthèse d'aldéhydes utilisés en parfumerie ou dans le domaine agro-alimentaire, habituellement activés par voie thermique, a été évaluée dans nos conditions.

Le quatrième chapitre reporte la synthèse sélective d'imines symétriques et non symétriques par homo-couplage d'amines ou couplage croisé d'amines et d'alcools sous atmosphère de protoxyde d'azote, catalysé par le matériau Ag/TiO_2 (Figure 2). La comparaison avec le dioxygène a été menée et démontre l'intérêt de N_2O comme agent d'oxydation en termes d'efficacité et de sélectivité.

Enfin, il est apparu sous certaines conditions que l'emploi de TiO_2 dopé par un métal ne permette pas l'activation de N_2O , mais génère la formation de dihydrogène dans le milieu réactionnel. Ainsi, la dernière partie de mes travaux est consacrée à l'étude de la production photocatalytique d'hydrogène par le dioxyde de titane (TiO_2) dopé au platine. L'optimisation de la production prometteuse d'hydrogène vert est dans un premier temps menée à partir de l'éthanol. Dans un second temps, le transfert d'hydrogène par voie photocatalytique dans l'éthanol, à la fois solvant et donneur d'hydrogène, est étudié sur différents groupements fonctionnels insaturés tels que les alcènes, les alcynes, voire les dérivés nitrés (Figure 2). Cette voie de synthèse « one-pot » permet l'hydrogénation de molécules organiques insaturées en produits d'intérêt dans des conditions douces (pression atmosphérique, température ambiante), en s'affranchissant de l'utilisation de bouteilles d' H_2 sous pression.

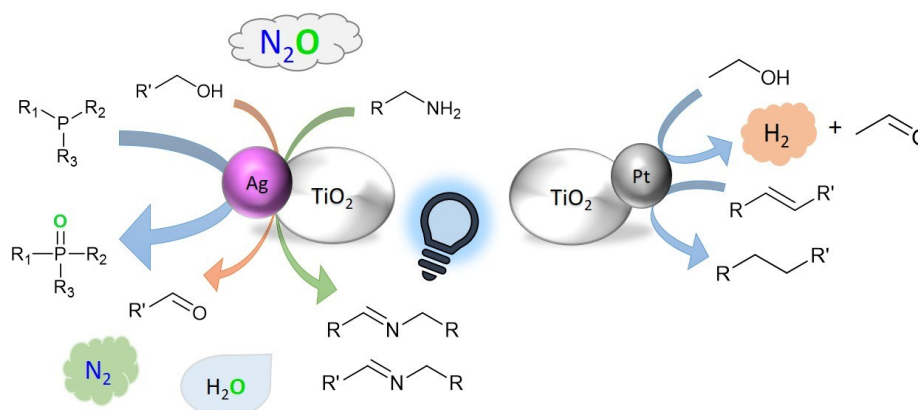


Figure 2 : Représentation graphique des différentes réactions étudiées.

Chapitre I

Le protoxyde d'azote – Etat des lieux, méthodes de remédiation et de valorisation

Table des matières

Introduction.....	16
1. Sources d'émissions du N ₂ O et impacts environnementaux	18
1.1 Sources naturelles et anthropogéniques du protoxyde d'azote.....	18
1.2 Exemple des productions d'acide nitrique et d'acide adipique	20
1.3 Impact sur le réchauffement climatique.....	22
1.4 Réglementation sur l'émission du N ₂ O	23
2. Activation thermique – De la remédiation à la valorisation du N ₂ O comme oxydant.....	24
2.1 Décomposition du N ₂ O en azote et oxygène	24
2.2 Utilisation du N ₂ O comme agent oxydant sous activation thermique.....	25
3. Activation par des complexes métalliques.....	30
4. Activation photocatalytique du N ₂ O	33
4.1 Principe de la photocatalyse	33
4.2 La photocatalyse pour l'oxydation sélective de composés organiques.....	36
4.3 Nanoparticules métalliques supportées pour la photocatalyse	37
4.4 La photocatalyse pour la décomposition du N ₂ O.....	40
4.5 Oxydation photocatalytique avec N ₂ O comme agent oxydant.....	42
Conclusion	45
5. Références.....	47

Introduction

Le protoxyde d'azote, de formule N_2O , connu principalement comme « gaz hilarant », a été découvert pour la première fois par Joseph Priestley vers 1772 en exposant du monoxyde d'azote (NO) à un mélange de fer et de soufre.¹ Ce composé, historiquement connu comme anesthésiant médical, est aussi utilisé comme aérosol ou gaz propulseur d'engins spatiaux (ergol) par exemple, grâce à sa décomposition exothermique en oxygène et azote pouvant atteindre plus de 1600 °C.² Si N_2O est naturellement formé dans le cycle de l'azote, ce dernier est aujourd'hui grandement perturbé par les activités humaines et notamment l'agriculture intensive, faisant du N_2O un des principaux gaz à effet de serre de notre ère. Sa concentration dans l'atmosphère est en constante augmentation et sa contribution au réchauffement climatique est estimée à 6 %. Le protoxyde d'azote est également considéré comme la plus importante substance destructrice de la couche d'ozone du XXI^{ème} siècle.³ Les industries chimiques, avec notamment les productions d'acide nitrique et d'acide adipique, contribuent largement à l'augmentation des émissions de ce co-produit (environ 20 % depuis la révolution industrielle de 1750).

Si la diminution des émissions du N_2O dans l'atmosphère semble difficile à mettre en œuvre, sa valorisation en tant que synthon pour la production de molécules à valeur ajoutée constitue une approche intéressante et éco-responsable. En effet, ce composé constitué de 36 % en masse d'oxygène est un potentiel agent oxydant pour la synthèse organique (potentiel de réduction de 1,766 V vs. ESH pour le couple N_2O/N_2), avec le relargage du diazote (N_2) comme co-produit bénin.⁴ Cependant, sa structure stable le rend particulièrement inerte, nécessitant une énergie d'activation élevée pour rompre la liaison N-O.⁵ Les principales caractéristiques du N_2O sont rassemblées en figure 1.

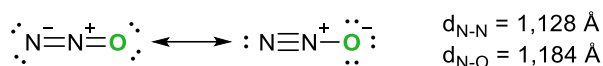
¹ W. D. A. Smith, *Br. J. Anaesth.*, 1972, **44**, 297–304.

² V. Zakirov, M. Sweeting, T. Lawrence et J. Sellers, *Acta Astronaut.*, 2001, **48**, 353–362.

³ T. D. Rapson et H. Dacres, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2014, **54**, 65–74.

⁴ T. L. Stuchinskaya et I. V. Kozhevnikov, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 609–614.

⁵ W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1018–1024.



Propriété à 25 °C	Valeur
Géométrie	Linéaire
Masse molaire	44 g/mol
Point d'ébullition	- 88 °C
Point de fusion	- 91 °C
Solubilité dans l'eau	0,111 g/L
Densité (gaz)	1,8 g/L
Moment dipolaire	0,166 D
Enthalpie standard de formation	82,05 kJ.mol ⁻¹
Entropie molaire standard	219,96 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Temps de vie dans l'atmosphère	114 ans
Potentiel réchauffant global	310 ans

Figure 1 : Formes mésomères et propriétés physico-chimiques du protoxyde d'azote.^{5,6,7}

L'importante stabilité du N₂O rend son activation difficile. Ainsi, que ce soit pour sa décomposition en azote et oxygène ou pour sa valorisation comme agent oxydant, une activation catalytique et/ou thermique est nécessaire et principalement étudiée avec des catalyseurs hétérogènes. Le protoxyde d'azote peut également être activé à des fins d'agent d'oxydation pour la synthèse organique, qui représente une voie pertinente pour la valorisation de ce gaz à effet de serre.

Ce chapitre est dédié à un état de l'art centré sur le protoxyde d'azote afin de mieux cerner ses enjeux et applications potentielles pour les réactions d'oxydation. Dans une première partie, les différentes sources du protoxyde d'azote et son impact environnemental, avec l'exemple de la production d'acide nitrique et d'acide adipique, sont reportés. Les deux parties suivantes décrivent la décomposition du N₂O ou sa valorisation comme agent d'oxydation par activation thermique, avec des systèmes catalytiques hétérogènes ou homogènes. La dernière partie décrit le principe de la photocatalyse pour la synthèse organique et son potentiel dans la valorisation du protoxyde d'azote.

⁶ M. Konsolakis, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6397–6421.

⁷ M. Laing, *South Afr. J. Sci.*, 2003, **99**, 109–114.

1. Sources d'émissions du N₂O et impacts environnementaux

1.1 Sources naturelles et anthropogéniques du protoxyde d'azote

Le protoxyde d'azote est un gaz à effet de serre naturellement présent dans l'atmosphère. Au XXI^{ème} siècle, 11 Mt N₂O-N/an (millions de tonnes de N₂O en unité équivalente d'azote par an) sont émises de façon naturelle par des micro-organismes présents dans le sol lors des processus de nitrification et de dénitrification, contre 6 Mt N₂O-N/an issues de l'activité humaine (anthropogénique).^{6,8} Ces réactions, censées être en équilibre avec la conversion du diazote (N₂) en ammoniac, font partie du cycle naturel de l'azote.⁹ Le protoxyde d'azote (N₂O) est non seulement formé en faible quantité lors de la nitrification qui consiste en l'oxydation de l'ion ammonium (NH₄⁺) en nitrite (NO₂⁻) et nitrate (NO₃⁻), mais constitue aussi un produit intermédiaire de la dénitrification, c'est-à-dire la réduction des oxydes d'azote (NO_x) en N₂ (Figure 2).

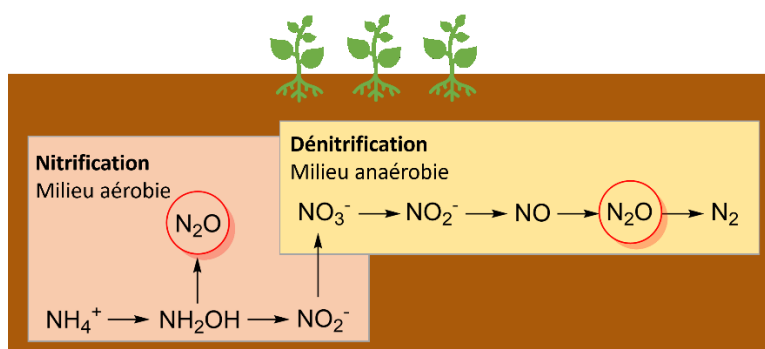
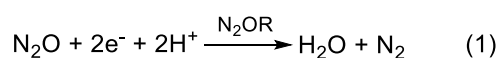


Figure 2 : Formation naturelle du protoxyde d'azote dans les sols via les processus de nitrification et dénitrification.^{8,9}

Si cette dernière étape est incomplète, le N₂O formé n'est pas réduit en N₂ par l'enzyme N₂O-réductase (N₂OR) (Eq. 1)¹⁰ et est libéré dans l'atmosphère.⁸ Les réactions biologiques dépendent grandement des conditions et paramètres physico-chimiques du milieu, une seule variation peut perturber le cycle et influencer fortement la quantité de N₂O émise.



L'agriculture intensive et la fertilisation des sols ont une forte influence sur ces paramètres, et il a été possible d'établir un lien avec les émissions de N₂O.⁸ L'exploitation agricole a rompu le cycle naturel de l'azote en créant un déséquilibre, avec une quantité de composés azotés incorporés dans les sols très supérieure à celle réellement absorbée par les cultures.^{9,11} Elle représente aujourd'hui 66 % des émissions anthropogéniques de N₂O (Figure 3),^{6,11} et est en constante augmentation compte tenu des besoins alimentaires mondiaux et d'une dépendance à l'utilisation de fertilisants.⁹ Ensuite, la

⁸ A. Viard, C. Hénault, P. Rochette, P. Kuikman, F. Flénet et P. Cellier, *Ol. Corps Gras Lipides*, 2013, **20**, 108–118.

⁹ O. D. Frutos, G. Quijano, A. Aizpuru et R. Muñoz, *Biotechnol. Adv.*, 2018, **36**, 1025–1037.

¹⁰ H. Liu, Y. Li, B. Pan, X. Zheng, J. Yu, H. Ding et Y. Zhang, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, **29**, 30850–30864.

¹¹ E. A. Davidson et D. Kanter, *Environ. Res. Lett.*, 2014, **9**, 105012.

combustion de la biomasse (feux de forêt, incinération des résidus de culture, chauffage au bois, etc.), lors de laquelle N_2O est relargué *via* l'oxydation de composés organiques azotés, représente à elle seule 11 % des émissions anthropogéniques de N_2O .

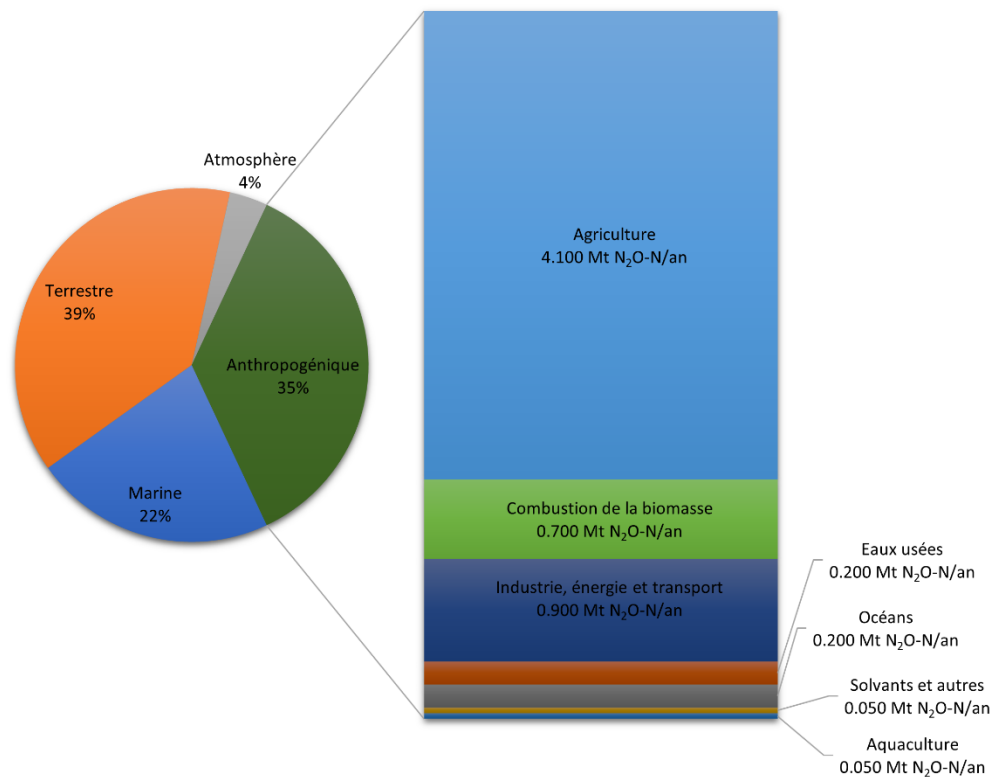
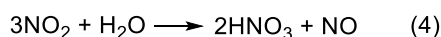
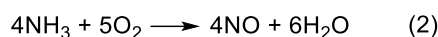


Figure 3 : Sources naturelles et anthropogéniques du protoxyde d'azote.¹¹

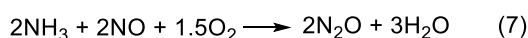
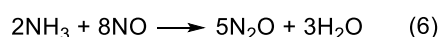
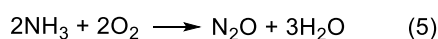
Le secteur de l'industrie, combiné à l'utilisation des carburants fossiles pour l'énergie et le transport, contribue à hauteur de 15 % du protoxyde d'azote anthropogénique. Dans le domaine de l'énergie, le N_2O trouve principalement son origine dans l'oxydation de l'azote et de composés organiques azotés (combustion) dans les centrales à charbon. Dans les transports, le N_2O est formé au niveau du pot catalytique d'échappement des véhicules utilisé pour limiter les émissions de NO_x , de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures. Quant au secteur industriel, les sources sont principalement liées aux productions d'acide nitrique et d'acide adipique (point développé dans la sous-partie suivante). Enfin, le protoxyde d'azote à hauteur de 3 % est également formé lors du traitement des eaux usées par des bioréacteurs qui dégradent les composés azotés. Les activités humaines citées précédemment ayant aussi impacté l'environnement océanique, la quantité de N_2O qui y est formée ne cesse de croître en raison de l'augmentation de matière azotée dans les fonds marins (3 % des émissions anthropogéniques).¹¹ Quelles que soient les origines du N_2O , les prévisions des émissions de gaz à effet de serre à l'horizon 2050 ne sont pas optimistes, contribuant alors à l'un des principaux moteurs du changement climatique.

1.2 Exemple des productions d'acide nitrique et d'acide adipique

Les productions d'acide nitrique (HNO₃) et d'acide adipique (HO₂C(CH₂)₆CO₂H), sont les principales émettrices de N₂O de l'industrie chimique, avec respectivement 400 kT et 100 kT de N₂O relargué chaque année.⁹ L'acide nitrique, avec une production mondiale autour de 70 millions de tonnes par an,¹² est l'une des matières premières principales nécessaires à la production d'engrais azotés, d'explosifs, d'acide adipique, etc.⁶ Il est formé par oxydation par activation thermique de l'ammoniac (procédé Ostwald), généralement avec un catalyseur à base de platine et de rhodium, en passant par la formation de NO_x comme intermédiaires réactionnels (Eq. 2-4).



Lorsque la première étape d'oxydation de l'ammoniac en NO est incomplète, N₂O est formé comme sous-produit de la réaction (Eq. 5). La réaction entre l'ammoniac résiduel et le NO déjà produit peut également conduire à sa formation (Eq. 6-7).



La quantité formée sera plus ou moins importante en fonction des conditions comme la composition du catalyseur, l'âge du brûleur ou encore la pression appliquée.^{6,9} Les émissions de N₂O peuvent donc aller de 2 à 9 kg par tonne d'acide nitrique produit, et jusqu'à 19 kg par tonne sans contrôle des émissions de gaz. En effet, les industries de l'acide nitrique actuelles (Yara, BASF, Mitsubishi, etc.) sont équipées de systèmes permettant de décomposer une partie du protoxyde d'azote formé (réduction thermique à 750-950 °C entre 1 et 13 bar, ou décomposition catalytique autour de 500 °C avec CuO/Al₂O₃ ou Fe/zéolithe par exemple) et ainsi limiter leurs émissions.⁹

Même si la production d'acide nitrique est plus importante que celle de l'acide adipique (AA) (3 millions de tonnes par an),¹³ la proportion de N₂O formé est faible avec moins d'1 % pour un volume d'acide nitrique donné.¹⁴ En revanche, dans la production de l'AA, le N₂O formé représente jusqu'à 50 % en volume d'acide produit, soit près d'une mole de N₂O formé pour une mole d'AA produit.¹⁵ L'acide adipique est un diacide carboxylique produit par oxydation du cyclohexanol et de la cyclohexanone

¹² J. Lim, C. A. Fernández, S. W. Lee et M. C. Hatzell, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 3676–3685.

¹³ J. Rios, J. Lebeau, T. Yang, S. Li et M. D. Lynch, *Green Chem.*, 2021, **23**, 3172–3190.

¹⁴ G. Centi, S. Perathoner et Z. S. Rak, *Appl. Catal. B Environ.*, 2003, **41**, 143–155.

¹⁵ K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. P. Ivanov et A. S. Kharitonov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 12783–12791.

par l'acide nitrique (Figure 4) et utilisé majoritairement pour la production du Nylon-6,6 (utilisé dans les fibres synthétiques du type polyesters, polyamides, de plastiques, etc.) et comme matière première pour certains polyuréthanes et plastifiants. Ce diacide organique est généralement synthétisé à partir de benzène, qui est réduit en cyclohexane à haute température, lui-même oxydé par un catalyseur à base de cobalt pour former le mélange cyclohexanone/cyclohexanol (KA oil ou mélange OL-ONE). Afin d'éviter la formation de sous-produits d'oxydation, la conversion du cyclohexane est limitée à 10 % et le cyclohexane non transformé est recyclé par distillation.¹³ N₂O est, comme illustré sur la Figure 4, un sous-produit de la réaction d'oxydation du mélange OL-ONE par HNO₃.⁶

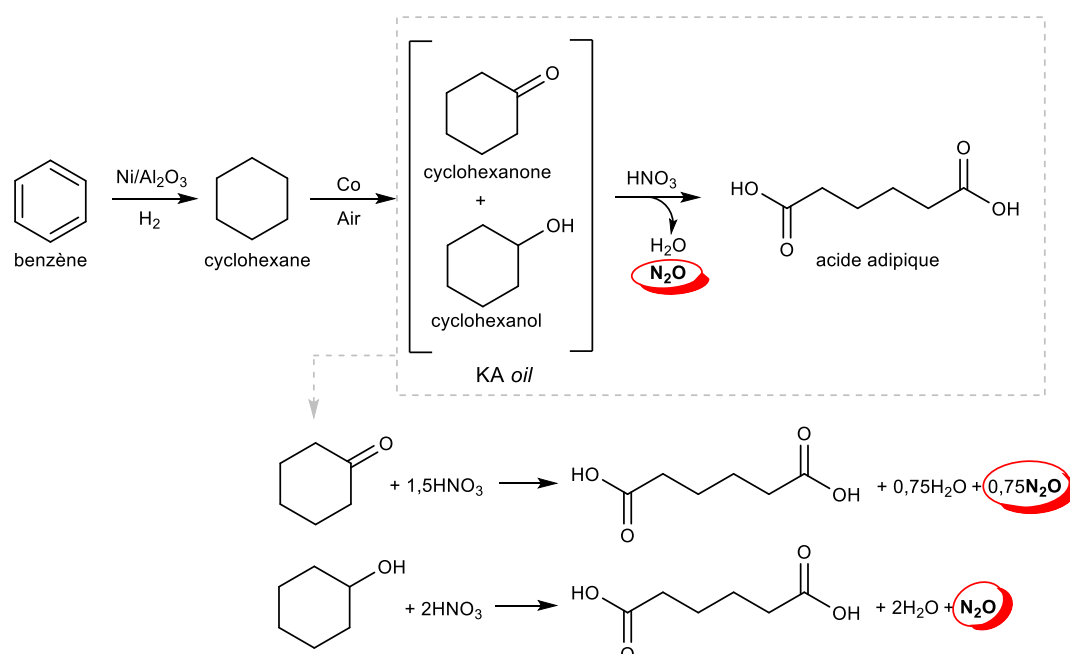


Figure 4 : Route principale d'obtention de l'acide adipique (93 % de la production mondiale).^{9,13}

Même si depuis 1995 l'installation de systèmes de traitement du N₂O (via son oxydation catalytique et/ou thermique et oxygène et en azote) a permis de réduire son relargage de 600 kT à 100 kT par an,⁹ la production annuelle d'acide adipique ne cesse d'augmenter (plus de 3 millions de tonnes par an avec une croissance annuelle de 3 à 5 %), et donc avec elle les émissions de NO_x et de N₂O. En effet, dû à l'absence de politiques environnementales de certains pays, un grand nombre d'industries de l'acide adipique ne sont pas équipées de systèmes d'abattement des gaz formés, qui permettent pourtant de réduire les émissions de NO_x et de N₂O jusqu'à 99 %. D'autres voies de synthèse chimiques ou biochimiques de l'acide adipique ont été plus récemment développées à partir d'agro-ressources (glucose, dérivés de la lignine, acides gras), évitant ainsi la formation de N₂O. Leur utilisation réduirait les émissions annuelles de 7,9 millions de tonnes en équivalent CO₂, mais ne sont actuellement pas économiquement viables.¹³

1.3 Impact sur le réchauffement climatique

Les gaz à effet de serre (GES) sont des composés présents dans la troposphère (zone la plus basse de l'atmosphère) qui absorbent et réémettent l'énergie émise par la terre (radiations infra-rouges).^{9,16} L'effet de serre, essentiel pour maintenir une température sur Terre permettant le développement de la biodiversité, n'a cessé de croître avec l'augmentation de la concentration des GES d'origine anthropogénique. Le résultat est un réchauffement climatique global avec une augmentation de la température moyenne entre 0,6 et 0,8 °C depuis les 100 dernières années,⁹ générant des catastrophes écologiques telles que la fonte des glaces et donc l'augmentation du niveau de la mer, ou encore l'extinction d'espèces (destruction de la grande barrière de corail, par exemple).^{9,10} Les plus importants GES en terme de concentration sont le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O) et les hydrochlorofluorocarbones (HCFC). On estime à 6 % la contribution du N₂O au réchauffement climatique anthropogénique.⁹ Le N₂O est le 3^{ème} GES anthropogénique en terme de concentration, mais il possède le Potentiel de Réchauffement Global le plus élevé avec une valeur de 298, ce qui signifie qu'une seule molécule de N₂O a le potentiel réchauffant de près de 300 molécules de CO₂ (Figure 5).^{9,10} Cette valeur est calculée en fonction du temps de vie dans l'atmosphère et du forçage radiatif d'un GES. Avec sa concentration dans l'atmosphère en constante augmentation,⁹ la contribution du protoxyde d'azote au réchauffement climatique risque d'augmenter dans les prochaines années.

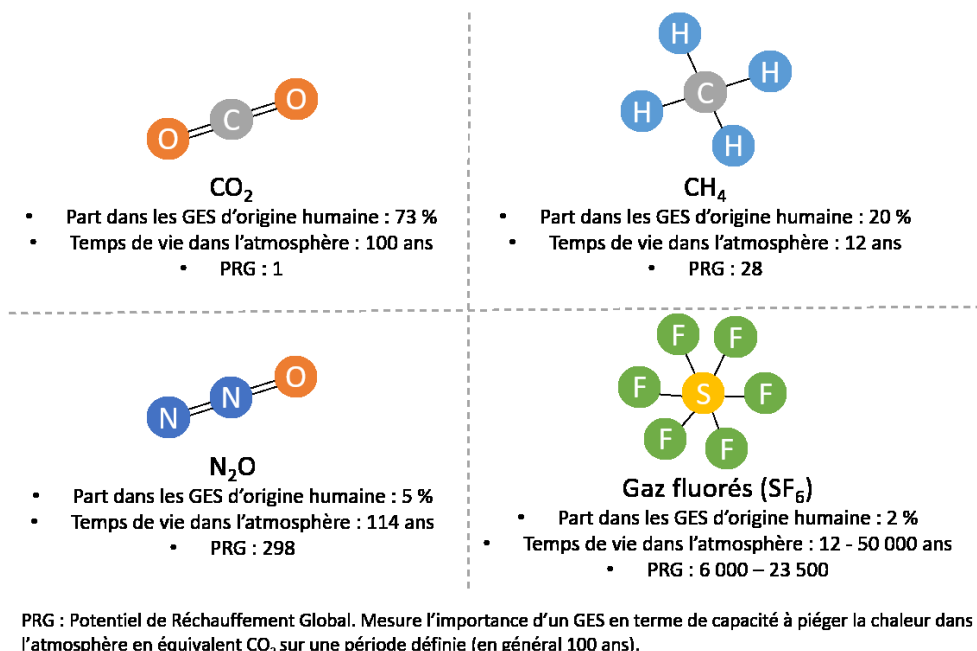
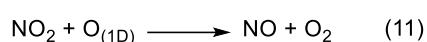
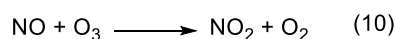
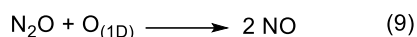
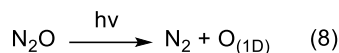


Figure 5 : Comparaison des principaux gaz à effet de serre.^{6,9,17}

¹⁶ S. A. Montzka, E. J. Dlugokencky et J. H. Butler, *Nature*, 2011, **476**, 43–50.

¹⁷ A. Dufour, Quels sont les différents gaz qui contribuent au réchauffement climatique ? *La Croix*, 26/01/2018.

En plus d'être un GES, N₂O est également une substance appauvrissant la couche d'ozone.^{9,18} Cette dernière protège les organismes vivants des radiations ultraviolettes émises par le soleil.¹⁹ N₂O est transformé lors de son passage dans la stratosphère en NO par réaction avec un atome d'oxygène singulet (Eq. 8-9).⁹ On estime que le monoxyde d'azote (NO) est responsable de 70 % de la destruction de la couche d'ozone (Eq. 10-11), et cette valeur ne cessera d'augmenter avec la quantité de N₂O relarguée dans l'atmosphère.¹⁸



1.4 Réglementation sur l'émission du N₂O

Les accords mondiaux sur le climat, comme le protocole de Montréal ou celui de Kyoto dans les années 1990, ont amené à la réduction des émissions de gaz à effet de serre anthropogéniques.¹⁶ Cependant, les GES d'origines naturelle et anthropogénique, comme le méthane ou le protoxyde d'azote, n'ont été considérés que plus tard comme ODS (*Ozone Depleting Substance*) et régulés.²⁰ Ce n'est que depuis 2015 que les 190 états signataires des accords de Paris rapportent deux fois par an leurs émissions de N₂O.²¹ Le projet français de Stratégie Nationale Bas Carbone établi en 2018 et avec pour objectif la neutralité carbone d'ici 2050, prévoit pour le N₂O des émissions annuelles moyennes de 33 Mt en équivalent CO₂ (CO₂éq) sur la période 2024-2028, contre 36 Mt CO₂éq mesurées en 2019 sur le territoire.²² Suite au protocole de Kyoto de 1990, les émissions de GES en France ont diminué d'environ 16 %, notamment grâce à un effort réalisé au niveau du secteur industriel avec l'installation de systèmes de traitement pour décomposer N₂O en sortie d'usine. Ainsi, une réduction importante des émissions de N₂O d'environ 60 % dans les productions d'acide nitrique et d'acide adipique a été observée entre 1990 et 2017, en partie suite à l'arrêté ministériel du 2 février 1998 qui instaure une valeur limite des rejets de N₂O de 7 kg/tonne d'acide nitrique produite.²³ Concernant les autres industries émettrices de GES (acide adipique, caprolactame, glyoxal, etc.), elles se doivent d'établir un

¹⁸ R. A. Reimer, C. S. Slaten, M. Seapan, M. W. Lower et P. E. Tomlinson, *Environ. Prog.*, 1994, **13**, 134–137.

¹⁹ E. C. Weatherhead et S. B. Andersen, *Nature*, 2006, **441**, 39–45.

²⁰ A. R. Ravishankara, J. S. Daniel et R. W. Portmann, *Science*, 2009, **326**, 123–125.

²¹ H. Tian, *et al.*, *Nature*, 2020, **586**, 248–256.

²² Ministère de la transition écologique et solidaire. *Décret n° 2020-457 du 21 avril 2020 relatif aux budgets carbone nationaux et à la stratégie nationale bas-carbone.*

²³ Ministère de l'aménagement du territoire et de l'environnement. *Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.* N°ATEP9870017A.

rapport annuel relatif aux émissions, dès lors que ces dernières sont supérieures à 20 t/an pour le N₂O.²³

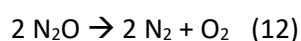
Suite à ces réglementations sur les émissions du protoxyde d'azote, des méthodes de décomposition ont été développées et appliquées au niveau industriel.

2. Activation thermique – De la remédiation à la valorisation du N₂O comme oxydant

Le protoxyde d'azote est une molécule stable et difficile à activer (*vide supra*). Pour atteindre l'énergie nécessaire à briser la liaison N-O, des systèmes catalytiques ont été développés pour décomposer N₂O en azote et oxygène à haute température, ou pour le valoriser comme oxydant.

2.1 Décomposition du N₂O en azote et oxygène

Le traitement des émissions de N₂O est généralement réalisé par sa décomposition directe en azote et oxygène (Eq. 12) par voie catalytique et/ou thermique.



La décomposition thermique du N₂O est une approche privilégiée au niveau industriel en raison de son efficacité et son faible coût,^{24,25,26} mais elle nécessite des températures supérieures à 600 °C en raison de l'énergie d'activation nécessaire pour cliver la liaison N-O d'environ 260 kJ.mol⁻¹.²⁷ Ainsi, des catalyseurs à base de métaux supportés (Tableau 1, Entrées 1-12) ou d'oxydes métalliques (Table 1, Entrées 13-15), présentant des surfaces actives importantes, ont été largement étudiés à cette fin. Préparés via des voies de synthèse simples utilisant préférentiellement des précurseurs bon marché²⁵ puis évalués pour la décomposition thermique du protoxyde d'azote, ils permettent de réduire la température d'activation et d'accélérer la cinétique de réaction.²⁷ L'utilisation de métaux abondants et peu coûteux comme le fer ou le cuivre (Entrées 1-2) est privilégiée en comparaison aux métaux nobles, comme le platine ou le rhodium (Entrées 6, 9-10). Toutefois, des catalyseurs hétérogènes actifs pour la décomposition thermique du protoxyde d'azote et constitués de métaux nobles comme le ruthénium (Entrée 8) et l'iridium (Entrée 12), ont montré une bonne activité à des températures modérées (respectivement 220 et 275 °C contre 400-600 °C pour la majorité des autres catalyseurs).^{28,29} En 1990, les travaux de Panov *et al.* sur la décomposition thermique du N₂O par

²⁴ Y. Jing, *et al.*, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 6325–6333.

²⁵ B. Bozorgi, J. Karimi-Sabet et P. Khadiv-Parsi, *Environ. Technol. Innov.*, 2022, **26**, 102344.

²⁶ T. Umegaki, M. Dobashi, T. Komuro et Y. Kojima, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 11166–11173.

²⁷ M. Jabłońska et R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 7671–7687.

²⁸ Y.-F. Chang, J. G. McCarty, E. D. Wachsmann et V. L. Wong, *Appl. Catal. B Environ.*, 1994, **4**, 283–299.

²⁹ S. Liu, Y. Cong, Y. Huang, X. Zhao et T. Zhang, *Catal. Today*, 2011, **175**, 264–270.

Fe/ZSM-5 ont mis en évidence la formation d'un oxygène actif, noté O_α , à la surface des sites actifs du catalyseur notés $()_\alpha$.³⁰ Cet oxygène activé, issu de la décomposition du N_2O avec relargage de N_2 (Eq. 13), nécessite un chauffage important afin de désorber l'atome d'oxygène de la surface du catalyseur pour libérer le site actif et former O_2 .



Enfin, la plupart des catalyseurs décrits montrent une décomposition importante du N_2O en milieu très dilué. Seuls des catalyseurs comme l'oxyde de zinc (ZnO) (Entrée 15), Ir/TiO₂-Al₂O₃ (Entrée 12) et Co-Rh-Al (Entrée 11) ont donné de bons résultats respectivement en atmosphère 100 % N_2O , 30 % et 20 % dans l'argon ou l'hélium,^{27,29,31} ce qui devrait faciliter une utilisation industrielle, où des quantités importantes de N_2O doivent être traitées.

Tableau 1 : Décomposition thermique du N_2O par différents métaux supportés et oxydes métalliques

Entrée	Catalyseur	Composition de la phase gaz	Température ^a
1 ³²	Fe/ZSM-5	0,1 % N_2O dans He	480 °C
2 ³²	Cu/ZSM-5	0,1 % N_2O dans He	370 °C
3 ²⁶	Cu/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,5 % N_2O dans Ar	400 °C
4 ³³	Au/Co-Al	2 % N_2O dans Ar	400 °C
5 ³⁴	Au/Fe ₂ O ₃	0,1 % N_2O dans He	525 °C
6 ²⁵	Pt/SiO ₂	0,2 % N_2O dans He	600 °C
7 ³⁵	Ru/Al ₂ O ₃	0,5 % N_2O dans He	375 °C
8 ²⁸	Ru/ZSM-5	1 % N_2O , 10 % O ₂ , 1 % Ar dans He	220 °C
9 ³⁶	Rh/Al ₂ O ₃	1 % N_2O dans N ₂	300 °C
10 ²⁴	RhO _x /ZrO ₂	0,1 % N_2O , 10 % O ₂ , 2 % H ₂ O dans He	350 °C
11 ²⁷	Co-Rh-Al	20 % N_2O dans He	450 °C
12 ²⁹	Ir/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	30 % N_2O dans Ar	275 °C
13 ³⁷	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	0,5-1 % N_2O , 0,5-1 % O ₂ , 3 % NO, 3-6 % H ₂ O dans He	630 °C
14 ³⁸	CaO	200-5000 ppm N_2O	550 °C
15 ³¹	ZnO	100 % N_2O	500 °C ^b

^a Température à partir de laquelle au moins 50 % du N_2O est converti. ^b 100 % de conversion.

2.2 Utilisation du N_2O comme agent oxydant sous activation thermique

La valorisation du protoxyde d'azote comme un potentiel agent d'oxydation constitue une approche originale et répondant aux enjeux actuels d'économie d'atomes et d'économie circulaire, en libérant le diazote (N_2) comme co-produit bénin. Bien que peu décrite dans la littérature à ce jour en

³⁰ G. I. Pannov, V. I. Sobolev et A. S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 1990, **61**, 85–97.

³¹ P. Žemva, A. Lesar, I. Kobal et M. Senegačnik, *Langmuir*, 2001, **17**, 1543–1548.

³² Y. Li et J. N. Armor, *Appl. Catal. B Environ.*, 1992, **1**, L21–L29.

³³ X. Xu, X. Xu, G. Zhang et X. Niu, *J. Fuel Chem. Technol.*, 2009, **37**, 595–600.

³⁴ S. A. C. Carabineiro, *et al.*, *Mol. Catal.*, 2017, **436**, 78–89.

³⁵ C. Sui, F. Yuan, Z. Zhang, C. Zhang, X. Niu et Y. Zhu, *Catalysts*, 2016, **6**, 173.

³⁶ J. Haber, M. Nattich et T. Machej, *Appl. Catal. B Environ.*, 2008, **77**, 278–283.

³⁷ G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac et J. Kruk, *Catal. Today*, 2008, **137**, 403–409.

³⁸ A. Snis et H. Miettinen, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2555–2561.

raison de la stabilité de la molécule, cette voie représente aussi une alternative aux agents oxydants plus traditionnels utilisés en synthèse organique (MnO_2 , HNO_3 , KMnO_4 , etc.) et sources de déchets importants.³⁹

Des catalyseurs ayant déjà démontré une activité pour la décomposition thermique du N_2O ont été évalués dans les années 1990 pour l'oxydation de composés gazeux simples tels que le méthane (CH_4) ou le monoxyde de carbone (CO) (Tableau 2).³⁰ En effet, de telles molécules, considérées comme agents accepteurs d'atomes d'oxygène, vont permettre de libérer les sites actifs du catalyseur (de type zéolithe) de l'espèce O_α et ainsi former des produits d'oxydation comme le méthanol ou le CO_2 (Figure 6). Cette approche permet de diminuer la température d'activation et de renouveler l'espèce catalytique par désorption.

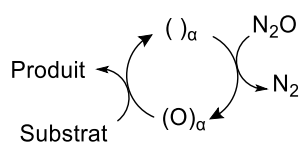


Figure 6 : Oxydation de substrats organiques par N_2O sur les sites actifs de catalyseurs de type zéolithe.⁴⁰

Décrit par Panov, le méthanol est le premier composé d'intérêt formé sélectivement par oxydation, menée avec un catalyseur à base de fer sur zéolithe (Entrées 2-3)^{32,41} et conduisant à la valorisation concomitante de N_2O et CH_4 . Par ailleurs, l'avantage du protoxyde d'azote comparé à O_2 réside également dans les sélectivités obtenues. Hutchings *et al.* ont montré avec un catalyseur au samarium que l'oxydation du méthane par N_2O est certes moins active dans les mêmes conditions mais plus sélective qu'avec O_2 , avec la formation d'éthane et d'éthylène issus du couplage de l'hydrocarbure (Entrée 5).^{42,43} Des résultats similaires en terme de sélectivité ont été obtenus avec un catalyseur à base d'oxyde de nickel (Entrée 6) avec des taux de conversion de l'ordre de 20 %.⁴⁴ L'oxydation sélective du propane par le N_2O en propène et 1,2-époxypropane a également été décrite avec un catalyseur de vanadium mais pour un taux de conversion limité (20 %, Entrée 8).⁴⁵ Corrélée à la formation de N_2 , la décomposition du protoxyde d'azote en conditions plus douces peut être menée avec un catalyseur de type fer sur MOF avec toutefois une moins bonne sélectivité et la formation d'autres produits d'oxydation adsorbés sur le catalyseur tels que le 1-propanol, le 2-propanol, l'acétone, le 1,2-propanediol et le 1,3-propanediol (Entrée 9).⁴⁶ Enfin l'éthanol a été sélectivement oxydé en éthanal avec N_2O et un catalyseur de cobalt et cuivre supporté (Entrée 10). Dans ce cas, la

³⁹ P. L. Mills et R. V. Chaudhari, *Catal. Today*, 1999, **48**, 17–29.

⁴⁰ G. I. Panov, A. K. Uriarte, M. A. Rodkin et V. I. Sobolev, *Catal. Today*, 1998, **41**, 365–385.

⁴¹ V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, O. V. Panna et G. I. Panov, *Catal. Today*, 1995, **24**, 251–252.

⁴² G. J. Hutchings, M. S. Scurrrell et J. R. Woodhouse, *Catal. Today*, 1989, **4**, 371–381.

⁴³ A. M. Arinaga, M. C. Ziegelski et T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 10502–10515.














⁴⁴ J. B. Branco, A. C. Ferreira, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria et T. Almeida-Gasche, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2482–2489.

⁴⁵ A. Held, J. Kowalska-Kuś, E. Janiszewska, A. Jankowska et K. Nowińska, *J. Catal.*, 2021, **404**, 231–243.

⁴⁶ M. C. Simons, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18142–18151.

réaction s'effectue par déshydrogénation et le protoxyde d'azote sert à régénérer les sites actifs par transfert d'un atome d'oxygène à la surface du catalyseur.⁴⁷

Tableau 2 : Oxydation en phase gaz d'hydrocarbures par N₂O sous activation thermique.

Entrée	Catalyseur	Conditions opératoires	Substrat (conv.)	Produit (sél.)
1 ³⁰	Fe/ZSM-5 ^a (0,5 wt %)	150 °C → 450 °C 0,3 mbar N ₂ O	CO (n.d.) CH ₄ (n.d.)	CO ₂ (n.d.) CO et CO ₂ (n.d.)
2 ⁴¹	Fe/ZSM-5 (0,3 wt %)	240 °C	CH ₄ (> 99 %)	Méthanol (77 %)
3 ⁴⁸	Fe/ZSM-5 (0,56 wt %)	250 °C → 550 °C	CH ₄ (> 99 %)	Méthanol (95 %)
4 ⁴⁹	BaCo _x Fe _y Zr _{1-x-y} O _{3-δ}	875 °C	CH ₄ (> 95 %)	H ₂ et CO (> 90 %)
5 ⁴²	Li/Sm ₂ O ₃	710 °C	CH ₄ (3 %)	H ₃ C-CH ₃ + H ₂ C=CH ₂ (72 %)
6 ⁴⁴	Ni-U-O	650 °C → 750 °C 3 % N ₂ O dans He	CH ₄ (10-20 %)	H ₃ C-CH ₃ + H ₂ C=CH ₂ (75 %)
7 ⁵⁰	Fe ₂ (dobdc) ^b	75 °C, 24 h 10 % N ₂ O dans Ar	H ₃ C-CH ₃ (n.d.)	 et  (n.d.)
8 ⁴⁵	V/SBA-3 ^c (5 %)	430 °C 55 % N ₂ O dans He	 (20 %)	 et  (60 %) (10 %)
9 ⁴⁶	MIL-100(Fe) ^d	120 °C, 5 h 30 % N ₂ O dans He	 (n.d.)	 (45 %)
10 ⁴⁷	Co-Cu/C	100 °C → 450 °C 8 % N ₂ O dans He	 (80 %)	 (100 %)
11 ⁵¹	V ₂ O ₅ /SiO ₃ (3,3 wt %)	550 °C 17 % N ₂ O dans He	 (11 %)	 (72 %)
12 ⁵²	Fe/ZSM-5 (1,3 wt %)	370 °C 20 % N ₂ O dans He	 (30 %)	 (96 %)

^a ZSM-5 : "Zeolite Socony Mobil-5", zéolithe en aluminosilicate. ^b dobdc⁴ : 2,5-dioxido-1,4-benzènedicarboxylate. ^c SBA-3 : Silice mésoporeuse. ^d MIL : « Materials of Institut Lavoisier » ; catalyseur type MOF (« Metal Organic Framework »).

L'oxydation du benzène en phénol par N₂O a été décrite pour la première fois en 1983 (Entrée 11) avec un catalyseur à base d'oxyde de vanadium,⁵¹ puis en 1993 avec le catalyseur Fe/ZSM-5 (Entrée 12).⁵² Dans ces conditions, la réaction est particulièrement sélective avec uniquement la formation de phénol, alors que sous atmosphère oxygène le phénol n'est pas isolé dû à une suroxydation conduisant à la formation de CO₂.⁵² Cette oxydation sélective du benzène en phénol constitue une des étapes clés du procédé AlphOxTM développé par Solutia Inc. (Figure 7).⁵³ En effet, dans cette voie de synthèse de l'acide adipique, le cyclohexanol intermédiaire peut être obtenu par hydrogénation du phénol. Ainsi, le N₂O co-produit de l'oxydation du cyclohexanol par l'acide nitrique (HNO₃) peut être recyclé au début

⁴⁷ E. A. Sales, T. R. O. de Souza, R. C. Santos et H. M. C. Andrade, *Catal. Today*, 2005, **107-108**, 114-119.

⁴⁸ G. I. Panov, *et al.*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1997, **61**, 251-258.

⁴⁹ H. Jiang, H. Wang, F. Liang, S. Werth, T. Schiestel et J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2983-2986.

⁵⁰ D. J. Xiao, *et al.*, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 590-595.

⁵¹ M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami et S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 903-905.

⁵² A. S. Kharitonov, *et al.*, *Appl. Catal. Gen.*, 1993, **98**, 33-43.

⁵³ G. I. Panov, K. A. Dubkov et A. S. Kharitonov, in *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*, Wiley, Noritaka Mizuno., 2009, pp. 217-246.

de la chaîne de production et valorisé pour l'oxydation du réactif de départ. Sachant que la limite à son utilisation réside dans le coût relativement élevé du N₂O comparé à l'oxygène de l'air lorsqu'il est isolé,⁵⁴ sa valorisation est ici particulièrement intéressante puisqu'elle s'effectue à moindre coût en recyclant le N₂O émis. Son utilisation doit donc être privilégiée pour la synthèse de composés onéreux afin de rendre les voies de synthèse économiquement viables.^{55,56}

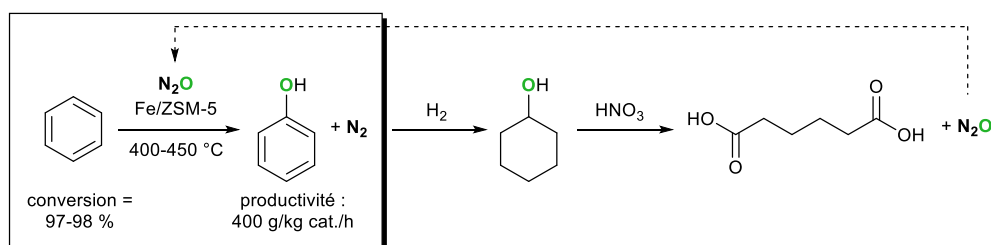


Figure 7 : Procédé AlphOx™ de l'oxydation du benzène en phénol dans la production d'acide adipique.⁵⁶

Afin d'étendre le champ d'application du N₂O comme agent oxydant, des voies de synthèse ont été développées, non seulement en phase gazeuse, mais également en phase liquide. Ainsi, l'oxydation non-catalytique d'alcènes en composés carbonylés par un mécanisme de cycloaddition 1,3-dipolaire, lié à la polarité de la molécule de N₂O, a été rapportée pour la première fois en 1951 par Bridson-Jones *et al.* (Figure 8) dans des conditions drastiques (250-300 °C, 100-500 bar).^{57,59}

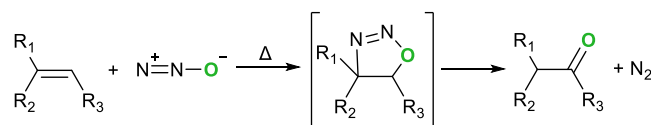


Figure 8 : Oxydation d'alcènes en dérivés carbonylés par cycloaddition 1,3-dipolaire avec N₂O.⁵⁶

D'autres réactions de cycloadditions ont plus tard été développées sous 10 à 25 bar de N₂O (Tableau 3), par exemple pour la synthèse de la pentan-3-one à partir du pent-2-ène (Entrée 1) avec une sélectivité modeste due à la formation simultanée de la pentan-2-one notamment.⁵⁸ Les réactions décrites à partir d'oléfines cycliques montrent des sélectivités plus importantes avec par exemple la formation de la cyclohexanone à partir du cyclohexène avec une excellente sélectivité de 96 % (Entrée 3).⁵⁸ Toutefois, les conditions appliquées pour ces réactions de cycloadditions restent très énergivores et des alternatives par voie catalytique pourraient s'avérer pertinentes.

⁵⁴ J. Liu, Y. Yang, T. A. Goetjen et J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.*, 2022, **15**, 2819–2842.

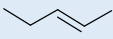
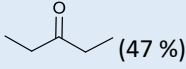








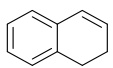
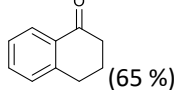


⁵⁵ A. S. Kharitonov, V. I. Sobolev et G. I. Panov, *Russ. Chem. Rev.*, 1992, **61**, 1130.

⁵⁶ V. N. Parmon, G. I. Panov, A. Uriarte et A. S. Noskov, *Catal. Today*, 2005, **100**, 115–131.

⁵⁷ F. S. Bridson-Jones et G. D. Buckley, *J. Chem. Soc.*, 1951, 3009–3016.

⁵⁸ E. V. Starokon, K. A. Dubkov, D. E. Babushkin, V. N. Parmon et G. I. Panov, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 268–274.

Tableau 3 : Oxydation d'alcènes en dérivés carbonylés par cycloaddition 1,3-dipolaire de N₂O.

Entrée	Conditions opératoires	Substrat (conv.)	Produit (sél.)
1 ⁵⁸	Benzène, 220 °C, 10 bar N ₂ O, 12 h	 (22 %)	 (47 %)
2 ⁵⁹	200 °C, 25 bar N ₂ O, 20 h	 (67 %)	 (99 %)
3 ⁶⁰	250 °C, 100 bar N ₂ O, 15 h	 (62 %)	 (96 %)
4 ⁵⁸	220 °C, 25 bar N ₂ O, 12 h	 (56 %)	 (95 %)
5 ⁶¹	Benzène, 200 °C, 35-85 bar N ₂ O, 12 h	 (12 %)	 (93 %)
6 ⁵⁸	Benzène, 250 °C, 25 bar N ₂ O, 5 h	 (46 %)	 (65 %)
7 ⁵⁸	Benzène, 220 °C, 10 bar N ₂ O, 12 h	 (16 %)	 (94 %)

Très peu d'exemples de la littérature décrivent une activation du protoxyde d'azote à température ambiante et à pression atmosphérique. Seul un système à base de nanoparticules de Pt⁽⁰⁾ a permis d'oxyder des alcools légers sous atmosphère de N₂O en milieu aqueux, avec de bons résultats en termes de conversion et sélectivité vis-à-vis de la cétone correspondante (Figure 9).⁶² Cependant, ces réactions nécessitent une charge catalytique importante (rapport substrat/métal = 6 pour l'oxydation du propan-2-ol en acétone et 4 pour celle du cyclohexanol en cyclohexanone). Par ailleurs, la durabilité et robustesse du catalyseur par son recyclage n'est que très rarement étudié et sans un contrôle de la quantité d'azote co-produite, la possibilité d'une oxydation générée par de l'O₂ potentiellement présent ne peut être totalement exclue (pollution du milieu).

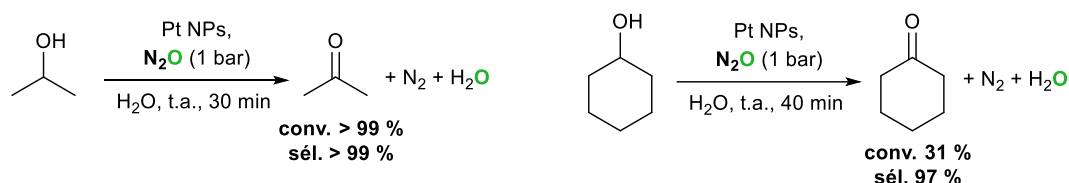


Figure 9 : Oxydation d'alcools par N₂O en suspension aqueuse de Pt NPs par Ohtani et al.⁶²

Plus récemment, pour pallier les conditions drastiques souvent rencontrées avec des matériaux catalytiques hétérogènes, des systèmes homogènes ont été développés pour l'activation du N₂O, car connus pour leur activité contrôlée en conditions plus douces.

⁵⁹ K. A. Dubkov, G. I. Panov, E. V. Starokon et V. N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **77**, 197–205.

⁶⁰ G. I. Panov, K. A. Dubkov, E. V. Starokon et V. N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **76**, 401–406.

⁶¹ D. P. Ivanov, K. A. Dubkov, D. E. Babushkin, S. V. Semikolenov et G. I. Panov, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 1905–1911.

⁶² B. Ohtani, S. Takamiya, Y. Hirai, M. Sudoh, S. Nishimoto et T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, **0**, 175–179.

3. Activation par des complexes métalliques

Même si le protoxyde d'azote est considéré comme un mauvais ligand pour les métaux de transition car faiblement σ -donneur et π -accepteur, des complexes métalliques ont permis son activation selon différents modes de liaison possibles (Figure 10).⁵

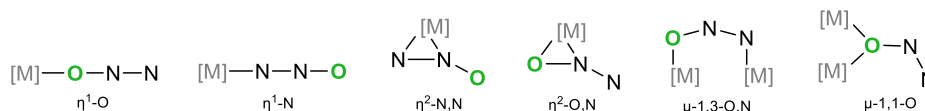


Figure 10 : Possibles modes de liaison de N_2O à un métal de transition (M), d'après Tolman.⁵

Quelques catalyseurs homogènes ont été décrits récemment pour la réduction catalytique du N_2O en H_2O et N_2 par H_2 (Figure 11), tels qu'un complexe de Ru sous 7 bar avec un rendement de 83 %, ⁶³ ou encore un système bimétallique de Rh et Pt développé par le groupe de Grützmacher en 2021 avec un TON élevé de 587 en conditions plus douces.⁶⁴ Le groupe de Cantat a également reporté un catalyseur à base de rhénium pour l'hydrogénation photocatalytique du N_2O , en présence de *N,N*-diisopropyléthylamine (DIPEA) comme donneur d'électrons sacrificiel.⁶⁵ Même si une activation photocatalytique est préférable à une approche thermique plus drastique, les charges catalytiques utilisées restent ici élevées (5 mol%, conduisant à un TON faible de 17) avec des temps de réaction très longs (60-115 h pour une conversion supérieure à 80 %).

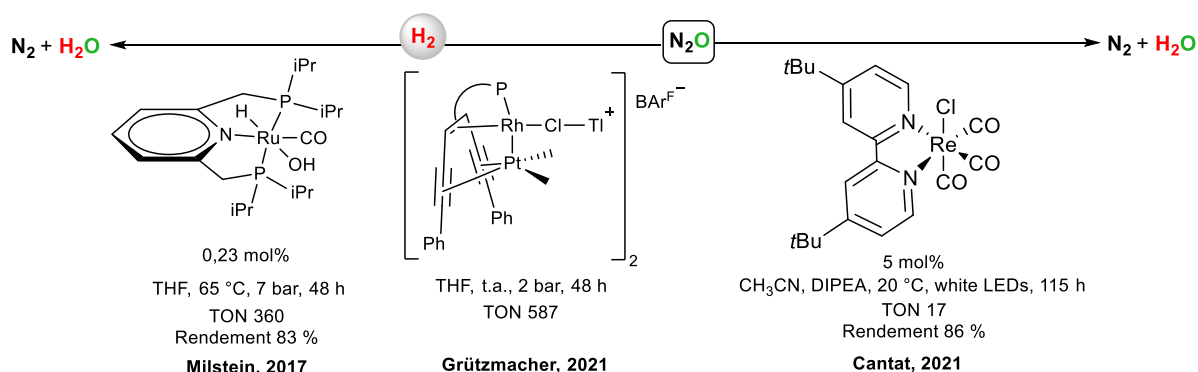


Figure 11 : Réduction du N_2O en présence de H_2 par des complexes homogènes.

Une réaction redox pour la désoxygénation catalytique du protoxyde d'azote en N_2 est également possible avec des complexes de bismuth et de fer, *via* l'utilisation d'un agent réducteur de type pinacolborane (HBpin) (Figure 12).^{66,67} Ce dernier se comporte comme un accepteur d'atome d'oxygène qui sera oxydé au cours de la réaction. Les TON sont ici plus élevés que précédemment grâce

⁶³ R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David et D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 5720–5723.

⁶⁴ P. Jurt, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 25372–25380.

⁶⁵ M. Kjellberg, A. Ohleier, P. Thuéry, E. Nicolas, L. Anthore-Dalio et T. Cantat, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 10266–10272.

⁶⁶ Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling et J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 19473–19479.

⁶⁷ X. Chen, H. Wang, S. Du, M. Driess et Z. Mo, *Angew. Chem.*, 2022, **134**, e202114598.

à la régénération plus aisée du catalyseur dans un système redox. Ces exemples illustrent l'activation du N₂O par un transfert de l'atome d'oxygène vers un composé organique.

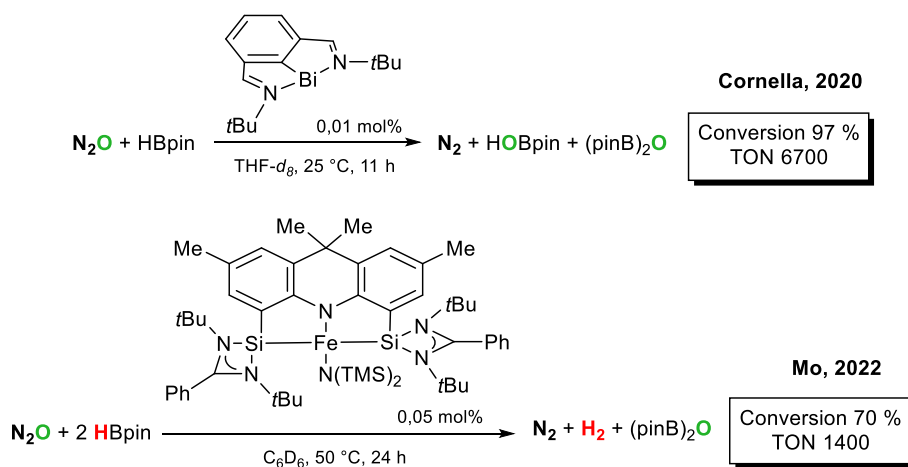


Figure 12 : Système redox de désoxygénation du N₂O avec le pinacolborane comme accepteur d'oxygène.

Au vu du coût généralement important des catalyseurs homogènes, le développement de complexes efficaces pour la valorisation du N₂O en tant qu'agent oxydant pour la synthèse de composés à valeur ajoutée doit être favorisé (Figure 13), plutôt que la décomposition du N₂O en N₂.

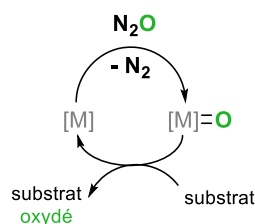


Figure 13 : Réactions d'oxydation par N₂O avec des complexes métalliques, d'après Severin.⁶⁸

Dans cette optique, des complexes organométalliques ont permis de synthétiser sélectivement des aldéhydes et cétones par déshydrogénation oxydante d'alcools primaires et secondaires (Tableau 4), avec formation d'eau et d'azote issus de la consommation de N₂O. Différents complexes de ruthénium ont conduit à la formation sélective de dérivés carbonylés sous activation thermique (100-120 °C) et pression de N₂O (10 bar) (Entrées 1-2).⁶⁹ L'alcool benzylique a également été totalement converti en benzaldéhyde par un catalyseur de type polyoxométallate à 150 °C et sous pression atmosphérique pendant 15 h (Entrée 3).⁷⁰ Le groupe de Grützmacher a aussi montré la formation d'esters et de carboxylates par oxydation de différents alcools sous atmosphère N₂O, avec des complexes de rhodium ou de ruthénium en présence d'une base (Entrées 4-5).^{71,72}

⁶⁸ K. Severin, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6375–6386.

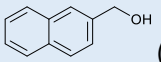
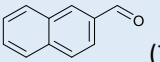
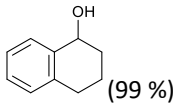
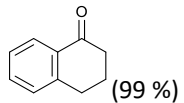
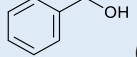
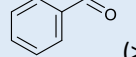
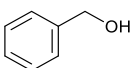
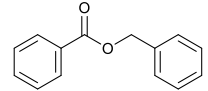
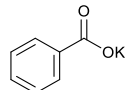
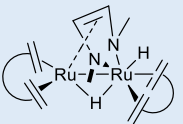
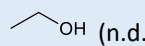
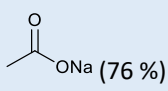
⁶⁹ K. Hashimoto, Y. Kitaichi, H. Tanaka, T. Ikeno et T. Yamada, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 922–923.

⁷⁰ R. Ben-Daniel and R. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 92–95.

⁷¹ T. L. Gianetti, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1854–1858.

⁷² J. Bösken, R. E. Rodríguez-Lugo, S. Nappen, M. Trincado et H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202203632.

Tableau 4 : Oxydation d'alcools par déshydrogénation avec des complexes métalliques sous atmosphère N₂O.

Entrée	Catalyseur	Conditions opératoires	Substrat (conv.)	Produit (rdt.)
1 ⁶⁹	Ru(tmp)(O) ₂ ^a , 5 mol%	Dichloroéthane, 10 bar N ₂ O, 100 °C, 6 h	 (71 %)	 (71 %)
2 ⁶⁹	Ru(tmp)(O) ₂ ^a , 5 mol%	Dichloroéthane, 10 bar N ₂ O, 120 °C	 (99 %)	 (99 %)
3 ⁷⁰	[{nBu ₄ N} ₅ {PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀ }], 2 mol%	Benzonitrile, 1 bar N ₂ O, 150 °C, 15 h	 (> 99 %)	 (> 99 %)
4 ⁷¹	[Rh(TMIY)(trop ₂ NH)][OTf] ^b , 1 mol%	1/2 THF/Toluène, 1 bar N ₂ O, 50 °C, 15 h	 (n.d.)	 Avec 10 mol% KOtBu et du tamis moléculaire (98 %)  Avec 1,05 eq. KOtBu (96 %)
5 ⁷²	 0,4 mol%	THF, 1 bar N ₂ O, 0,3 eq. NaOtBu, 80 °C, 4h	 (n.d.)	 (76 %)

^a tmp : Tétramésitylporphyrine. ^b TMIY : 1,3,4,5-tétraméthylimidazole-2-ylidène ; trop : 5H-dibenzo[a,d]cycloheptène-5-yl ; OTf : trifluorométhylsulfonate.

Quelques exemples de la littérature décrivent l'oxydation d'autres composés organiques sous atmosphère de N₂O par transfert d'oxygène *via* différents complexes métalliques (Figure 14). Ainsi, des catalyseurs homogènes à base de nickel ont permis la synthèse du phénol et de ses dérivés,⁷³ ou encore l'hydroxylation C-H d'aryles bromés,⁷⁴ avec dans les deux cas une charge métallique importante de 10 mol% et un excès de Zn ou de Mn. Le groupe de Company a décrit l'oxydation du cyclohexanecarboxaldéhyde en son acide carboxylique correspondant par transfert d'oxygène et en cyclohexène par déformylation avec un complexe de cobalt.⁷⁵ La réaction n'a toutefois pas été étendue à d'autres aldéhydes et le seul exemple montre un TON faible. Enfin, un complexe de ruthénium, déjà connu pour son efficacité pour l'oxydation d'alcools, s'est également montré actif dans les mêmes conditions pour le transfert d'oxygène sur des oléfines complexes de type ester de cholestérol, avec formation des époxydes correspondants.⁷⁶ Dans des conditions plus douces (pression atmosphérique),

⁷³ F. Le Vaillant, *et al.*, *Nature*, 2022, **604**, 677–683.

⁷⁴ H. Zhang, J. Rodrigalvarez et R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 17564–17569.

⁷⁵ T. Corona et A. Company, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 14530–14533.

⁷⁶ H. Tanaka, K. Hashimoto, K. Suzuki, Y. Kitaichi, M. Sato, T. Ikeno et T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 1905–1914.

des époxydes ont aussi été obtenus à partir du cyclooctène, *trans*-stilbène, etc., avec un polyoxométallate de manganèse, avec des TON modestes entre 8 et 25 selon l'alcène de départ.⁷⁷

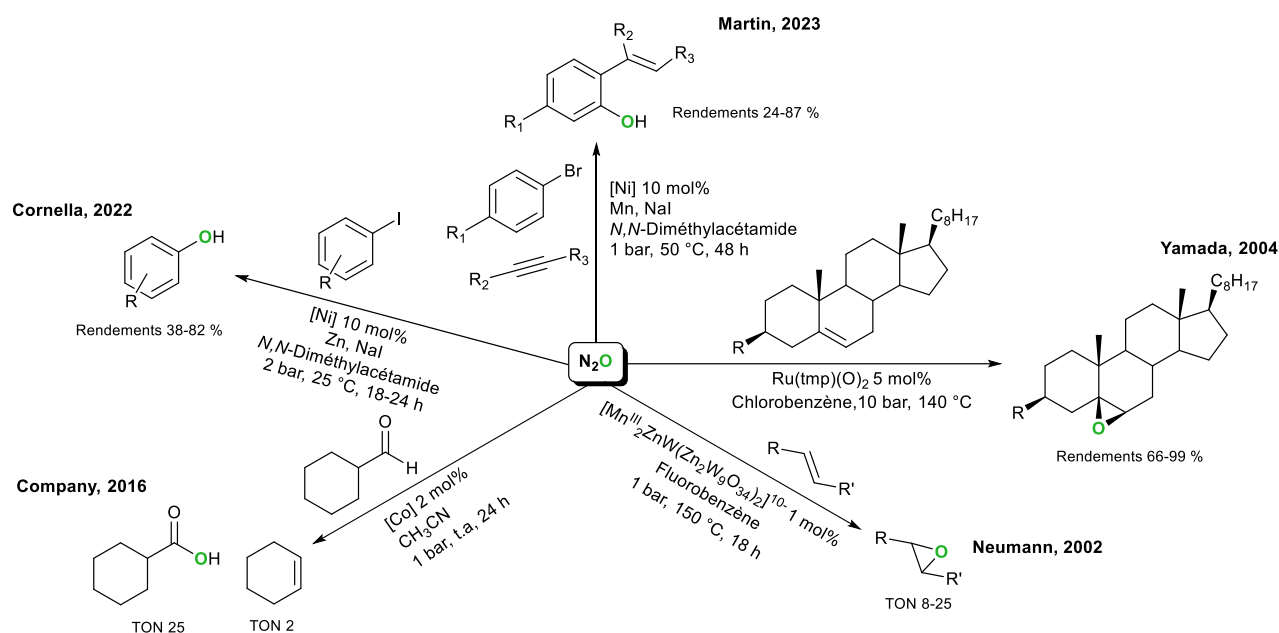


Figure 14 : Transfert d'oxygène de N_2O vers différents substrats organiques.

Pour conclure, différents systèmes catalytiques se sont avérés pertinents pour la valorisation du N_2O comme agent oxydant. Toutefois, très peu d'entre eux quantifient la formation du diazote au cours de la réaction ou au moins la vérifient. Ainsi, il persiste un doute sur ces résultats, puisque l'oxydation de certains composés pourrait également venir d'une pollution potentielle par l'oxygène de l'air. De plus, des réactions dans des conditions plus douces doivent être développées, avec des catalyseurs bon marché et des charges catalytiques faibles.

4. Activation photocatalytique du N_2O

4.1 Principe de la photocatalyse

Entre les années 1970 et 1980, plusieurs recherches ont montré que dans les régions du monde très exposées au rayonnement solaire (Sahara, Etats-Unis), les concentrations en GES et notamment en N_2O étaient plus faibles dû à leur dégradation sous UV en présence de minéraux.⁷⁸ Ces procédés photocatalytiques naturels peuvent donc être imités et améliorés pour l'activation de GES. Dès 1912, le professeur Ciamician décrit « la photochimie du futur » en montrant l'intérêt de l'utilisation de cette énergie renouvelable et largement disponible pour la production de molécules organiques, classiquement réalisée dans des conditions de pression et de températures élevées (avec une énergie

⁷⁷ R. Ben-Daniel, L. Weiner, et R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8788–8789.

⁷⁸ T. Ming, R. de Richter, S. Shen et S. Caillol, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**, 6119–6138.

basée à l'époque sur l'exploitation du charbon) et générant des quantités importantes de déchets.⁷⁹ En effet, l'énergie solaire est l'énergie renouvelable la plus abondante et la plus exploitable, puisqu'elle fournit en 1 h plus d'énergie à la surface de la Terre que l'énergie consommée par les Hommes en 1 an.⁸⁰ De plus, l'utilisation de matériaux semi-conducteurs hétérogènes représente un intérêt avec une empreinte carbone faible face à des catalyseurs homogènes peu stables, non recyclables et coûteux. Pour toutes ces raisons, l'intérêt pour la photocatalyse ne cesse d'augmenter.⁸¹

Les matériaux semi-conducteurs, tels que TiO₂, ZnO, ZnS, C₃N₄, etc., modifient leur structure électronique lors de l'absorption d'un photon ayant une énergie $h\nu$ supérieure ou égale à leur énergie de gap (E_g), grâce au déplacement d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC), formant ainsi une charge vacante, ou trou positif h^+ , sur la bande de valence.⁸¹ Ces deux charges, e^- et h^+ , peuvent alors se recombiner ou réagir respectivement avec des accepteurs et des donneurs d'électrons adsorbés à la surface du semi-conducteur, et initier différentes transformations chimiques simultanées de réduction et d'oxydation (Figure 15).^{82,84}

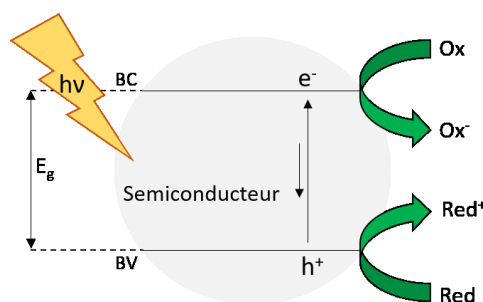


Figure 15 : Mécanisme général de photocatalyse hétérogène, d'après Hoffman et al.⁸¹

La photocatalyse hétérogène est donc utilisée pour de nombreuses applications comme la dégradation des polluants organiques en traitement de l'eau,⁸³ la production d'hydrogène,^{84,85,86} la réduction du CO₂,⁸⁷ ou encore l'oxydation sélective pour la synthèse organique.^{88,89,90,91} En fonction des réactions cibles, tous les semi-conducteurs ne peuvent pas être utilisés puisque l'énergie de gap du matériau doit couvrir le potentiel redox de la réaction ciblée. Par exemple, l'oxyde de cuivre Cu₂O n'est pas

⁷⁹ G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385–394.

⁸⁰ N. S. Lewis et D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103**, 15729–15735.

⁸¹ M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi et D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69–96.

⁸² L. Xiong et J. Tang, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003216.

⁸³ K. Sharma, V. Dutta, *et al.*, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **78**, 1–20.

⁸⁴ M. E. Kibar, L. Hilal et B. Ben Abdeljelil, *React. Chem. Eng.*, 2023, **8**, 746–751.

⁸⁵ V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett et S. C. Pillai, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **244**, 1021–1064.

⁸⁶ M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab et Y. Lai, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1600152.

⁸⁷ S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende et J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 7372–7408.

⁸⁸ X. Xiao, J. Jiang et L. Zhang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, **142–143**, 487–493.

⁸⁹ H. She, L. Li, Y. Sun, L. Wang, J. Huang, G. Zhu, et Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **457**, 1167–1173.

⁹⁰ K. D. McDonald et B. M. Bartlett, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28688–28694.

⁹¹ F. Chu, Y. Hu, K. Zhang, X. Li, G. Zhao, X. Huang et G. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **634**, 159–168.

approprié pour l'oxydation de H_2O en H_2O_2 car son E_g ne couvre pas le potentiel redox du couple $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Figure 16). De plus, l'irradiation utilisée pour la réaction doit être choisie en fonction du photocatalyseur employé. En effet, les photons d'énergie inférieure à E_g n'ayant pas la capacité d'exciter le semi-conducteur,⁸¹ il est inutile d'utiliser une longueur d'onde supérieure à 550 nm avec BiVO_4 ⁹² par exemple, puisque les photons émis auront une énergie inférieure à son énergie de gap de 2,4 eV et donc les paires e^-/h^+ ne seront pas dissociées.

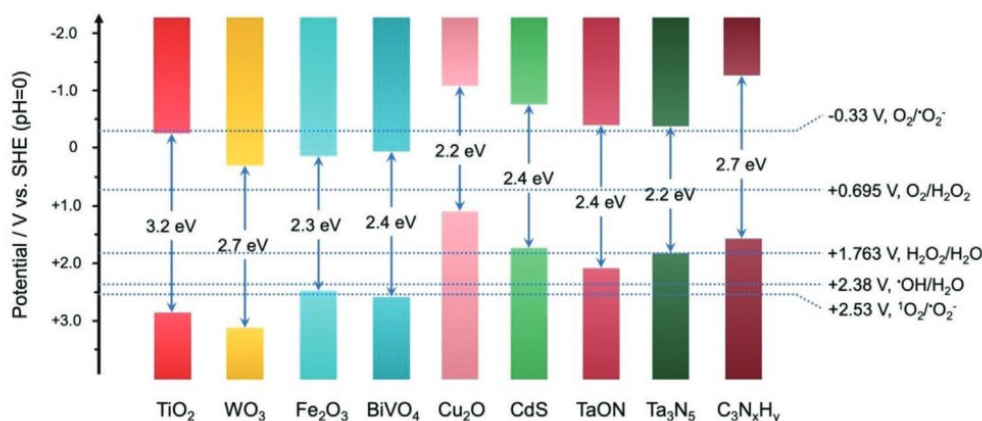


Figure 16 : Energie de gap de semi-conducteurs et potentiels redox d'espèces réactives de l'oxygène, reproduit de Xiong et Tang.⁸²

Depuis la découverte en 1972 de la dissociation de l'eau pour la production d'hydrogène par le dioxyde de titane (TiO_2) sous irradiation UV, un intérêt particulier est porté à cet oxyde métallique.⁹³ En effet, sa stabilité, son faible coût et son activité importante en font un photocatalyseur de choix pour de nombreuses réactions.⁹⁴ Il est notamment utilisé pour la dégradation de substances organiques en milieu aérobie, et peut par exemple être présent dans les matériaux de construction dans un but de dépollution de l'air.⁹³ Un semi-conducteur peut avoir une activité différente en fonction du polymorphe présent, chaque forme possédant des propriétés électroniques et physico-chimiques propres. La forme anatase du TiO_2 est considérée comme la plus photo-active, tandis que le TiO_2 rutile s'avère le plus stable.⁹⁴ D'autres paramètres comme la taille et la morphologie des particules de TiO_2 , sous forme de micro ou nano-sphères, nano-bâtonnets, nano-feuilles, nanotubes, etc., impactent également l'activité photocatalytique.⁹⁵

⁹² Y. Hu, J. Fan, C. Pu, H. Li, E. Liu et X. Hu, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2017, **337**, 172–183.

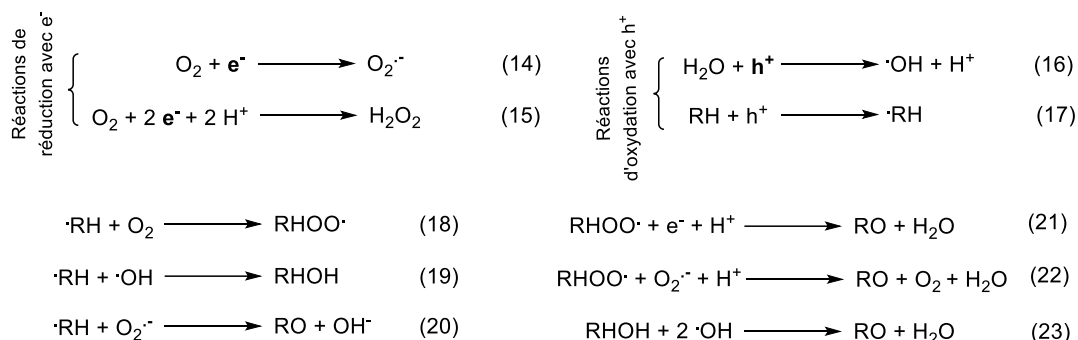
⁹³ R. de Richter et S. Caillol, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2011, **12**, 1–19.

⁹⁴ F. Parrino, M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, V. Loddo et L. Palmisano, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 11191–11225.

⁹⁵ A. Kumar, P. Choudhary, A. Kumar, P. H. C. Camargo et V. Krishnan, *Small*, 2022, **18**, 2101638.

4.2 La photocatalyse pour l'oxydation sélective de composés organiques

L'oxydation sélective de composés organiques représente la deuxième transformation industrielle la plus importante dans le monde après la production de polymères, soit environ 30 % de l'industrie chimique.⁸² Des composés à valeur ajoutée sont produits à partir de matières premières bon marché, avec par exemple l'oxydation du cyclohexane en acide adipique ou encore de l'éthylène en acétaldéhyde.³⁹ La photocatalyse hétérogène est reconnue comme une alternative « verte » aux réactions d'oxydations plus conventionnelles, car conduite à température ambiante et pression atmosphérique, avec en général l'utilisation de l'oxygène de l'air comme oxydant, et une irradiation lumineuse naturelle (lumière du soleil) ou artificielle (lampe UV ou visible) de faible consommation énergétique.⁹⁴ Avec l'irradiation du photocatalyseur en milieu aérobie, des espèces réactives de l'oxygène sont formées à partir de O₂ ou de H₂O (Eq. 14-16).⁸² Ces oxydants forts ont la capacité de réagir avec une multitude de composé organiques, d'abord oxydés par h⁺ à la surface du catalyseur (Eq. 17), et de former le produit d'oxydation cible RO par différents mécanismes radicalaires (Eq. 18-23).^{82,96}



Ainsi, l'obtention de composés carbonylés à partir d'alcools primaires ou secondaires a été décrite par photocatalyse hétérogène en présence d'oxygène avec différents semi-conducteurs (Tableau 5, Entrée 1-2),^{97,98} ou pour le couplage oxydant d'amines primaires en imines (Entrée 3),⁹⁹ avec de bonnes conversions et sélectivités. L'oxydation photocatalytique d'hydrocarbures ou d'aromatiques comme l'éthylbenzène¹⁰⁰ et le benzène¹⁰¹ (Entrées 4-5) est en revanche plus difficile. De bonnes sélectivités sont obtenues dans l'eau mais pour des taux de conversion volontairement faibles. En effet, l'inconvénient principal de la photocatalyse hétérogène réside dans sa faible sélectivité. Le produit

⁹⁶ G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro et L. Palmisano, *Chem. Commun.*, 2007, 3425–3437.

⁹⁷ F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert et X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16299–16301.

⁹⁸ S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue et Y. Sakata, *J. Catal.*, 2009, **266**, 279–285.

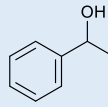
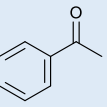
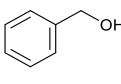
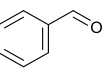
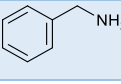
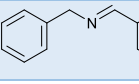

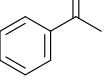

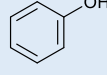
⁹⁹ S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura et T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1150–1153.

¹⁰⁰ M. A. Gonzalez, S. G. Howell et S. K. Sikdar, *J. Catal.*, 1999, **183**, 159–162.

¹⁰¹ Y. Shiraishi, N. Saito et T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12820–12822.

d'oxydation formé peut réagir avec les espèces réactives de l'oxygène et être oxydé à son tour, entraînant une suroxydation non désirée et non contrôlée, parfois jusqu'à la minéralisation en CO₂.^{82,94} Des stratégies comme le dopage du semi-conducteur par des métaux, le couplage de deux semi-conducteurs, la morphologie du catalyseur, ou encore le choix du solvant peuvent permettre d'améliorer la sélectivité des réactions.

Tableau 5 : Oxydation sélective de différents composés organiques par photocatalyse hétérogène.

Entrée	Catalyseur	Conditions opératoires	Substrat (conv.)	Produit (sél.)
1 ⁹⁷	mpg-C ₃ N ₄ ^a	Trifluorotoluène, 8 bar O ₂ , 100 °C, > 420 nm, 3 h	 (77 %)	 (> 99 %)
2 ⁹⁸	TiO ₂	Acétonitrile, 1 bar O ₂ , t.a, 365 nm, 4 h	 (> 99 %)	 (> 99 %)
3 ⁹⁹	Nb ₂ O ₅	Benzène, air, t.a, > 300 nm, 50 h	 (> 99 %)	 (97 %)
4 ¹⁰⁰	TiO ₂	H ₂ O, air, t.a, 254 nm, 2 h	 (7 %)	 (> 99 %)
5 ¹⁰¹	TiO ₂	H ₂ O, air, 40 °C, > 320 nm, 2 h	 (23 %)	 (83 %)

^a mpg : mésoporeux graphitique.

4.3 Nanoparticules métalliques supportées pour la photocatalyse

Une stratégie pour améliorer la sélectivité dans les réactions de photocatalyse hétérogène réside dans le dopage du semi-conducteur par des nanoparticules (NPs) métalliques. Lorsque des métaux plasmoniques (Cu, Ag, Au) sont spécifiquement déposés sur un semi-conducteur, l'effet de résonance plasmonique de surface (SPR pour « Surface Plasmon Resonance ») peut avoir lieu. Les nanoparticules (NPs) métalliques déposées peuvent absorber une partie de la lumière visible et exciter un électron du niveau de Fermi (E_f) de la NP, générant un trou positif h^+ . L'électron formé est ensuite transféré vers la bande de conduction du semi-conducteur (Figure 17). Le h^+ formé présente un faible potentiel oxydant comparé à celui formé à la surface du semi-conducteur. Ainsi, moins de radicaux OH^{*} sont formés, permettant d'éviter les réactions de suroxydation.⁸²

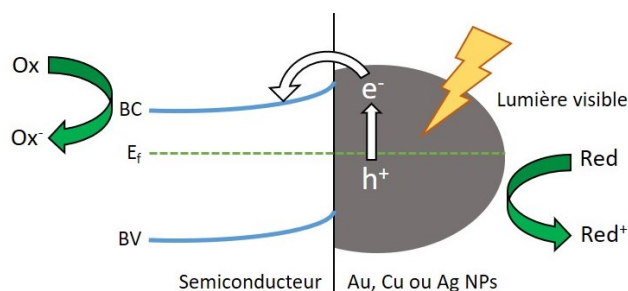


Figure 17 : Résonance plasmonique de surface avec un semi-conducteur dopé avec Au, Cu ou Ag, d'après Xiong et Tang.⁸²

Ce mécanisme est également intéressant pour l'activation du catalyseur dans le visible. En effet, la plupart des semi-conducteurs, et notamment TiO_2 , absorbent l'énergie des photons UV et ne montrent pas d'activité sous lumière visible. Or les UV ne représentent que 4 % de l'énergie du soleil, ce qui fait que 96 % de cette énergie est inutilisée dans les procédés photocatalytiques.¹⁰² Décaler le spectre d'activation des photocatalyseurs vers le visible est un enjeu très étudié,^{103,104,105,106} qui permettrait notamment de s'affranchir de lampes UV et d'utiliser la lumière naturelle du soleil.

Lorsqu'un semi-conducteur est dopé par des métaux tels que Ag, Cu, Pt, Ru, Rh, etc., les électrons générés sur sa bande de conduction peuvent migrer vers le métal déposé (Figure 18) grâce à la barrière de Schottky formée à l'interface semi-conducteur/NP métallique. Ce mécanisme de jonction diminue la vitesse de recombinaison des paires e^-/h^+ et augmente l'activité photocatalytique.^{82,85}

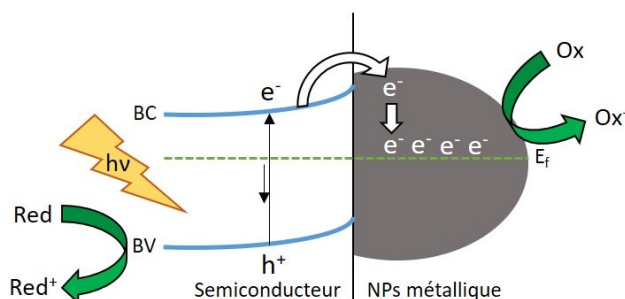


Figure 18 : Mécanisme de jonction de Schottky avec un semi-conducteur dopé par des NPs métalliques, d'après Kumaravel et al.⁸⁵

L'activité de ce type de catalyseur dépend de la méthode de préparation, qui impacte entre autres la taille, le degré d'oxydation des nanoparticules métalliques, et l'organisation du système métal/semi-conducteur.⁹⁵ Les méthodes de préparation de nanoparticules et de photocatalyseurs peuvent être divisées en deux grande partie : l'approche « bottom-up », ou ascendante et l'approche « top-down », ou descendante (Figure 19).¹⁰⁷ Cette dernière regroupe des voies de synthèse de nanomatériaux réalisées à partir d'un matériau massif, avec un faible contrôle de la taille, de l'épaisseur et de la morphologie des particules obtenues. Au contraire, les méthodes dites « bottom-up », dont l'imprégnation, la réduction chimique, l'électro-déposition, le dépôt de couches atomiques, la pulvérisation, le mélange physique, ou la photo-déposition,¹⁰⁸ permettent de synthétiser des NPs de taille et de morphologie contrôlées, plus homogènes, et de plus grande pureté.¹⁰⁷ La comparaison de toutes ces méthodes de préparation peut être fastidieuse puisque les NPs obtenues ne présentent pas

¹⁰² S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo et J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 731–759.

¹⁰³ A. Li, P. Zhang, X. Chang, W. Cai, T. Wang et J. Gong, *Small*, 2015, **11**, 1892–1899.

¹⁰⁴ M. Zhang, C. Chen, W. Ma et J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9730–9733.

¹⁰⁵ S. Wu, Y.-F. Zhang, H. Ding, X. Li et X. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **610**, 446–454.

¹⁰⁶ T. Jiang, C. Jia, L. Zhang, S. He, Y. Sang, H. Li, Y. Li, X. Xu et H. Liu, *Nanoscale*, 2014, **7**, 209–217.

¹⁰⁷ Z. Kusanov, B. Bakbolat, A. Baimenov, A. Issadykov, M. Yeleuov et C. Daulbayev, *Sci. Total Environ.*, 2023, **885**, 163914.

¹⁰⁸ K. Wenderich et G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.

les mêmes tailles, degrés d'oxydation, et possèdent une agglomération plus ou moins importante qui peut être bénéfique ou non à l'activité catalytique en fonction des applications visées.

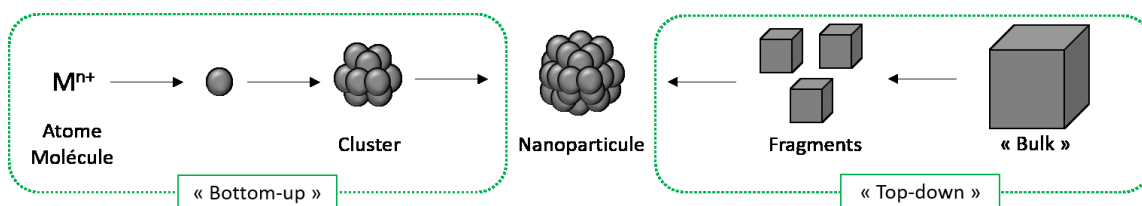


Figure 19 : Synthèse de nanoparticules par méthode "bottom-up" et par méthode "top-down".

Le principe de la photo-déposition repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur en présence d'un sel métallique en solution aqueuse et d'un donneur d'électrons sacrificiel, et permet la formation de particules à l'état métallique exclusivement, c'est-à-dire des NPs zérovalentes, réparties uniformément sur le semi-conducteur (Figure 20).¹⁰⁸ Cette méthode de préparation, aussi appelée photo-réduction ou déposition photochimique est simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas de post-traitement thermique. Comparé à une méthode par imprégnation-réduction, un matériau Pt/TiO₂ préparé par photo-déposition a montré une meilleure activité pour la production photocatalytique d'hydrogène.¹⁰⁹ En effet, si la taille des NPs est voisine de 2 nm quelle que soit l'approche, le platine après imprégnation-réduction présente encore des degrés d'oxydation +II/+IV, mais exclusivement l'état zérovalent (Pt⁰) après photo-déposition. Un autre avantage de cette méthode est la possibilité de combiner préparation et catalyse, par synthèse du catalyseur *in situ*.

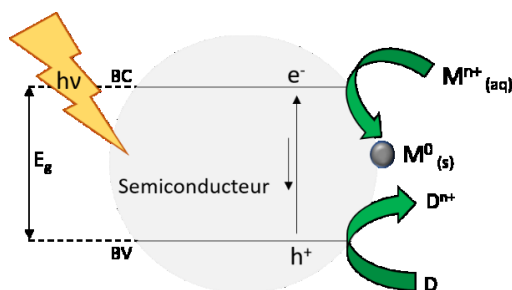


Figure 20 : Photodéposition d'un métal (M) sur un semi-conducteur, en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel (D).¹⁰⁸

Pour permettre sa déposition, le métal doit posséder un potentiel de réduction situé entre les énergies des bandes de conduction et de valence du semi-conducteur. Avec l'exemple du TiO₂ comme semi-conducteur, le potentiel du couple M^{n+}/M^0 doit donc être compris entre -0,25 V et 2,95 V (Figure 21).

¹⁰⁹ X. Jiang, X. Fu, L. Zhang, S. Meng, S. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 2271–2282.

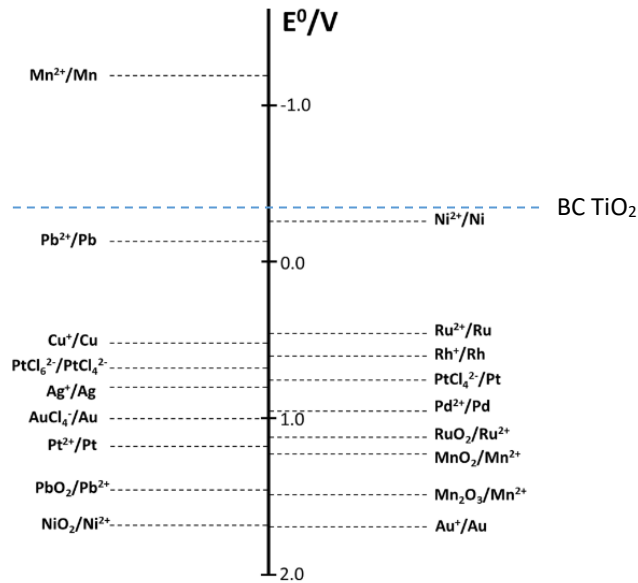
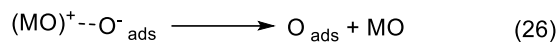
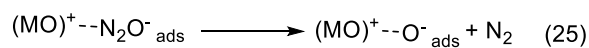
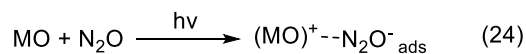


Figure 21 : Potentiels redox en solution aqueuse de métaux utilisés en photo-déposition, d'après Wenderich et Mul.¹⁰⁸

4.4 La photocatalyse pour la décomposition du N₂O

La photocatalyse est aujourd'hui une méthode de choix pour la décomposition des GES. Ainsi, la décomposition photocatalytique du N₂O est de plus en plus étudiée pour éviter les réactions à très hautes températures décrites précédemment. Les premières réactions de décomposition photocatalytique de N₂O en N₂ et O₂ ont été décrites dans les années 1970 avec l'utilisation de semi-conducteurs comme l'oxyde de zinc (ZnO) (Tableau 6). Blyholder et Tanaka¹¹⁰ ont décrit la décomposition thermique et photocatalytique simultanée du N₂O sur ZnO, avec un suivi par CPG de la formation de N₂ et O₂ (Entrée 1). Ils ont montré que l'activation thermique ne passait pas par un transfert d'électrons, contrairement à l'activation photocatalytique où un intermédiaire noté « N₂O⁻ adsorbé » est rapidement formé, suivi d'une décomposition plus lente en N₂ et d'une espèce O⁻ adsorbée à la surface du catalyseur (Eq. 24-26).



La même année, Cunningham *et al.* ont montré l'activité supérieure de ZnO pour la décomposition de N₂O en N₂ comparé à Fe₂O₃, Li/ZnO (0,04 %) et In/ZnO (0,01 %) dans les mêmes conditions (Entrée 2).¹¹¹ Dans cette étude la formation d'oxygène n'est pas détectée en raison d'une désorption défavorable à la surface du catalyseur. La formation de N₂ à partir de N₂O a été détectée sur TiO₂ greffé

¹¹⁰ G. Blyholder et K. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 1037–1043.

¹¹¹ J. Cunningham, J. J. Kelly et A. L. Penny, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 617–625.

sur verre poreux (Vycor®) par Anpo *et al.* (Entrée 3).¹¹² La préparation originale du catalyseur lui confère une énergie de gap de 4,1 eV, plus élevée que le TiO₂ anatase conventionnel (3,2 eV), soit une absorbance maximale de 300 nm. La formation d'un radical anion N₂O⁻ par transfert d'électrons semble être l'étape déterminante du mécanisme. Bi₂MoO₆ préparé par voie hydrothermale a également donné des résultats encourageants avec une perte d'activité minimale observée après 6 recyclages,¹¹³ avec ajout volontaire d'O₂ dans le milieu réactionnel proposé comme piège à électrons afin de réduire la vitesse de recombinaison des paires e⁻/h⁺ (Entrée 4).

Tableau 6 : Décomposition photocatalytique du N₂O par différents métaux et oxydes métalliques.

Entrée	Catalyseur	Conditions opératoires	Conversion du N ₂ O
1 ¹¹⁰	ZnO	λ > 250 nm, N ₂ O, 370-430 °C, 100 min	n.d.
2 ¹¹¹	ZnO	λ > 290 nm, N ₂ O (1.10 ⁻⁴ – 0,8 bar), 20 °C, 6 h	n.d.
3 ¹¹²	TiO ₂	λ > 290 nm, N ₂ O, 25 °C, 5 h	n.d.
4 ¹¹³	Bi ₂ MoO ₆	UV-A, N ₂ O 0,7 % dans Ar, 3 % O ₂ , 25 °C, 12 h	22 %
5 ¹¹⁴	TiO ₂ /g-C ₃ N ₄	UV-A, N ₂ O 0,1 % dans He, t.a., 20 h	70 %
6 ¹¹⁵	g-C ₃ N ₄ /ZnO/Al ₂ O ₃	UV-A, N ₂ O 0,1 % dans He, t.a., 22 h	11 %
7 ¹¹⁶	WO ₃ /g-C ₃ N ₄	UV-A, N ₂ O 0,1 % dans He, t.a., 20 h	15 %
8 ¹¹⁷	Pt/TiO ₂	UV-A, N ₂ O (0,07 bar), t.a., 6 h	n.d.
9 ¹¹⁸	Ce/TiO ₂	UV-C, N ₂ O 0,1 % dans N ₂ , t.a., 18 h	88 %
10 ¹¹⁹	Ag/TiO ₂	UV-C, 24 h, N ₂ O 0,1 % dans N ₂ , t.a., 24 h	77 %
11 ¹²⁰	ZnS/MMT ^a	UV-C, N ₂ O 0,1 % dans N ₂ , t.a., 24 h	79 %
12 ¹²¹	CeO ₂ /cordiérite	UV-C, N ₂ O 0,1 % dans He, t.a., 20 h	56 %
13 ¹²²	Cu ⁺ /ZSM-5	λ > 290 nm, N ₂ O 18 % dans He (0,07 bar), 5 °C, 6 h	14 %
14 ¹²³	Cu ⁺ /SiO ₂ /Al ₂ O ₃	UV-A, N ₂ O, 5 °C, 250 min	n.d.
15 ¹²⁴	Ag ⁺ /ZSM-5	UV-C, N ₂ O (1.10 ⁻³ bar), 5 °C, 250 min	n.d.

^a MMT : Montmorillonite.

Deux semi-conducteurs peuvent également être couplés pour augmenter leur activité photocatalytique en créant une jonction entre les deux matériaux, améliorant ainsi la séparation des charges. Cette stratégie s'est montrée efficace dans la décomposition du N₂O en milieu dilué à partir de TiO₂/g-C₃N₄ (1:3) (Entrée 5) grâce aux mécanismes d'hétérojonction et de « Z-scheme » proposés (Figure

¹¹² M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis et E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5017–5021

¹¹³ J. Tan, H. Cheng, J. Liu, J. Sun, Y. Li, H. Wang, J. Liu et Z. Zhao, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 5338–5344.

¹¹⁴ I. Troppová, M. Šihor, M. Reli, M. Ritz, P. Praus et K. Kočí, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **430**, 335–347.

¹¹⁵ K. Kočí, M. Reli, I. Troppová, M. Šihor, T. Bajcarová, M. Ritz, J. Pavlovský et P. Praus, *Catalysts*, 2019, **9**, 735.

¹¹⁶ M. Reli, *et al.*, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, 34839–34850.

¹¹⁷ A. Kudo et T. Sakata, *Chem. Lett.*, 1992, **21**, 2381–2384.

¹¹⁸ L. Matějová, *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2017, **84**, 158–168.

¹¹⁹ K. Kočí, S. Krejčíková, O. Šolcová et L. Obalová, *Catal. Today*, 2012, **191**, 134–137.

¹²⁰ L. Obalová, M. Šihor, P. Praus, M. Reli et K. Kočí, *Catal. Today*, 2014, **230**, 61–66.

¹²¹ N. Ambrožová, M. Edelmannová, I. Troppová, K. Kocí et M. Valášková, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, **19**, 7339–7344.

¹²² K. Ebitani, M. Morokuma, J.-H. Kim et A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 377–381.

¹²³ M. Matsuoka, W.-S. Ju, K. Takahashi, H. Yamashita et M. Anpo, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4911–4915.

¹²⁴ W.-S. Ju, M. Matsuoka, K. Iino, H. Yamashita et M. Anpo, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 2128–2133.

22).¹¹⁴ D'autres combinaisons se sont également montrées actives comme g-C₃N₄/ZnO (0,05:1) immobilisé sur mousse d'alumine,¹¹⁵ ou WO₃/g-C₃N₄ (1:2),¹¹⁶ avec de modestes conversions de 11 et 15 % (Entrées 6 et 7). Le dopage par des NPs s'est également montrée efficace pour augmenter l'activité avec TiO₂ dopé par Pt,¹¹⁷ Ce¹¹⁸ ou encore Ag¹¹⁹ (Entrées 8-10). Des semi-conducteurs sous formes de NPs sur support minéral comme ZnS/MMT¹²⁰ et CeO₂/cordiérite¹²¹ se sont aussi montrés actifs pour la décomposition du N₂O sous irradiation UV-C (Entrées 11 et 12).

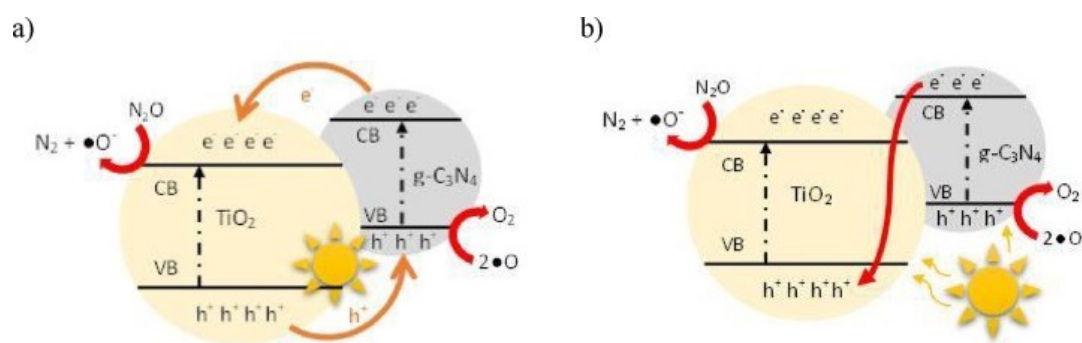
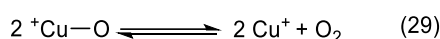
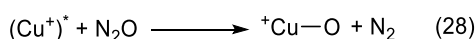
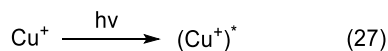


Figure 22 : Mécanismes d'hétérojonction (a) et de "Z-scheme" (b) pour la décomposition photocatalytique de N₂O par TiO₂/g-C₃N₄, reproduit de Troppová et al.¹¹⁴

Enfin, les espèces Cu⁺^{122,123} et Ag⁺¹²⁴ déposées sur zéolithe ou silice ont montré une activité photocatalytique importante pour la décomposition de N₂O (Entrées 13-15). Le mécanisme proposé par Ebitani *et al.* est similaire à celui décrit en présence d'un semi-conducteur (Eq. 27-29), avec la formation d'une espèce Cu⁺ à l'état excité (Eq. 27) qui permet d'initier la réaction.¹²² Dans le cas du catalyseur Ag⁺/ZSM-5, la formation réversible d'un complexe clé Ag⁺-N₂O a été mise en évidence.¹²⁵



Les exemples de décomposition photocatalytique de N₂O en azote et oxygène sont généralement décrits en milieu très dilué nécessitant de longs temps d'irradiation (> 15 h) pour atteindre un taux de conversion significatif. Ainsi, l'ajout d'un agent réducteur dans le milieu réactionnel peut permettre d'augmenter la cinétique de réaction.

4.5 Oxydation photocatalytique avec N₂O comme agent oxydant

La photocatalyse constitue une méthode d'activation douce et simple dans sa mise en place pour l'oxydation sélective de différentes molécules organiques qui est traditionnellement réalisée en présence d'O₂ comme agent oxydant. Toutefois, il est également possible de réaliser certaines réactions sous atmosphère de N₂O comme donneur d'oxygène et ainsi valoriser ce GES.

¹²⁵ W.-S. Ju, M. Matsuoka et M. Anpo, *Int. J. Photoenergy*, 2003, **5**, 17–19.






Les premières réactions décrites dans les années 2000 (Tableau 7) visent, non pas l'oxydation sélective de composés organiques par N_2O , mais une amélioration de sa décomposition photocatalytique par l'ajout d'agents réducteurs en phase gaz. Ces différents travaux ont ainsi montré la possibilité de réduire photo-catalytiquement N_2O *via* la formation d'oxygène actif (atome ou molécule) pour l'oxydation d'un agent réducteur. Le groupe de Anpo a observé une augmentation de la formation de N_2 , issu de la décomposition de N_2O , quand la réaction est conduite en présence d'alcane simples (0,5 équivalent) avec le catalyseur $Pb^{2+}/ZSM-5$ (2,7 wt%) préparé par imprégnation (Entrée 1).¹²⁶ Dans les conditions décrites, l'activité augmente avec la longueur de la chaîne carbonée (propane > éthane > méthane) et des composés oxygénés tels que l'éthanol et l'acétone sont formés mais non quantifiés. Une décomposition accrue du N_2O a également été observée avec des catalyseurs de type M/TiO_2 en présence de vapeur de méthanol (Entrée 2-3). Kudo *et al.* ont comparé l'activité de différents métaux imprégnés à 1 wt% sur TiO_2 , et les catalyseurs à base d'argent (Ag) ou de cuivre (Cu) ont montré la meilleure activité avec la formation de diazote à 200 et 86 $\mu\text{mol/h}$ respectivement.¹²⁷ Si le système s'est montré très actif en milieu gaz-solide (présence d'eau et de méthanol à l'état gaz), la formation de N_2 est inhibée en présence d'une solution aqueuse de méthanol en raison de son oxydation au cours de la réaction par les charges h^+ à la surface de TiO_2 . Cependant, les produits d'oxydation formés ne sont ni identifiés, ni quantifiés dans ces travaux. Sano *et al.* ont également décrit la décomposition photocatalytique de N_2O avec le catalyseur Ag/TiO_2 en présence d'excès de méthanol en phase gaz (Entrée 3).¹²⁸ Le catalyseur préparé par photodéposition avec une charge métallique optimale entre 0,16 et 0,32 wt% s'est montré plus actif que ceux préparés par imprégnation ou déposition-précipitation grâce à une meilleure dispersion en surface des particules métalliques. Le catalyseur s'est avéré stable avec une activité conservée après plusieurs ajouts de N_2O et méthanol au cours de la réaction. Cette fois, plusieurs produits d'oxydation du méthanol sont détectés, jusqu'à leur minéralisation en CO et CO_2 (non quantifiés).

¹²⁶ W.-S. Ju, M. Matsuoka et M. Anpo, *Catal. Lett.*, 2001, **71**, 91–93.

¹²⁷ A. Kudo et H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 109–111.

¹²⁸ T. Sano, N. Negishi, D. Mas et K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, **194**, 71–79.

Tableau 7 : Oxydation de composés organiques et décomposition photocatalytique de N₂O.

Entrée	Catalyseur	Conditions opératoires	Substrat (conv.)	Produit (sél.)
1 ¹²⁶	Pb ²⁺ /ZSM-5	UV-C, N ₂ O (1.10 ⁻² bar), 25 °C, 250 min	Propane (n.d.)	Acétone (n.d.)
2 ¹²⁷	Ag/TiO ₂	UV, N ₂ O (0,1 bar), t.a., 8 h	Méthanol (n.d.)	(n.d.)
3 ¹²⁸	Ag/TiO ₂	UV-A, N ₂ O 0,1 % dans He, t.a., 40 h	Méthanol (n.d.)	CO et CO ₂ (n.d.)
4 ¹²⁹	PMo ₉ V ₃	CH ₃ CN, HCl aq., λ > 400 nm, N ₂ O, t.a., 20 h.	 (21 %)	 et  (90 %)
5 ¹³⁰	Cu-W ₁₀ O ₃₂ ⁴⁻	CH ₃ CN, 400-900 nm, N ₂ O, 25 °C, 12 h.	 (n.d.)	 (Rdt. 46 %)

Plus récemment, la valorisation du N₂O pour la synthèse organique a été décrite et notamment l'oxydation du cyclohexane en cyclohexanone et cyclohexanol avec une sélectivité de 90 % par activation photocatalytique de l'hétéropolyacide PMo₉V₃ (Entrée 4).¹²⁹ Cette réaction d'oxydation en milieu homogène dans l'acétonitrile nécessite la présence d'acide chlorhydrique (HCl) pour initier la photo-activation du catalyseur et entraîne la formation significative de chlorocyclohexane comme co-produit (Figure 23). Le catalyseur s'est montré actif sous lumière visible avec une concentration entre 0,1 et 3 mol%, pour un taux de conversion du cyclohexane ne dépassant pas les 25 %.

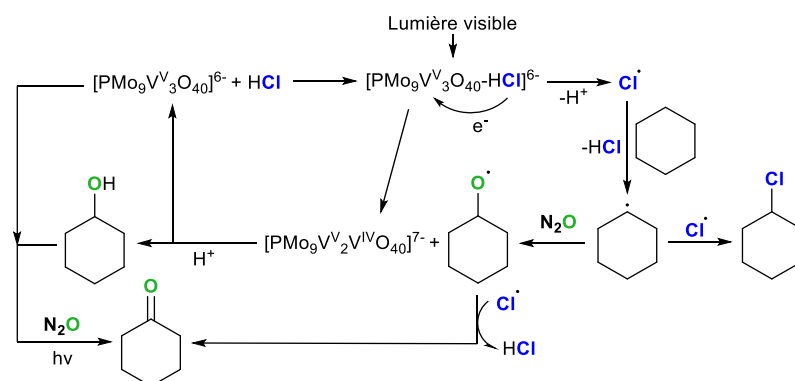


Figure 23 : Oxydation du cyclohexane sous atmosphère N₂O et lumière visible catalysée par un acide molybdophosphorique de vanadium, d'après She et al.¹²⁹

En 2022, le même groupe décrit l'oxydation par déshydrogénation du cyclohexanol en cyclohexanone sous N₂O avec un catalyseur de cuivre (Entrée 5). Un rendement de 46 % est obtenu en cétone, mais la consommation de N₂O n'est pas quantifiée, et la formation de N₂ mesurée douteuse (incertitude sur la séparation des pics O₂ et N₂). A notre connaissance, il s'agit des deux seuls exemples décrivant l'oxydation sélective d'un substrat organique sous atmosphère N₂O par activation photocatalytique. En effet, les exemples précédents (Tableau 7, Entrées 1 à 3) reportent une décomposition de N₂O en présence d'agents réducteurs sans sélectivité, et sont conduites exclusivement en milieu gaz-solide, ce qui limite grandement leur application à l'oxydation de composés organiques à valeur ajoutée.

¹²⁹ J. She, Z. Fu, J. Li, B. Zeng, S. Tang, W. Wu, H. Zhao, D. Yin et S. R. Kirk, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **182**, 392–404.

¹³⁰ J. Zhu, et al., *Appl. Catal. B Environ.*, 2022, **318**, 121861.

Conclusion

Les émissions du protoxyde d'azote étant de plus en plus alarmantes malgré les réglementations en vigueur et probablement à terme de plus en plus strictes vis-à-vis de tous les GES, l'activation du N_2O suscite un intérêt accru de la part de la communauté scientifique et des industriels (Figure 24).

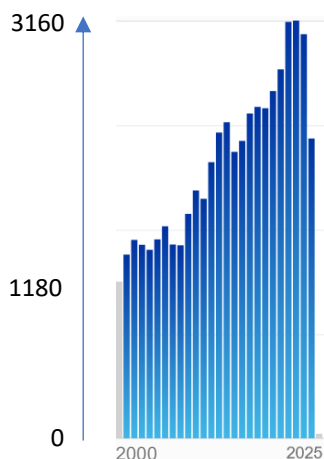


Figure 24: Evolution du nombre de publications mentionnant N_2O de 2000 à 2024 (Données SciFinder).

La décomposition thermique du protoxyde d'azote en N_2 et O_2 a d'abord été décrite avec des catalyseurs hétérogènes de types nanoparticules métalliques supportées ou oxydes métalliques. Elle nécessite des températures d'activation élevées ($> 300\text{ °C}$) pour obtenir des conversions significatives. Ces mêmes catalyseurs peuvent aussi valoriser le N_2O comme agent pour l'oxydation sélective de substrat simples comme le méthane ou le benzène, avec toutefois des températures élevées. Des taux de conversions variables selon le catalyseur et le substrat organique utilisés ont été reportés. L'oxydation des alcènes a aussi été décrite avec N_2O sans catalyseur par cycloaddition 1,3-dipolaire, nécessitant des conditions de pression et de température importantes.

Plus récemment, des complexes moléculaires homogènes ont été développés pour activer le protoxyde d'azote et oxyder différents composés organiques, avec des réactivités plus ou moins importantes en fonction des systèmes catalytiques (métal, ligands). Cependant, ces catalyseurs sont en général plus onéreux, de synthèse complexe par rapport aux systèmes hétérogènes et ne sont pas recyclables constituant un frein à une application industrielle.

La photocatalyse hétérogène, alternative moins énergivore que l'activation thermique et répondant aux principes d'une chimie plus durable, constitue une stratégie intéressante pour l'activation de N_2O qui a déjà donné de bons résultats pour sa décomposition. Si elle est déjà connue et développée pour des réactions d'oxydation en synthèse organique en présence du dioxygène (O_2), les exemples décrits sous atmosphère de N_2O sont rares. La plupart de ces réactions sont réalisées

avec des quantités faibles de protoxyde d'azote, souvent en mélange gazeux et sans valorisation du produit d'oxydation formé. En effet l'ajout d'un composé organique est dans ce cas considéré comme un agent réducteur qui augmente la décomposition du N_2O , et non comme un substrat à oxyder. Enfin, parmi les exemples d'oxydation de substrats organiques en catalyse hétérogène, qu'elles soient thermiques ou photochimiques, les réactions sont conduites en milieu gaz-solide (N_2O + substrat organique en phase gaz, catalyseur solide). Il semble donc difficile de les généraliser à la synthèse de composés organiques plus lourds et plus complexes en présence d'un solvant. Avant ces travaux de thèse et à notre connaissance, il n'existait pas d'exemple d'activation photocatalytique du N_2O comme agent oxydant pour la synthèse de substrats organiques en solution avec un catalyseur hétérogène.

5. Références

- 1 W. D. A. Smith, *Br. J. Anaesth.*, 1972, **44**, 297–304.
- 2 V. Zakirov, M. Sweeting, T. Lawrence et J. Sellers, *Acta Astronaut.*, 2001, **48**, 353–362.
- 3 T. D. Rapsom et H. Dacres, *TrAC Trends Anal. Chem.*, 2014, **54**, 65–74.
- 4 T. L. Stuchinskaya et I. V. Kozhevnikov, *Catal. Commun.*, 2003, **4**, 609–614.
- 5 W. B. Tolman, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, **49**, 1018–1024.
- 6 M. Konsolakis, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 6397–6421.
- 7 M. Laing, *South Afr. J. Sci.*, 2003, **99**, 109–114.
- 8 A. Viard, C. Hénault, P. Rochette, P. Kuikman, F. Flénet et P. Cellier, *Ol. Corps Gras Lipides*, 2013, **20**, 108–118.
- 9 O. D. Frutos, G. Quijano, A. Aizpuru et R. Muñoz, *Biotechnol. Adv.*, 2018, **36**, 1025–1037.
- 10 H. Liu, Y. Li, B. Pan, X. Zheng, J. Yu, H. Ding et Y. Zhang, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2022, **29**, 30850–30864.
- 11 E. A. Davidson et D. Kanter, *Environ. Res. Lett.*, 2014, **9**, 105012.
- 12 J. Lim, C. A. Fernández, S. W. Lee et M. C. Hatzell, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 3676–3685.
- 13 J. Rios, J. Lebeau, T. Yang, S. Li et M. D. Lynch, *Green Chem.*, 2021, **23**, 3172–3190.
- 14 G. Centi, S. Perathoner et Z. S. Rak, *Appl. Catal. B Environ.*, 2003, **41**, 143–155.
- 15 K. A. Dubkov, S. V. Semikolenov, D. P. Ivanov et A. S. Kharitonov, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2021, **60**, 12783–12791.
- 16 S. A. Montzka, E. J. Dlugokencky et J. H. Butler, *Nature*, 2011, **476**, 43–50.
- 17 A. Dufour, *La Croix*, 2018.
- 18 R. A. Reimer, C. S. Slaten, M. Seapan, M. W. Lower et P. E. Tomlinson, *Environ. Prog.*, 1994, **13**, 134–137.
- 19 E. C. Weatherhead et S. B. Andersen, *Nature*, 2006, **441**, 39–45.
- 20 A. R. Ravishankara, J. S. Daniel et R. W. Portmann, *Science*, 2009, **326**, 123–125.
- 21 H. Tian, R. Xu, J. G. Canadell, R. L. Thompson, W. Winiwarter, P. Suntharalingam, E. A. Davidson, P. Ciais, R. B. Jackson, G. Janssens-Maenhout, M. J. Prather, P. Regnier, N. Pan, S. Pan, G. P. Peters, H. Shi, F. N. Tubiello, S. Zaehle, F. Zhou, A. Arneeth, G. Battaglia, S. Berthet, L. Bopp, A. F. Bouwman, E. T. Buitenhuis, J. Chang, M. P. Chipperfield, S. R. S. Dangal, E. Dlugokencky, J. W. Elkins, B. D. Eyre, B. Fu, B. Hall, A. Ito, F. Joos, P. B. Krummel, A. Landolfi, G. G. Laruelle, R. Lauerwald, W. Li, S. Lienert, T. Maavara, M. MacLeod, D. B. Millet, S. Olin, P. K. Patra, R. G. Prinn, P. A. Raymond, D. J. Ruiz, G. R. van der Werf, N. Vuichard, J. Wang, R. F. Weiss, K. C. Wells, C. Wilson, J. Yang et Y. Yao, *Nature*, 2020, **586**, 248–256.
- 22 Légifrance, *Décret n° 2020-457 du 21 avril 2020 relatif aux budgets carbone nationaux et à la stratégie nationale bas-carbone*, 2020, vol. TRER2008021D.
- 23 Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation - Légifrance, <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/LEGIARTI000006862335/2000-08-14/>, (consulté le 04/07/2023).
- 24 Y. Jing, K. Taketoshi, N. Zhang, C. He, T. Toyao, Z. Maeno, T. Ohori, N. Ishikawa et K. Shimizu, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 6325–6333.
- 25 B. Bozorgi, J. Karimi-Sabet et P. Khadiv-Parsi, *Environ. Technol. Innov.*, 2022, **26**, 102344.
- 26 T. Umegaki, M. Dobashi, T. Komuro et Y. Kojima, *New J. Chem.*, 2022, **46**, 11166–11173.
- 27 M. Jabłońska et R. Palkovits, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 7671–7687.
- 28 Y.-F. Chang, J. G. McCarty, E. D. Wachsman et V. L. Wong, *Appl. Catal. B Environ.*, 1994, **4**, 283–299.
- 29 S. Liu, Y. Cong, Y. Huang, X. Zhao et T. Zhang, *Catal. Today*, 2011, **175**, 264–270.
- 30 G. I. Pannov, V. I. Sobolev et A. S. Kharitonov, *J. Mol. Catal.*, 1990, **61**, 85–97.
- 31 P. Žemva, A. Lesar, I. Kobal et M. Senegačnik, *Langmuir*, 2001, **17**, 1543–1548.
- 32 Y. Li et J. N. Armor, *Appl. Catal. B Environ.*, 1992, **1**, L21–L29.
- 33 X. Xu, X. Xu, G. Zhang et X. Niu, *J. Fuel Chem. Technol.*, 2009, **37**, 595–600.

- 34 S. A. C. Carabineiro, E. Papista, G. E. Marnellos, P. B. Tavares, F. J. Maldonado-Hódar et M. Konsolakis, *Mol. Catal.*, 2017, **436**, 78–89.
- 35 C. Sui, F. Yuan, Z. Zhang, C. Zhang, X. Niu et Y. Zhu, *Catalysts*, 2016, **6**, 173.
- 36 J. Haber, M. Nattich et T. Machej, *Appl. Catal. B Environ.*, 2008, **77**, 278–283.
- 37 G. Giecko, T. Borowiecki, W. Gac et J. Kruk, *Catal. Today*, 2008, **137**, 403–409.
- 38 A. Snis et H. Miettinen, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 2555–2561.
- 39 P. L. Mills et R. V. Chaudhari, *Catal. Today*, 1999, **48**, 17–29.
- 40 G. I. Panov, A. K. Uriarte, M. A. Rodkin et V. I. Sobolev, *Catal. Today*, 1998, **41**, 365–385.
- 41 V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, O. V. Panna et G. I. Panov, *Catal. Today*, 1995, **24**, 251–252.
- 42 G. J. Hutchings, M. S. Scurrall et J. R. Woodhouse, *Catal. Today*, 1989, **4**, 371–381.
- 43 A. M. Arinaga, M. C. Ziegelski et T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 10502–10515.
- 44 J. B. Branco, A. C. Ferreira, A. M. Botelho do Rego, A. M. Ferraria et T. Almeida-Gasche, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 2482–2489.
- 45 A. Held, J. Kowalska-Kuś, E. Janiszewska, A. Jankowska et K. Nowińska, *J. Catal.*, 2021, **404**, 231–243.
- 46 M. C. Simons, J. G. Vitillo, M. Babucci, A. S. Hoffman, A. Boubnov, M. L. Beauvais, Z. Chen, C. J. Cramer, K. W. Chapman, S. R. Bare, B. C. Gates, C. C. Lu, L. Gagliardi et A. Bhan, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 18142–18151.
- 47 E. A. Sales, T. R. O. de Souza, R. C. Santos et H. M. C. Andrade, *Catal. Today*, 2005, **107–108**, 114–119.
- 48 G. I. Panov, V. I. Sobolev, K. A. Dubkov, V. N. Parmon, N. S. Ovanesyan, A. E. Shilov et A. A. Shteinman, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1997, **61**, 251–258.
- 49 H. Jiang, H. Wang, F. Liang, S. Werth, T. Schiestel et J. Caro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, **48**, 2983–2986.
- 50 D. J. Xiao, E. D. Bloch, J. A. Mason, W. L. Queen, M. R. Hudson, N. Planas, J. Borycz, A. L. Dzubak, P. Verma, K. Lee, F. Bonino, V. Crocellà, J. Yano, S. Bordiga, D. G. Truhlar, L. Gagliardi, C. M. Brown et J. R. Long, *Nat. Chem.*, 2014, **6**, 590–595.
- 51 M. Iwamoto, J. Hirata, K. Matsukami et S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, 1983, **87**, 903–905.
- 52 A. S. Kharitonov, G. A. Sheveleva, G. I. Panov, V. I. Sobolev, Ye. A. Paukshtis et V. N. Romannikov, *Appl. Catal. Gen.*, 1993, **98**, 33–43.
- 53 G. I. Panov, K. A. Dubkov et A. S. Kharitonov, in *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization*, Wiley, Noritaka Mizuno., 2009, pp. 217–246.
- 54 J. Liu, Y. Yang, T. A. Goetjen et J. T. Hupp, *Energy Environ. Sci.*, 2022, **15**, 2819–2842.
- 55 A. S. Kharitonov, V. I. Sobolev et G. I. Panov, *Russ. Chem. Rev.*, 1992, **61**, 1130.
- 56 V. N. Parmon, G. I. Panov, A. Uriarte et A. S. Noskov, *Catal. Today*, 2005, **100**, 115–131.
- 57 F. S. Bridson-Jones et G. D. Buckley, *J. Chem. Soc. Resumed*, 1951, 3009–3016.
- 58 E. V. Starokon, K. A. Dubkov, D. E. Babushkin, V. N. Parmon et G. I. Panov, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 268–274.
- 59 K. A. Dubkov, G. I. Panov, E. V. Starokon et V. N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **77**, 197–205.
- 60 G. I. Panov, K. A. Dubkov, E. V. Starokon et V. N. Parmon, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2002, **76**, 401–406.
- 61 D. P. Ivanov, K. A. Dubkov, D. E. Babushkin, S. V. Semikolenov et G. I. Panov, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 1905–1911.
- 62 B. Ohtani, S. Takamiya, Y. Hirai, M. Sudoh, S. Nishimoto et T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, **0**, 175–179.
- 63 R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David et D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 5720–5723.
- 64 P. Jurt, A. S. Abels, J. J. Gamboa-Carballo, I. Fernández, G. Le Corre, M. Aebli, M. G. Baker, F. Eiler, F. Müller, M. Wörle, R. Verel, S. Gauthier, M. Trincado, T. L. Gianetti et H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 25372–25380.
- 65 M. Kjellberg, A. Ohleier, P. Thuéry, E. Nicolas, L. Anthore-Dalion et T. Cantat, *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 10266–10272.
- 66 Y. Pang, M. Leutzsch, N. Nöthling et J. Cornella, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 19473–19479.
- 67 X. Chen, H. Wang, S. Du, M. Driess et Z. Mo, *Angew. Chem.*, 2022, **134**, e202114598.
- 68 K. Severin, *Chem. Soc. Rev.*, 2015, **44**, 6375–6386.

- 69 K. Hashimoto, Y. Kitaichi, H. Tanaka, T. Ikeno et T. Yamada, *Chem. Lett.*, 2001, **30**, 922–923.
- 70 R. Ben-Daniel et R. Neumann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 92–95.
- 71 T. L. Gianetti, S. P. Annen, G. Santiso-Quinones, M. Reiher, M. Driess et H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **55**, 1854–1858.
- 72 J. Böskén, R. E. Rodríguez-Lugo, S. Nappen, M. Trincado et H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202203632.
- 73 F. Le Vaillant, A. Mateos Calbet, S. González-Pelayo, E. J. Reijerse, S. Ni, J. Busch et J. Cornella, *Nature*, 2022, **604**, 677–683.
- 74 H. Zhang, J. Rodrialvarez et R. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 17564–17569.
- 75 T. Corona et A. Company, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 14530–14533.
- 76 H. Tanaka, K. Hashimoto, K. Suzuki, Y. Kitaichi, M. Sato, T. Ikeno et T. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2004, **77**, 1905–1914.
- 77 R. Ben-Daniel, L. Weiner et R. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8788–8789.
- 78 T. Ming, R. de_Richter, S. Shen et S. Caillol, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2016, **23**, 6119–6138.
- 79 G. Ciamician, *Science*, 1912, **36**, 385–394.
- 80 N. S. Lewis et D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, **103**, 15729–15735.
- 81 M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi et D. W. Bahnemann, *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 69–96.
- 82 L. Xiong et J. Tang, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003216.
- 83 K. Sharma, V. Dutta, S. Sharma, P. Raizada, A. Hosseini-Bandegharai, P. Thakur et P. Singh, *J. Ind. Eng. Chem.*, 2019, **78**, 1–20.
- 84 M. E. Kibar, L. Hilal et B. Ben Abdeljelil, *React. Chem. Eng.*, 2023, **8**, 746–751.
- 85 V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett et S. C. Pillai, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **244**, 1021–1064.
- 86 M. Ge, Q. Li, C. Cao, J. Huang, S. Li, S. Zhang, Z. Chen, K. Zhang, S. S. Al-Deyab et Y. Lai, *Adv. Sci.*, 2017, **4**, 1600152.
- 87 S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende et J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, **52**, 7372–7408.
- 88 X. Xiao, J. Jiang et L. Zhang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, **142–143**, 487–493.
- 89 H. She, L. Li, Y. Sun, L. Wang, J. Huang, G. Zhu et Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **457**, 1167–1173.
- 90 K. D. McDonald et B. M. Bartlett, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28688–28694.
- 91 F. Chu, Y. Hu, K. Zhang, X. Li, G. Zhao, X. Huang et G. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **634**, 159–168.
- 92 Y. Hu, J. Fan, C. Pu, H. Li, E. Liu et X. Hu, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2017, **337**, 172–183.
- 93 R. de_Richter et S. Caillol, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, 2011, **12**, 1–19.
- 94 F. Parrino, M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, V. Loddo et L. Palmisano, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 11191–11225.
- 95 A. Kumar, P. Choudhary, A. Kumar, P. H. C. Camargo et V. Krishnan, *Small*, 2022, **18**, 2101638.
- 96 G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro et L. Palmisano, *Chem. Commun.*, 2007, 3425–3437.
- 97 F. Su, S. C. Mathew, G. Lipner, X. Fu, M. Antonietti, S. Blechert et X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 16299–16301.
- 98 S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue et Y. Sakata, *J. Catal.*, 2009, **266**, 279–285.
- 99 S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura et T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1150–1153.
- 100 M. A. Gonzalez, S. G. Howell et S. K. Sikdar, *J. Catal.*, 1999, **183**, 159–162.
- 101 Y. Shiraishi, N. Saito et T. Hirai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 12820–12822.
- 102 S. J. A. Moniz, S. A. Shevlin, D. J. Martin, Z.-X. Guo et J. Tang, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 731–759.
- 103 A. Li, P. Zhang, X. Chang, W. Cai, T. Wang et J. Gong, *Small*, 2015, **11**, 1892–1899.
- 104 M. Zhang, C. Chen, W. Ma et J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9730–9733.
- 105 S. Wu, Y.-F. Zhang, H. Ding, X. Li et X. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **610**, 446–454.
- 106 T. Jiang, C. Jia, L. Zhang, S. He, Y. Sang, H. Li, Y. Li, X. Xu et H. Liu, *Nanoscale*, 2014, **7**, 209–217.
- 107 Z. Kuspanov, B. Bakbolat, A. Baimenov, A. Issadykov, M. Yeleuov et C. Daulbayev, *Sci. Total Environ.*, 2023, **885**, 163914.
- 108 K. Wenderich et G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.

- 109 X. Jiang, X. Fu, L. Zhang, S. Meng et S. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2271–2282.
- 110 G. Blyholder et K. Tanaka, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 1037–1043.
- 111 J. Cunningham, J. J. Kelly et A. L. Penny, *J. Phys. Chem.*, 1971, **75**, 617–625.
- 112 M. Anpo, N. Aikawa, Y. Kubokawa, M. Che, C. Louis et E. Giamello, *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**, 5017–5021.
- 113 J. Tan, H. Cheng, J. Liu, J. Sun, Y. Li, H. Wang, J. Liu et Z. Zhao, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 5338–5344.
- 114 I. Troppová, M. Šihor, M. Reli, M. Ritz, P. Praus et K. Kočí, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **430**, 335–347.
- 115 K. Kočí, M. Reli, I. Troppová, M. Šihor, T. Bajcarová, M. Ritz, J. Pavlovský et P. Praus, *Catalysts*, 2019, **9**, 735.
- 116 M. Reli, L. Svoboda, M. Šihor, I. Troppová, J. Pavlovský, P. Praus et K. Kočí, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 2018, **25**, 34839–34850.
- 117 A. Kudo et T. Sakata, *Chem. Lett.*, 1992, **21**, 2381–2384.
- 118 L. Matějová, M. Šihor, J. Lang, I. Troppová, N. Ambrožová, M. Reli, T. Brunátová, L. Čapek, A. Kotarba et K. Kočí, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2017, **84**, 158–168.
- 119 K. Kočí, S. Krejčíková, O. Šolcová et L. Obalová, *Catal. Today*, 2012, **191**, 134–137.
- 120 L. Obalová, M. Šihor, P. Praus, M. Reli et K. Kočí, *Catal. Today*, 2014, **230**, 61–66.
- 121 N. Ambrožová, M. Edelmánová, I. Troppová, K. Kocí et M. Valášková, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2019, **19**, 7339–7344.
- 122 K. Ebitani, M. Morokuma, J.-H. Kim et A. Morikawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1994, **90**, 377–381.
- 123 M. Matsuoka, W.-S. Ju, K. Takahashi, H. Yamashita et M. Anpo, *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 4911–4915.
- 124 W.-S. Ju, M. Matsuoka, K. Iino, H. Yamashita et M. Anpo, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 2128–2133.
- 125 W.-S. Ju, M. Matsuoka et M. Anpo, *Int. J. Photoenergy*, 2003, **5**, 17–19.
- 126 W.-S. Ju, M. Matsuoka et M. Anpo, *Catal. Lett.*, 2001, **71**, 91–93.
- 127 A. Kudo et H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 109–111.
- 128 T. Sano, N. Negishi, D. Mas et K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, **194**, 71–79.
- 129 J. She, Z. Fu, J. Li, B. Zeng, S. Tang, W. Wu, H. Zhao, D. Yin et S. R. Kirk, *Appl. Catal. B Environ.*, 2016, **182**, 392–404.
- 130 J. Zhu, B. Yang, Y. Deng, M. Chen, H. Wang, A. Wang, W. Gao, J. She, M. Luo, Y. Liu et Z. Fu, *Appl. Catal. B Environ.*, 2022, **318**, 121861.

Chapitre II

Transfert d'oxygène par activation photocatalytique du N_2O –

Cas des phosphines

Table des matières

Introduction.....	54
1. Oxydation de phosphines par N_2O - Etat de l'art	56
2. Ag/TiO_2 pour la photo-oxydation des phosphines par N_2O	57
2.1 Optimisation des conditions réactionnelles.....	58
2.1.1 Influence de la préparation du catalyseur.....	58
2.1.2 Influence du métal et du support.....	61
2.1.3 Choix du solvant	63
2.1.4 Charge métallique du matériau.....	64
2.2 Validation du concept	66
2.3 Caractérisations physico-chimiques de Ag/TiO_2	67
2.3.1 Analyse élémentaire par ICP-OES.....	68
2.3.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)	68
2.3.3 Diffraction des Rayons X (DRX).....	69
2.3.4 Spectroscopie UV-visible	70
2.3.5 Surface spécifique	71
2.4 Mécanisme	71
2.5 Sélectivité de N_2O vs. O_2	73
2.6 Applications à la préparation d'autres oxydes de phosphine	75
3. Extension à d'autres composés hétéroatomiques : Dérivés azotés et soufrés.....	77
Conclusion	78
4. Partie expérimentale.....	79
4.1 General procedures.....	79
4.2 Preparation of catalysts.....	80
4.3 Photocatalytic tests	81
4.4 UV analyses of some catalysts.....	82
4.5 NMR data of synthesized phosphine oxides and precursors	83
5. Références.....	95

Introduction

Le protoxyde d'azote, N_2O , constitue une source potentielle d'oxygène, disponible et encore sous-valorisée, ne libérant qu'un co-produit inerte pour l'atmosphère : le diazote (N_2). Peu d'exemples dans la littérature décrivent l'utilisation de cette molécule comme agent d'oxydation pour la synthèse organique. En effet, l'activation de ce gaz à effet de serre constitue un challenge et nécessite souvent des conditions réactionnelles élevées telles que le chauffage à plus de 300 °C. L'approche photocatalytique mettant en œuvre une irradiation lumineuse d'un matériau hétérogène constitue une alternative douce encore peu exploitée. Actuellement, aucun catalyseur ne décrit de manière satisfaisante la valorisation du N_2O comme agent oxydant sélectif en synthèse organique. En effet, dans le contexte d'une chimie éco-efficace, un tel système doit permettre la préparation régio- et chimio-sélective de molécules variées dans des conditions douces (pression atmosphérique, température ambiante) et avec économie d'atomes par transfert de l'atome d'oxygène du N_2O vers la molécule à oxyder, avec libération de N_2 comme seul co-produit. Le catalyseur utilisé doit être peu coûteux, aisément accessible, non toxique et recyclable.

La plupart des travaux de la littérature décrivant l'oxydation de composés organiques sous atmosphère de N_2O ne corréleront pas la quantité de diazote (N_2) formé à la consommation du N_2O , par quantification de la phase gaz. Ainsi, le doute subsiste sur la réelle activation de cette molécule comme agent d'oxydation et sur l'origine de l'atome d'oxygène du produit final, compte tenu d'une potentielle contamination du milieu réactionnel par l'oxygène moléculaire. De plus, les mécanismes des réactions d'oxydation mettant en jeu la transformation d'un substrat organique oxygéné sont parfois ambigus. Par exemple, l'oxydation des alcools est possible par déshydrogénation avec libération de dihydrogène, donc sans l'action d'un quelconque oxydant. Pour réellement valider l'activation de N_2O , il semble donc important d'étudier dans un premier temps le transfert de son atome d'oxygène vers un composé organique judicieusement choisi. Cette approche novatrice permet de vérifier la consommation de N_2O et de la corréler à la formation de N_2 et du produit d'oxydation, et de s'affranchir d'une possible pollution par O_2 . Les phosphines ont dans ce sens été choisies comme substrat modèle. La formation des oxydes de phosphine constituerait dès lors une preuve de concept permettant de valider l'activation photocatalytique du N_2O , avant d'étendre son utilisation à d'autres composés d'intérêt.

Après un bref état de l'art sur l'oxydation des phosphines par le N_2O , ce chapitre portera sur l'activation photocatalytique de ce dernier pour le transfert de l'atome d'oxygène vers la triphénylphosphine comme preuve de concept. Un catalyseur à faible coût et de préparation aisée à base de dioxyde de titane (TiO_2) dopé à l'argent a été développé. Après optimisation du matériau

catalytique et des conditions de réaction, un mécanisme réactionnel est proposé sur la base des caractérisations du catalyseur et des expériences témoins. Enfin, la réaction sera étendue à l'oxydation d'autres phosphines, mais également d'autres composés présentant un hétéroatome comme le soufre ou l'azote.

1. Oxydation de phosphines par N₂O - Etat de l'art

Les oxydes de phosphines utilisées comme photo-initiateurs ou dans les diodes organiques électroluminescentes (OLEDs)¹ sont traditionnellement préparées par oxydation des phosphines en présence de dioxygène (O₂) ou de peroxydes. Ces réactions sont généralement peu sélectives, notamment dans le cas des phosphines fonctionnalisées ou des diphosphines en raison de la formation de nombreux co-produits.¹ Ainsi, des voies de synthèse plus sélectives et à économie d'atomes reposant sur l'utilisation de N₂O comme agent oxydant ont été évaluées en conditions douces.

Des oxydes de phosphine ont été obtenues par transfert d'oxygène du N₂O *via* différents systèmes catalytiques (Tableau 1). En 1971, le groupe de Yamamoto a été le premier à décrire l'oxydation de la triphénylphosphine (PPh₃) en oxyde de triphénylphosphine (OPPh₃) par N₂O avec un complexe du cobalt et un rendement isolé de 62 % (Entrée 1).² D'autres catalyseurs à base de cobalt ont également été reportés avec des rendements entre 63 et 86 % (Entrées 2-3).^{1,3} Le nickel présente aussi une excellente activité pour la formation de ces oxydes sous atmosphère N₂O avec toutefois une charge catalytique plus élevée de 10 mol% (Entrée 4).⁴ La transformation plus lente de PPh₃ en OPPh₃ (50 % de rendement en 48 h) a été observée avec un anion molybdène sous atmosphère N₂O (Entrée 5).⁵ Enfin, un complexe de ruthénium a été décrit pour la conversion de N₂O en N₂ et OPPh₃ par transfert de l'atome d'oxygène du N₂O sur le ligand coordonné (Entrée 6).⁶

De ces études, il apparait que les phosphines peuvent constituer des molécules « sondes » en captant l'oxygène du protoxyde d'azote (N₂O). Toutefois, à notre connaissance, seuls des complexes métalliques homogènes et sensibles à l'air sont décrits, avec généralement des charges catalytiques assez élevées (> 5 mol%). Par ailleurs, l'absence de quantification du diazote (N₂) relative à la consommation de N₂O génère insidieusement une ambiguïté sur l'origine de l'atome d'oxygène introduit.

¹ T. L. Gianetti, R. E. Rodríguez-Lugo, J. R. Harmer, M. Trincado, M. Vogt, G. Santiso-Quinones et H. Grützmacher, *Angew. Chem.*, 2016, **128**, 15549–15554.

² A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu et S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 371–380.

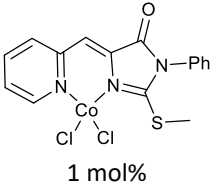
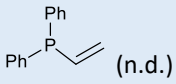
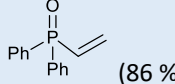
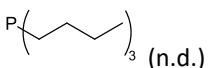
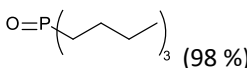

³ E. K. Beloglazkina, A. G. Majouga, A. A. Moiseeva, N. V. Zyk et N. S. Zefirov, *Mendeleev Commun.*, 2009, **19**, 69–71.

⁴ T. Yamada, K. Suzuki, K. Hashimoto et T. Ikeno, *Chem. Lett.*, 1999, **28**, 1043–1044.

⁵ H. Arzoumanian, D. Nuel et J. Sanchez, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, L9–L11.

⁶ C. B. Pamplin, E. S. F. Ma, N. Safari, S. J. Rettig et B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8596–8597.

Tableau 1 : Synthèse d'oxydes de phosphine par transfert d'oxygène du N₂O, avec différents complexes métalliques.

Entrée	Catalyseur	Conditions opératoires	Substrat (conv.)	Produit (rdt.)
1 ²	CoH(N ₂)(PPh ₃) ₃ 10 mol%	1 bar N ₂ O, toluène, -5 °C → 20 °C	PPh ₃ (n.d)	OPPh ₃ (62 %) ^a
2 ³	 1 mol%	1 bar N ₂ O, acétonitrile, 25 °C	PPh ₃ (n.d)	OPPh ₃ (80 %)
3 ¹	Co(trop ₂ NH)PPh ₃ 5 mol%	2 bar N ₂ O, THF, 70 °C, 16 h	PPh ₃ (n.d.)  (n.d.)	OPPh ₃ (63 %) ^a  (86 %) ^a
4 ⁴	NiCl ₂ (dppp) ^b 10 mol%	1 bar N ₂ O, <i>n</i> -BuLi (30 mol%), toluène, t.a., 30 min	PPh ₃ (99 %)  (n.d.)	OPPh ₃ (99 %)  (98 %)
5 ⁵	(MoO(CN) ₅) ³⁻ 0,39 équiv.	1 bar N ₂ O, DCM, t.a, 48 h	PPh ₃ (n.d.)	OPPh ₃ (50 %)
6 ⁶		1 bar N ₂ O, CDCl ₃ , > -40 °C, 48 h	-	OPPh ₃ (n.d.)

^a Rendement isolé. ^b dppp : 1,3-Bis(diphénylphosphino)propane.

2. Ag/TiO₂ pour la photo-oxydation des phosphines par N₂O

L'oxydation de la triphénylphosphine (PPh₃, **1a**) en oxyde correspondant (OPPh₃, **1b**) a été choisie comme réaction modèle et preuve de concept afin de valider le transfert d'oxygène du N₂O vers un substrat organique, et plus précisément l'atome de phosphore de la phosphine de départ. Pour cette étude, le choix s'est porté sur un catalyseur à base de nanoparticules d'argent déposées sur le dioxyde de titane (TiO₂). L'argent (Ag) constitue un métal peu toxique et bon marché et le dioxyde de titane est considéré comme un des semiconducteurs les plus actifs. Ce catalyseur hétérogène a été décrit pour l'activation du N₂O en milieu gaz-solide en présence de méthanol à l'état gazeux,^{7,8} mais jamais dans un système triphasique gaz-solide-liquide (gaz : N₂O, solide : catalyseur, liquide : substrat en solution). Ce critère semble essentiel pour une activation durable du protoxyde d'azote comme agent oxydant en synthèse organique. De même, dans le contexte d'une chimie plus éco-responsable, une activation photo-catalytique dans des conditions douces a été privilégiée avec une attention particulière portée à la sélectivité lors de la réaction d'oxydation (Figure 1).

⁷ T. Sano, N. Negishi, D. Mas et K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, **194**, 71–79.

⁸ A. Kudo et H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 109–111.

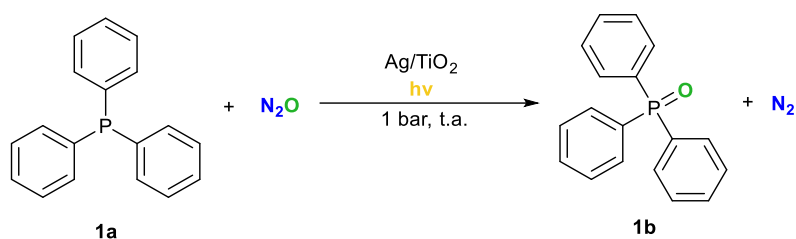


Figure 1 : Oxydation photo-catalytique de la triphénylphosphine par N_2O .

2.1 Optimisation des conditions réactionnelles

Sur la base de notre réaction modèle, différents paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur la réactivité observée.

2.1.1 Influence de la préparation du catalyseur

Sachant que la préparation du catalyseur a une grande influence sur les résultats obtenus en photocatalyse, la méthode de préparation des nanoparticules métalliques (NPs) et leur dépôt sur support doivent être minutieusement choisis. De fait, différentes voies de synthèse du catalyseur constitué de TiO_2 comme semi-conducteur et d'argent comme métal dopant ont été étudiées et comparées pour l'activation photo-catalytique de N_2O (Tableau 2) : i) la photodéposition, une synthèse monotope (ou « one-pot ») facile à mettre en œuvre ; ii) l'imprégnation sur TiO_2 par des NPs d'argent réduites par NaBH_4 et stabilisées par un tensioactif dans l'eau (imprégnation humide) ; iii) la réduction par NaBH_4 de sels d'argent déjà imprégnés sur le support (imprégnation-réduction).

Tableau 2 : Influence de la méthode de préparation du catalyseur. ^a

Entrée	Préparation du catalyseur	Temps (h)	Rendement (%) ^b
1	Photodéposition	2	> 99
2	Imprégnation humide	2	20
3	Imprégnation-réduction	4	80

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO_2 (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N_2O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH_3CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm^2). ^b Rendement en OPPh_3 déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène).

Le matériau Ag/TiO_2 préparé par photodéposition (Entrée 1) a donné de meilleurs résultats que ceux préparés par imprégnation (Entrées 2 et 3). Cette différence d'activité a déjà été reportée par Pulido Melián *et al.* pour des matériaux Ag/TiO_2 présentant des NPs de tailles très hétérogènes entre 45 et 70 nm par imprégnation, en regard de plus petites (10 nm) et de distribution plus étroite par

photodéposition.⁹ Or, la proportion d'atomes de surface qui constituent les espèces actives comparée aux atomes de cœur (« bulk »), augmente lorsque la taille des particules diminue.^{10,11}

Si le matériau Ag/TiO₂ préparé par photo-déposition a montré la meilleure activité pour la réaction d'oxydation de la triphénylphosphine **1a**, différents paramètres du protocole peuvent être modifiés et impactent *in fine* l'activité du catalyseur. En effet, en fonction du métal déposé et du semi-conducteur utilisé, les conditions telles que l'utilisation d'un donneur d'électrons sacrificiel, le pH, l'atmosphère (présence ou absence d'oxygène), le type de précurseur métallique, la concentration, la température, le temps et la longueur d'onde d'irradiation vont avoir une influence sur la distribution de taille des NPs, le degré d'oxydation du métal, et donc l'activité photo-catalytique.^{12,13} Si différents sels d'argent peuvent être utilisés pour la préparation de NPs, le nitrate d'argent (AgNO₃) est le plus couramment utilisé toutes voies de synthèse confondues en raison de son faible coût, ses disponibilité et stabilité importantes.¹⁴ De façon à vérifier dans nos conditions le précurseur métallique le plus approprié pour la préparation de Ag/TiO₂ par photo-déposition, le nitrate d'argent a été comparé au sulfate d'argent (Ag₂SO₄) et à l'oxyde d'argent (Ag₂O) (Figure 2). Le catalyseur préparé à partir de AgNO₃ démontre l'activité la plus importante avec une oxydation totale de **1a** en 2 h, au regard des 39 et 26 % obtenus à partir de Ag₂O et de Ag₂SO₄ respectivement. Il est intéressant de noter que les catalyseurs présentent des colorations différentes après photo-déposition et séchage : violet avec AgNO₃, orangé avec Ag₂O et marron avec Ag₂SO₄. Des corrélations avec la taille des particules d'argent ont été reportées dans la littérature lors de la préparation similaire de Ag/TiO₂, avec une teinte violette pour l'acétate d'argent (AgC₂H₃O₂) et AgNO₃, et marron pour le perchlorate d'argent (AgClO₄) à quantités d'argent égales. La nature du précurseur a donc une influence sur la taille des NPs et *in fine* la coloration du matériau.¹⁵ Hormis la taille, la même étude montre un rapport Ag⁰/Ag⁺ plus important avec AgNO₃ et AgC₂H₃O₂ qu'avec AgClO₄. Ainsi, les performances observées avec le nitrate d'argent comme précurseur peuvent donc être attribuées à une taille de NPs plus petite, une meilleure dispersion sur le support, voire un rapport Ag⁰/Ag⁺ plus favorable à l'activation de N₂O pour l'oxydation de **1a**.

⁹ E. Pulido Melián, *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **127**, 112–120.

¹⁰ C. Burda, X. Chen, R. Narayanan et M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025–1102.

¹¹ C. N. R. Rao, A. Müller et A. K. Cheetham, in *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties et Applications*, Wiley-VCH GmbH, 2004, vol. 1, pp. 1–11.

¹² K. Wenderich et G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.

¹³ I. Piwoński, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 7076–7082.

¹⁴ T. M. Tolaymat, *et al.*, *Sci. Total Environ.*, 2010, **408**, 999–1006.

¹⁵ E. Albitser, *et al.*, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2015, **19**, 563–573.

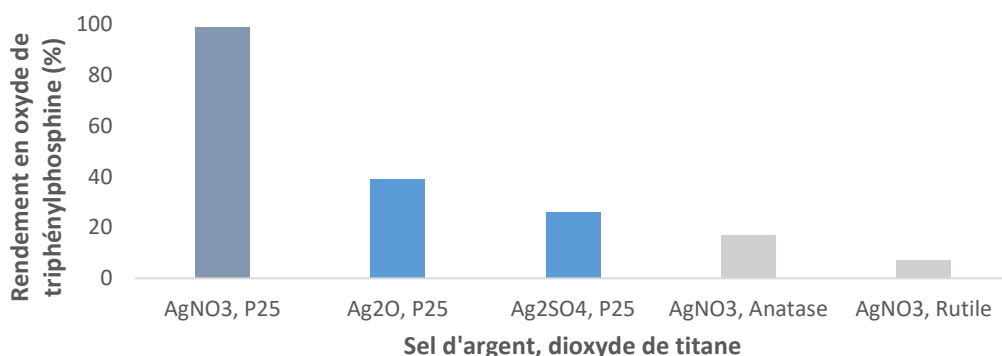


Figure 2 : Influence du précurseur métallique et de la nature du dioxyde de titane sur l'activité du catalyseur.

Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), temps de réaction 2 h. ^b Rendement en OPPh₃ déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène).

Outre la nature du semi-conducteur, la morphologie, la cristallinité et la phase active, peuvent moduler les propriétés physico-chimiques et électroniques, et donc l'activité photo-catalytique. Ainsi, le dioxyde de titane TiO₂ peut être constitué des phases cristallines anatase, rutile, et plus rarement brookite due à sa préparation plus laborieuse.^{16,17} Si le rutile est considéré comme la phase la plus stable, l'anatase est souvent utilisé en photocatalyse en raison de son activité plus importante. L'énergie de gap de l'anatase (3,2 eV) plus élevée que celle du rutile (3,0 eV) confère aux charges formées (e⁻ et h⁺) des potentiels plus importants, et donc un pouvoir oxydant accru. De plus, les particules anatase ont en général une surface spécifique plus importante et donc un plus grand nombre de sites actifs favorisant l'activité photo-catalytique.¹⁷ Ainsi, dans la réaction de transfert d'oxygène de N₂O vers **1a** (PPh₃), le catalyseur préparé avec TiO₂ anatase a montré une meilleure activité photo-catalytique que celui avec le rutile (Figure 2) avec 17 % de rendement en **1b** contre seulement 7 % avec le rutile. Toutefois, le catalyseur constitué de TiO₂ P25 (anatase/rutile : 80/20) présente une activité supérieure avec un rendement supérieur à 99 % en OPPh₃. En effet, des mélanges anatase/rutile en proportions 70/30 ou 80/20 (TiO₂ « Degussa » ou « Aeroxide » P25) se sont déjà avérés plus performants en photocatalyse, combinant les avantages des deux phases à savoir la stabilité du rutile et la photo-activité de l'anatase. La présence d'une faible proportion de rutile dans l'anatase permet une plus large distribution de taille, une mésoporosité accrue, et augmente la séparation des charges par un mécanisme d'hétérojonction (Figure 3).^{16,17} La phase utilisée peut aussi impacter le dépôt en surface des particules métalliques, avec une taille et une répartition des NPs différentes attribuées aux différentes propriétés électroniques des phases de TiO₂.¹⁸

¹⁶ R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran et I. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, **25**, 64–72.

¹⁷ J. Wang, *et al.*, *Nanoscale*, 2022, **14**, 6709–6734.

¹⁸ A. Scalfani, M.-N. Mozzanega et P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1991, **59**, 181–189.

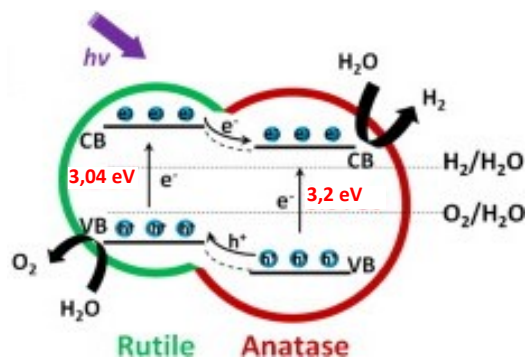


Figure 3 : Hétérojonction entre les phases anatase et rutile d'après Ding et al.¹⁹

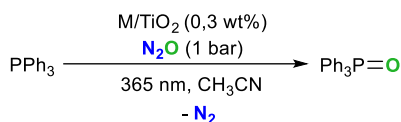
2.1.2 Influence du métal et du support

De manière générale, le dopage d'un semi-conducteur par un métal permet non seulement d'augmenter l'activité par une meilleure séparation des charges e^-/h^+ , mais peut aussi conduire à des réactivités différentes en fonction de la nature du métal. Parmi les différents métaux déposés sur TiO_2 tels que le cobalt (Co), le cuivre (Cu), l'iridium (Ir), le palladium (Pd) et l'or (Au) (Tableau 3), l'argent (Ag) a montré une conversion totale après 2 h de réaction (Entrée 1) pour l'oxydation sélective de la triphénylphosphine **1a** par N_2O . Si le dopage par le cobalt a montré la plus faible activité (Entrée 2), les catalyseurs à base de cuivre, iridium et palladium (Entrées 3-5) se sont montrés plus actifs avec un rendement en **1b** entre 15 et 30 % après 2 h d'irradiation. Contrairement au matériau Ag/TiO_2 , une formation non négligeable d'hydrogène a aussi été observée avec ces quatre derniers catalyseurs, provenant probablement de la déshydrogénation des groupes fonctionnels à la surface de TiO_2 (fonctions hydroxy et/ou composés organiques adsorbés). Enfin, avec le catalyseur Au/TiO_2 , une formation importante d' H_2 est également mesurée, de l'ordre de 0,5 équivalent par rapport à la quantité de **1a** de départ, avec un rendement en **1b** de 44 % (Entrée 6) mais sans formation de diazote, suggérant l'absence d'activation de N_2O . L'obtention du produit d'oxydation peut s'expliquer par l'activation des oxygènes de la maille du TiO_2 à l'interface avec l'or (formation de lacunes d'oxygène).²⁰

¹⁹ L. Ding, S. Yang, Z. Liang, X. Qian, X. Chen, H. Cui et J. Tian, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **567**, 181–189.

²⁰ G. Zhai, et al., *Sci. Adv.*, 2024, **10**, eado4390.

Tableau 3 : Influence du métal déposé sur TiO₂.^a



Entrée	Métal déposé	Temps (h)	Rendement (%) ^b
1	Ag	2	> 99
2	Co	4	< 10
3	Cu	2	15
4	Ir	2	30
5	Pd	2	30
6	Au ^c	2	44

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), M/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c Au/TiO₂ 0,5 wt%, 80 mg.

Outre le métal, le semi-conducteur qui possède des propriétés physico-chimiques différentes en fonction de sa structure influence également les performances photocatalytiques. Différents supports dopés à l'argent (teneur métallique 0,3 wt%) ont été comparés dans la réaction d'oxydation de la triphénylphosphine en présence de N₂O (Tableau 4). L'oxyde de zinc (ZnO) possède des propriétés très proches de TiO₂ (énergie de gap, positions d'énergie des bandes de valence et de conduction), mais une recombinaison plus lente des paires e⁻/h⁺.²¹ Cependant, ce matériau Ag/ZnO a donné des résultats très différents de Ag/TiO₂ pour l'oxydation de la phosphine **1a** (Tableau 4), avec un rendement en oxyde **1b** de seulement 15 % en 4 h (Entrée 2). Cette différence d'activité peut s'expliquer par des synergies différentes entre les NPs d'argent et le semi-conducteur (taille et distribution des NPs et/ou proportion et répartition Ag⁰/Ag^I à la surface).

Tableau 4 : Influence du semi-conducteur.^a

Entrée	Catalyseur	Temps (h)	Rendement (%) ^b
1	Ag/TiO ₂	2	> 99
2	Ag/ZnO	4	15
3 ^c	Ag/ZnS	4	2
4 ^d	Ag/ZnS	4	2
5	Ag/Fe ₂ O ₃	4	3
6 ^e	Ag/Fe ₂ O ₃	4	6
7	Ag/g-C ₃ N ₄	4	7
8 ^f	Ag/g-C ₃ N ₄	4	< 1

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag supporté (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Rendement en OPPh₃ déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c Eclairage avec une LED à 365 nm et une lampe UV-A. ^d Eclairage UV-C. ^e LED 450 nm et LED 525 nm. ^f LED 450 nm.

Les catalyseurs préparés à partir d'oxyde de fer (Fe₂O₃) ou de nitrure de carbone (g-C₃N₄) ont aussi montré de faibles activités avec des rendements en **1b** < 7 %, quelques soient les longueurs d'onde utilisées (Entrées 5-8). Enfin, le sulfure de zinc (ZnS) dopé à l'argent ne présente aucune activité

²¹ S. Hernández, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 7775–7786.

indépendamment de l'irradiation utilisée (UV-A ou UV-C) (Entrées 3-4). L'énergie de gap de ce matériau, plus élevée que TiO₂, nécessite en effet une irradiation plus puissante sous UV-C. Toutefois, le matériel utilisé n'étant pas adapté aux UV-C (absorption par le verre borosilicaté),¹⁶ les résultats ne permettent pas de conclure sur le catalyseur Ag/ZnS.

2.1.3 Choix du solvant

Dans une réaction de photocatalyse, le solvant doit être choisi judicieusement puisqu'il doit non seulement solubiliser le substrat, mais aussi ne pas s'adsorber sur le catalyseur ni absorber les photons émis par l'irradiation, au risque de diminuer la réactivité du système. Il doit également être inerte vis-à-vis de la réaction, afin d'éviter la formation de produits secondaires non désirés et à éliminer en fin de réaction *via* des traitements complémentaires. Ainsi, pour la réaction modèle de transfert d'oxygène de N₂O vers **1a**, différents solvants ont été évalués à commencer par l'acétonitrile et le trifluorotoluène, solvants les plus couramment utilisés en photocatalyse pour la synthèse organique²² (Tableau 5).

Tableau 5 : Effet du solvant dans la formation de OPPh₃ par oxydation photocatalytique sous atmosphère N₂O. ^a

Entrée	Solvant	Temps	Rendement ^b	Solubilité de N ₂ O (mol/L) ^c
1	Acétonitrile	2 h	> 99 %	2,50.10 ^{-2 d}
2 ²³	Pyridine	4 h	87 %	1,46.10 ⁻¹
3	Trifluorotoluène	4 h	24 %	n.d.
4	Trifluorotoluène	15 h	49 %	n.d.
5	Hexafluorobenzène	4 h	11 %	n.d.
6 ²⁴	Benzène	4 h	40 %	1,50.10 ⁻¹
7	Toluène	4 h	55 %	n.d.
8	Mesitylène	4 h	34 %	n.d.
9	Mesitylène	15 h	60 %	n.d.
10	Cyclohexane	4 h	16 %	n.d.
11 ²³	Acétone	4 h	50 %	2,47.10 ⁻¹
12	Tétrahydrofurane	4 h	24 %	n.d.
13 ²³	Chloroforme	4 h	0 %	2,29.10 ⁻¹
14 ²⁵	Eau	4 h	0 % ^e	2,87.10 ⁻²

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Rendement en OPPh₃ déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c A 20 °C, donnée de la littérature. ^d Déterminé expérimentalement. ^e Déterminé par RMN ³¹P.

L'acétonitrile est de loin le solvant le plus performant pour la réaction, avec une conversion totale de **1a** en **1b** en seulement 2 h (Entrée 1), tandis que des cinétiques plus lentes sont observées dans d'autres solvants. Comparé à d'autres solvants comme l'acétate d'éthyle, l'acétonitrile permet une

²² F. Parrino, M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, V. Loddo et L. Palmisano, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 11191–11225.

²³ W. Kunerth, *Phys. Rev.*, 1922, **19**, 512–524.

²⁴ L. C. Yen et J. J. Jr. McKetta, *J. Chem. Eng. Data*, 1962, **7**, 288–289.

²⁵ R. F. Weiss et B. A. Price, *Mar. Chem.*, 1980, **8**, 347–359.

meilleure dispersion du catalyseur, favorisant ainsi la réaction.²⁶ Par ailleurs, la triphénylphosphine n'est pas soluble dans l'eau, pouvant justifier la conversion nulle observée dans ce milieu réactionnel (Entrée 14). Et même si **1a** est plus soluble dans le THF que dans l'acétonitrile,²⁷ la réactivité observée y est beaucoup plus faible avec seulement 24 % de conversion après 4 h (Entrée 12). En effet, le solvant doit également pouvoir favoriser la désorption du produit final de la surface du catalyseur,²² tout en évitant une compétition avec le substrat pour son adsorption. Ainsi, la réactivité observée dans le THF ou dans d'autres solvants comme le toluène (Entrée 7) ou le mésitylène (Entrées 8-9), peut s'expliquer par une adsorption importante des molécules de solvant à la surface de TiO₂. Ce comportement a également été rapporté par Kumar *et al.* qui observent une meilleure conversion de l'alcool benzylique en benzaldéhyde par Au/TiO₂ dans l'acétonitrile, comparé au toluène.²⁸ Enfin, l'acétonitrile agirait comme une base faible qui stabilise le produit de réaction par solvation, et empêcherait la formation d'espèces radicalaires à l'origine des produits secondaires. Cet effet protecteur renforce l'intérêt de ce solvant en photocatalyse.²⁹

2.1.4 Charge métallique du matériau

La quantité de métal déposé sur le support constitue un autre facteur important définissant les performances catalytiques, mais aussi d'un point de vue économique. Si la présence d'argent à la surface de TiO₂ est cruciale pour observer une activité photocatalytique, une quantité optimale doit être définie afin d'éviter un empoisonnement des sites actifs de TiO₂. L'augmentation de la quantité d'argent peut avoir différents effets tels qu'une taille de NPs plus importante, comme observé avec la méthode par imprégnation,⁹ ou un nombre de NPs accru mais de petites tailles *via* la technique de photo-déposition.¹³ Pour autant, un plus grand nombre de NPs ne conduit pas systématiquement à une meilleure activité, car il peut diminuer l'adsorption des photons et du substrat organique sur le semi-conducteur (blocage des sites actifs de TiO₂) et empêcher les réactions de surface.³⁰ De plus, une quantité importante de dopant peut entraîner une capture des charges par ce dernier, diminuant leur probabilité de réagir avec les espèces adsorbées à la surface de TiO₂,¹⁸ et jouer le rôle de site de recombinaison des paires e⁻/h⁺ entraînant alors une perte d'activité catalytique.³⁰ Enfin, elle peut aussi générer une augmentation de la proportion d'Ag⁰ sur le catalyseur, au détriment de potentiels sites « clusters » ou « single atom »³⁰ souvent considérés comme plus actifs que les NPs (Figure 4).

²⁶ X. Li, J.-L. Shi, H. Hao et X. Lang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, **232**, 260–267.

²⁷ S. Xue, J. Chu, H. Yin et X. Wang, *J. Chem. Thermodyn.*, 2023, **176**, 106910.

²⁸ A. Kumar, P. Choudhary et V. Krishnan, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **578**, 151953.

²⁹ L. Chen, J. Tang, L.-N. Song, P. Chen, J. He, C.-T. Au et S.-F. Yin, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **242**, 379–388.

³⁰ S. I. Mogal, V. G. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P. A. Joshi et D. O. Shah, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 5749–5758.

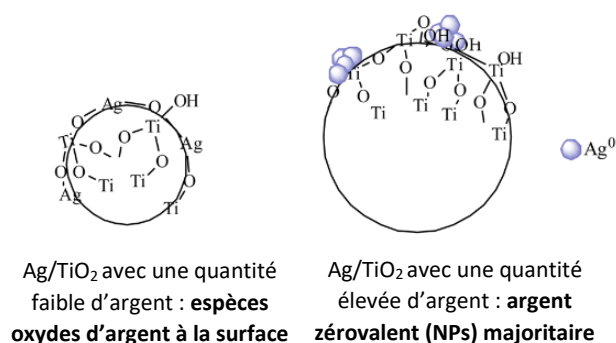


Figure 4 : Nature de l'Ag photodéposé sur TiO₂ en fonction de la quantité, d'après Mogal et al.³⁰

Ainsi, le catalyseur Ag/TiO₂ a été préparé avec différents pourcentages massiques d'argent entre 0,05 et 5 wt% pour la réaction modèle de transfert d'oxygène de N₂O vers **1a** (Figure 5). Si l'activité augmente fortement pour des faibles pourcentages massiques jusqu'à 0,16 et 0,32 wt% d'argent, la tendance s'inverse pour des quantités plus importantes. Le catalyseur avec 5 wt% de métal a montré l'activité la plus faible avec un rendement en oxyde de phosphine **1b** inférieur à 2 % après 2 h. Par ailleurs, la préparation du catalyseur avec une faible quantité d'argent entre 0,1 et 0,3 wt% permet de réduire son coût de production et doit donc être privilégiée.

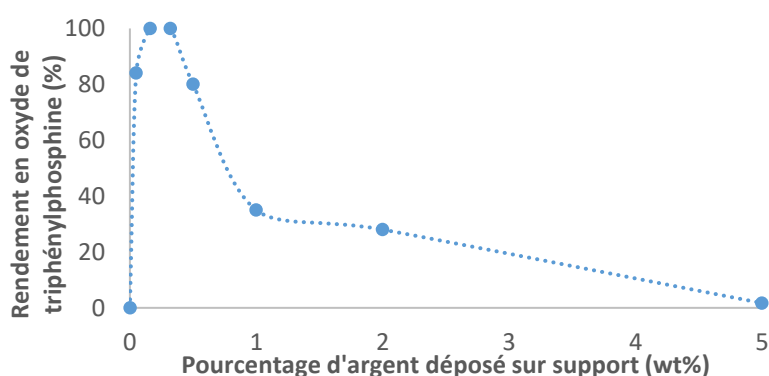


Figure 5 : Influence de la quantité d'argent déposé sur TiO₂.

Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (0-5 wt% métal, rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), temps de réaction 2 h. ^b Rendement en OPPH₃ déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène).

La charge métallique a également été étudiée afin d'évaluer les performances du matériau avec des quantités de Ag/TiO₂ (0,3 wt%) réduites de 100 mg à 10 mg (Figure 6). Un rapport substrat/métal de 200 (50 mg de catalyseur, charge catalytique de 0,5 mol%) a conduit à une conversion totale de **1a** en **1b**, mais avec un temps de réaction de 6 h contre 2 h avec S/M = 100. Pour des charges métalliques plus faibles (S/M = 500 et S/M = 1000, soit 0,2 mol% et 0,1 mol%), la conversion totale du substrat n'a pas été observée, malgré des temps de réaction plus longs de 24 et 45 h. Ces résultats peuvent s'expliquer par une désactivation de la surface de TiO₂ due à l'adsorption irréversible d'intermédiaires de réaction bloquant les sites actifs du catalyseur.³¹ Parmi les différentes

³¹ H. Einaga, S. Futamura et T. Ibusuki, *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, **38**, 215–225.

charges catalytiques, l'utilisation d'un rapport substrat/métal de 100 représente un bon compromis entre quantité de catalyseur et activité. De plus, une meilleure productivité a été obtenue avec une valeur de TOF de 656 h⁻¹.

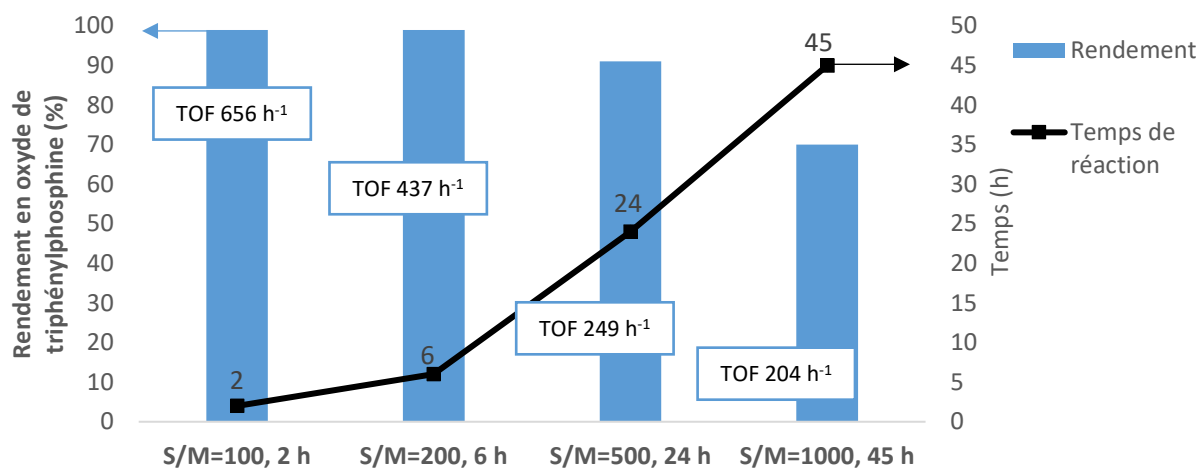


Figure 6 : Optimisation de la charge catalytique.

Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (0,3 wt%, 10-100 mg, rapport S/Ag= 100-1000), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). Rendement en OPPh₃ déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). « Turn-Over Frequency » (TOF) : rapport molaire de la quantité de PPh₃ transformée sur la quantité d'atomes d'Ag de surface et par heure.

2.2 Validation du concept

Le matériau Ag/TiO₂ s'est montré actif pour la synthèse de l'oxyde de phosphine **1b** par transfert d'oxygène à partir de N₂O sur la phosphine correspondante, sous irradiation UV à 365 nm (Figure 7), avec une conversion totale en seulement 2 h.

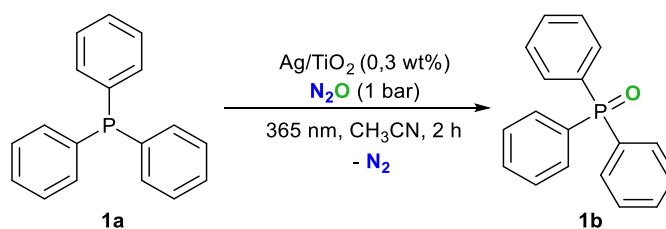


Figure 7 : Transfert d'oxygène de N₂O vers la triphénylphosphine sous activation photocatalytique avec Ag/TiO₂.

Des expériences témoins ont été menées pour mieux comprendre la réaction (Tableau 6). Sans irradiation UV (Entrée 3), aucune conversion n'est observée, montrant ainsi l'activation photocatalytique. Des LEDs de 365 nm ont été utilisées, correspondant à l'absorbance maximale du TiO₂ (Entrée 1). Le rendement en oxyde formé est proportionnel à l'intensité lumineuse, puisque l'utilisation d'une seule LED au lieu de deux conduit à un rendement de 57 % en 2 h (Entrée 4 vs. Entrée 1). Par ailleurs, l'activité photocatalytique repose sur la synergie entre l'argent et le semi-conducteur car aucune conversion n'est obtenue avec le TiO₂ non dopé (Entrée 6) ou avec le catalyseur Ag/SiO₂ (Entrée 7).

Tableau 6 : Expériences témoins pour l'oxydation photocatalytique de la triphénylphosphine sous atmosphère N₂O avec Ag/TiO₂.^a

Entrée	Témoin	Temps (h)	Rendement (%) ^b
1	-	2	> 99
2	Atmosphère Ar	4	< 5
3	Sans irradiation lumineuse	4	< 1
4	Intensité lumineuse divisée par 2	2	57
5	Sans catalyseur	4	< 7
6	Catalyseur TiO ₂	4	< 1
7	Catalyseur Ag/SiO ₂ ^c	4	< 4

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,32 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* rapport S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c Préparé par imprégnation.

La consommation du protoxyde d'azote et la formation de diazote en phase gazeuse ont également été suivies (Figure 8). La quantité de N₂ est corrélée à celles de l'oxyde de phosphine **1b** produit et de N₂O consommé, démontrant ainsi le transfert de l'atome d'oxygène vers celui de phosphore. La quantité de dioxygène présente dans le milieu mesurée en début et en fin de réaction par CPG-BID est considérée négligeable.

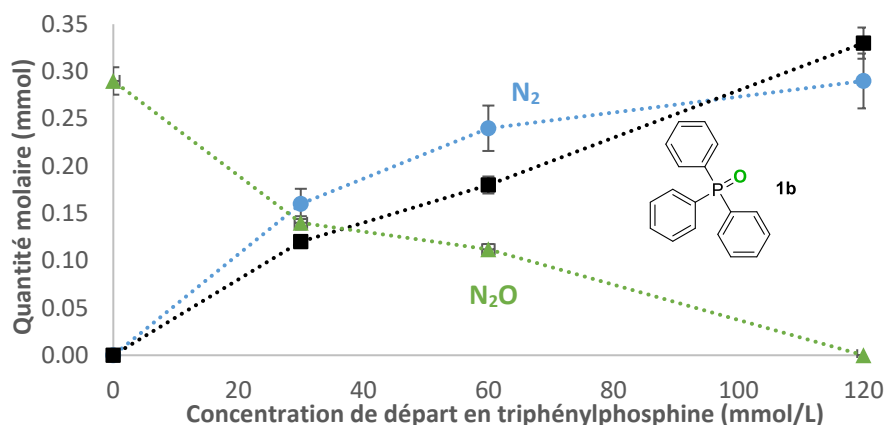


Figure 8 : Evolution des quantités de N₂O (vert), N₂ (bleu) et oxyde de triphénylphosphine (noir) formées en fonction de la concentration de triphénylphosphine de départ, après conversion totale.

Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,09-0,36 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t = 14 h. Solution quantifiée par CPG-FID (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). Phase gaz quantifiée par CPG-BID.

2.3 Caractérisations physico-chimiques de Ag/TiO₂

Le matériau Ag/TiO₂ préparé par photodéposition a été caractérisé par différentes techniques, afin de déterminer les paramètres physico-chimiques permettant de proposer un mécanisme de réaction. Les valeurs sont comparées à TiO₂ P25, afin de déterminer l'influence de l'argent.

2.3.1 Analyse élémentaire par ICP-OES

Le catalyseur a été analysé par ICP-OES afin de vérifier sa teneur en argent (Tableau 7). L'analyse a été effectuée sur les matériaux dopés à 0,16 wt% et 0,32 wt% en argent qui ont montré la meilleure activité photocatalytique pour l'oxydation de **1a** sous N₂O. L'analyse ICP après minéralisation des matériaux dans l'acide nitrique a donné des résultats proches des valeurs théoriques, malgré une minéralisation incomplète de TiO₂. En effet, le dioxyde de titane est en général très stable et difficile à minéraliser totalement, même dans des conditions acides plus dures comme l'eau régale par exemple (mélange HNO₃/HCl). Ainsi, pour le catalyseur avec 0,32 wt% en argent (Entrée 2) une nouvelle analyse ICP a été effectuée par quantification de l'argent restant en solution après photo-déposition, qui permet des résultats plus fiables en s'affranchissant de la minéralisation potentiellement incomplète du matériau.¹² Cette technique a permis de confirmer une teneur en métal de 0,34 wt%, proche de la valeur théorique.

Tableau 7 : Quantification de l'argent par ICP-OES.

Entrée	Catalyseur	Quantité d'argent théorique (wt%)	Argent dosé après minéralisation (wt%)	Argent dosé dans le filtrat (wt%)
1	Ag/TiO ₂ (0,16 wt%)	0,16	0,168 (+/-0,014)	n.d.
2	Ag/TiO ₂ (0,32 wt%)	0,32	0,304 (+/-0,041)	0,34

2.3.2 Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet de visualiser les NPs d'Ag et de préciser leur morphologie et leur taille. Le matériau Ag/TiO₂ a été caractérisé par MET couplée à une analyse EDS (Spectroscopie à Dispersion d'Energie) afin de vérifier la taille et la dispersion des particules d'argent sur le support (Figure 9). Malgré une faible quantité d'argent déposée (0,3 wt%), qui peut expliquer la difficulté à visualiser les NPs, leur dépôt sur TiO₂ est confirmé (a-d). Ces particules métalliques sphériques de taille entre 1 et 2 nm sont présentes de manière assez hétérogène à la surface de TiO₂. La présence de NPs d'argent a été validée par EDS (d-f), avec le signal caractéristique à 3 keV. Des agrégats proches de 100 nm de diamètre sont également observés. Sur les clichés a-d, les particules sont présentes en nombre limité et assez dispersées, ne permettant pas de proposer une distribution de taille pertinente. La formation de NPs d'argent de taille très hétérogène par photo-déposition est en accord avec certains travaux de la littérature.^{32,33,34} Vamathevan *et al.* ont par exemple photodéposé de l'argent sur TiO₂ P25, présentant des tailles entre 2 et 5 nm pour des concentrations entre 0,2 et 20 wt%, mais aussi des agglomérats beaucoup plus gros jusqu'à 125 nm.

³² H. Zhang, G. Wang, D. Chen, X. Lv et J. Li, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6543–6549.

³³ V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low et S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2002, **148**, 233–245.

³⁴ F. Zhang, N. Guan, Y. Li, X. Zhang, J. Chen et H. Zeng, *Langmuir*, 2003, **19**, 8230–8234.

Lors de la préparation du catalyseur, les ions Ag^+ initialement adsorbés à la surface de TiO_2 sont réduits en espèces zérovalentes jusqu'à former des NPs qui peuvent s'agglomérer jusqu'à des tailles beaucoup plus importantes.³³ Zhang *et al.*, qui ont également synthétisé de l' $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-P25}$ par photodéposition à partir de AgNO_3 , expliquent la large distribution de taille et la présence d'agglomérats par la croissance très rapide des NPs d'argent sur le semi-conducteur.³²

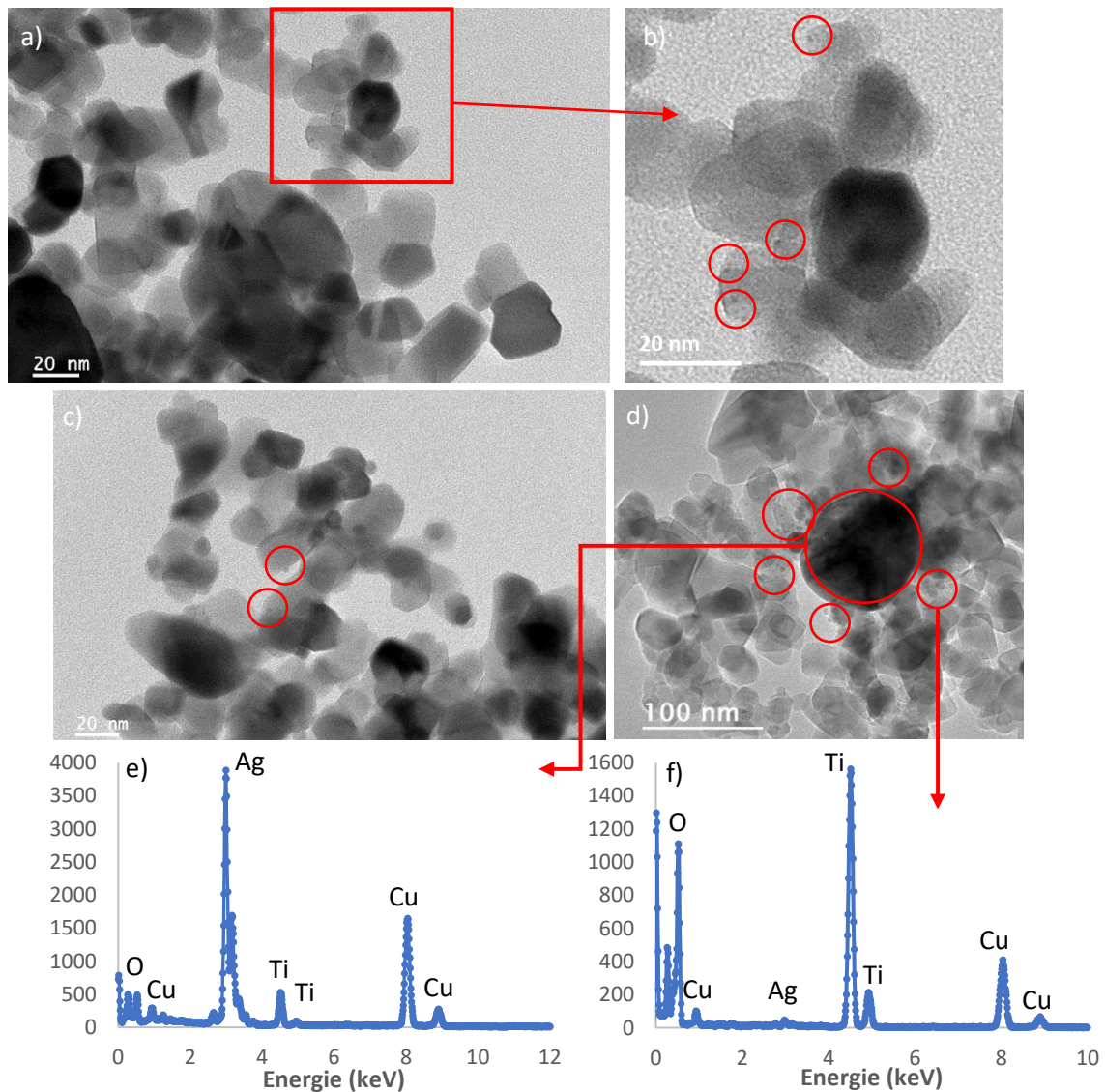


Figure 9 : Clichés MET et analyses EDS de Ag/TiO_2 (0,3 wt%). a) MET. b) Zoom de a). c) MET. d) MET-HR. e) Analyse EDS de la particule sombre du cliché d). f) Analyse EDS de la partie droite du cliché d). NPs supportées entourées en bleu.

2.3.3 Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse structurale du catalyseur Ag/TiO_2 par DRX sur poudre confirme la présence des phases anatase (plans réticulaires (101), (103), (004), (112) et (200), JCPDS 01-073-1764) et rutile (plans réticulaires (110), (101) et (111), JCPDS 03-065-0190) du dioxyde de titane (Figure 10), comme attendu pour le P25. Les diffractogrammes enregistrés pour TiO_2 P25, Ag/TiO_2 0,16 wt% et Ag/TiO_2 0,32 wt%

sont identiques, et ne montrent aucun pic de diffraction de l'argent en raison de la faible teneur ou des particules trop petites pour être diffractées.³²

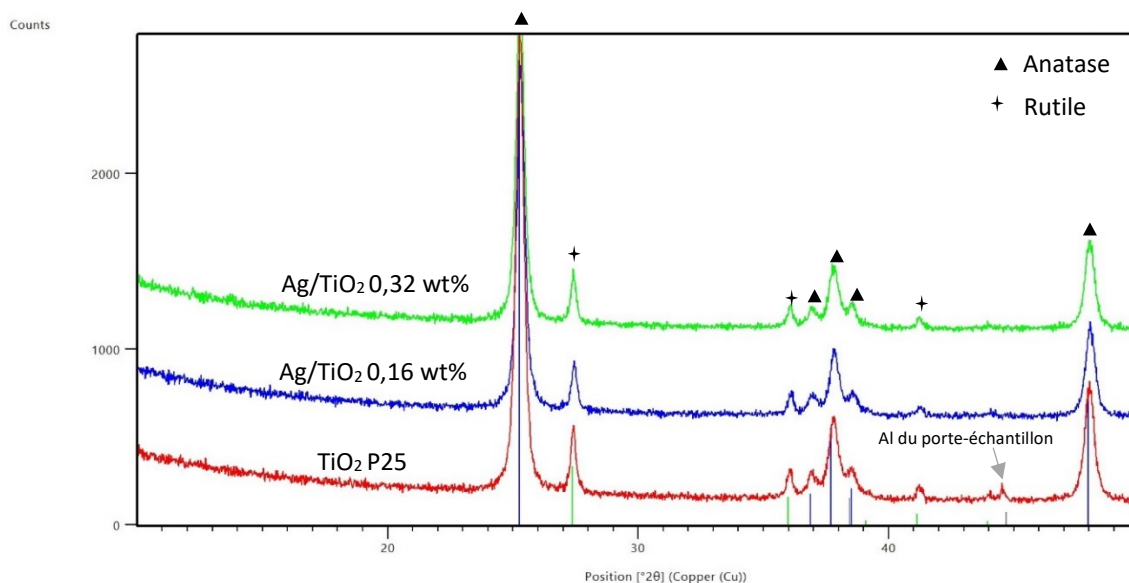


Figure 10 : Diffractogrammes DRX de TiO₂ P25 (rouge), Ag/TiO₂ 0,16 wt% (bleu) et Ag/TiO₂ 0,32 wt% (vert).

2.3.4 Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorbance de Ag/TiO₂ et TiO₂ P25 ont été enregistrées en UV-visible (Figure 11). L'absorbance maximale mesurée pour des longueurs d'onde inférieures à 360 nm est caractéristique du TiO₂ ; elle est donc la même pour les trois échantillons et justifie l'utilisation d'une longueur d'onde de 365 nm dans les réactions d'activation de N₂O. Comparé à TiO₂ seul, les catalyseurs Ag/TiO₂ 0,16 wt% et 0,32 wt% montrent une absorbance étendue et de faible intensité entre 400 et 650nm, attribuée à la résonance plasmonique de surface de Ag⁰.^{32,35,36} Malheureusement, le catalyseur n'a pas montré d'activité dans le visible. On peut donc en conclure que le dioxyde de titane initie la réaction lorsqu'il est excité par les photons incidents.

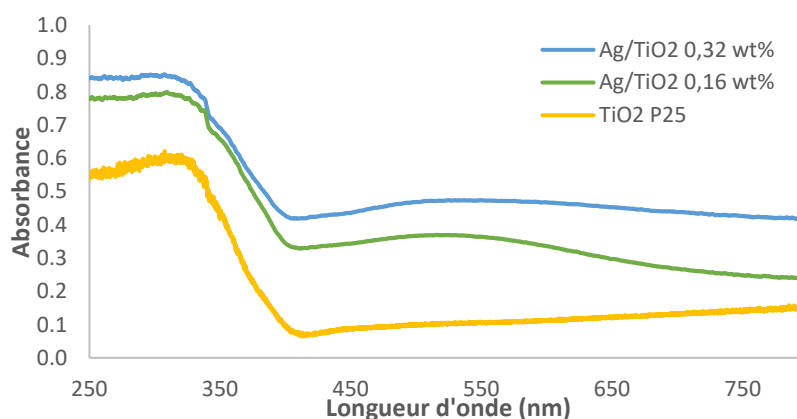


Figure 11 : Spectres d'absorbance UV-visible de TiO₂ P25 (jaune), Ag/TiO₂ 0,16 wt% (vert) et Ag/TiO₂ 0,32 wt% (bleu).

³⁵ T. Wang, T. Tang, Y. Gao, Q. Chen, Z. Zhang et H. Bian, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 2019, **112**, 128–136.

³⁶ M. Xu, Y. Wang, J. Geng et D. Jing, *Chem. Eng. J.*, 2017, **307**, 181–188.

Les énergies de gap de ces matériaux ont été déterminées à partir des analyses UV-visibles (Tableau 8). Le dépôt d'argent sur TiO₂ permet de diminuer l'énergie de gap (E_g) de 3,30 eV à 2,98 eV pour Ag/TiO₂ (0,32 wt%), ayant pour conséquence un léger décalage de l'absorbance maximale du catalyseur vers le visible, et une amélioration de l'activité photocatalytique du matériau.^{30,36}

Tableau 8 : Energie de gap de TiO₂ P25, Ag/TiO₂ 0,16 wt% et Ag/TiO₂ 0,32 wt%.

Entrée	Catalyseur	E_g (eV)
1	Ag/TiO ₂ (0,32 wt%)	2,98
2	Ag/TiO ₂ (0,16 wt%)	3,01
3	TiO ₂ P25	3,30

2.3.5 Surface spécifique

L'activité catalytique étant corrélée avec la surface spécifique, cette dernière a été déterminée par adsorption de N₂ selon la méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller). Le dopage à faible charge ne montre pas de variation significative de la surface spécifique de TiO₂ (Tableau 9), et donc une innocuité vis-à-vis des sites actifs du semi-conducteur.

Tableau 9 : Mesure de surface spécifique de TiO₂ P25, Ag/TiO₂ 0,16 wt% et Ag/TiO₂ 0,32 wt%.

Entrée	Catalyseur	Surface spécifique (BET) (m ² /g)
1	Ag/TiO ₂ (0,16 wt%)	55,78
2	Ag/TiO ₂ (0,32 wt%)	50,06
3	TiO ₂ P25	54,00

2.4 Mécanisme

Un mécanisme a été proposé pour le transfert de l'atome d'oxygène de N₂O vers la triphénylphosphine **1a** sous irradiation, avec libération de diazote (N₂) (Figure 12). La caractérisation du catalyseur ainsi que différentes expériences témoins confortent ce mécanisme, détaillé étape par étape dans les équations 1 à 4.

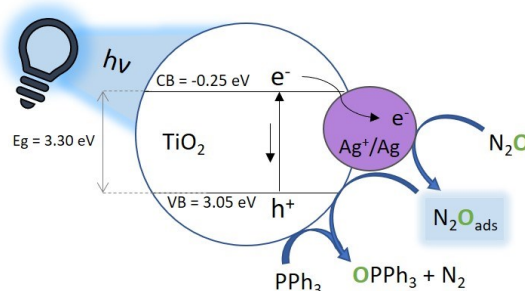
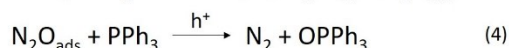
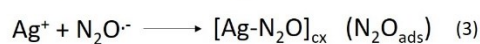
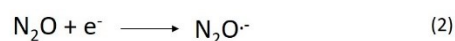
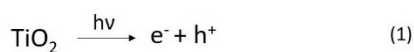


Figure 12 : Mécanisme de l'oxydation de PPh₃ par N₂O adsorbé sur Ag/TiO₂.



L'irradiation UV de TiO₂ a pour effet la formation des charges h⁺ et e⁻. L'argent joue le rôle de piège à électrons grâce à son énergie de Fermi de plus bas niveau (1,1 eV)³⁷ permettant de favoriser l'équation 1. Le protoxyde d'azote est ensuite activé sous sa forme radical-anion selon l'équation 2.⁷ La formation d'une espèce radicalaire a été vérifiée en présence de pièges à radicaux (Tableau 10).

Tableau 10 : Oxydation photocatalytique de PPh₃ en OPPh₃ en présence de pièges à radicaux. ^a

Entrée	Piège à radicaux	Atmosphère	Conversion ^b	Rendement ^b
1	Néant	N ₂ O (1 bar)	> 99 %	> 99 %
2	Acide ascorbique (0,1 équiv.), DABCO (0,1 équiv.)	N ₂ O (1 bar)	< 5 %	< 5 %
3	DABCO (0,2 équiv.)	N ₂ O (1 bar)	< 6 %	< 6 %
4	DABCO (0,2 équiv.)	O ₂ (1 bar)	> 99 %	89 %

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (0,3 wt%, 100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., i.e. rapport S/Ag = 100), piège à radicaux (0,2 équiv.), N₂O ou O₂ en excès (1 bar, ballon relié au réacteur), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t = 2 h. ^b Déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène).

Ainsi, la réactivité avec N₂O est inhibée en présence d'acide ascorbique ou de DABCO (Entrées 2 et 3) contrairement à une atmosphère d'oxygène (Entrée 4). L'ajout de DABCO après 30 minutes de réaction inhibe totalement l'activité (Figure 13), confirmant le passage par une espèce radicalaire. Ces résultats permettent de confirmer le rôle de l'espèce N₂O^{•-} comme intermédiaire de réaction.

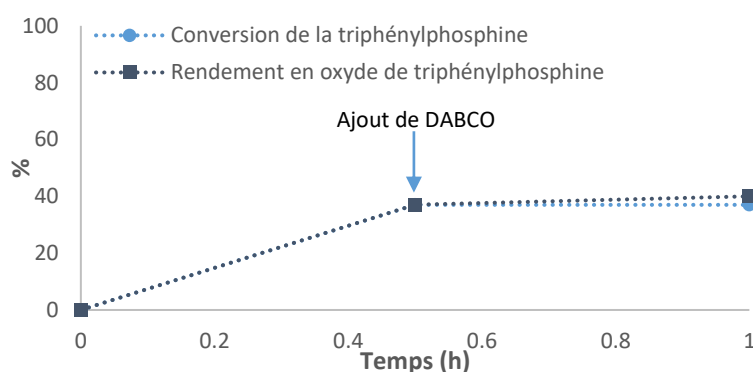


Figure 13 : Oxydation photocatalytique de PPh₃ sous atmosphère N₂O avec ajout de DABCO au cours de la réaction.

Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., i.e. rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t=1h, DABCO (0,2 équiv.) ajouté à t=30 min. Rendement et conversion déterminés par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène).

L'espèce radical anion N₂O^{•-} s'adsorbe ensuite réversiblement sur une espèce Ag⁺ pour former un complexe (Equation 3), comme déjà reporté dans la littérature avec un catalyseur Ag⁺/ZSM-5.³⁸ Si les NPs métalliques déposées sont en théorie exclusivement zérovalentes par photo-déposition, l'argent a tendance à s'oxyder facilement au contact de l'air. Il semble difficile de s'affranchir d'une oxydation partielle de ce métal comme déjà mentionné dans la littérature.^{15,32,39,40} Albiter *et al.* ont notamment décrit la préparation par photo-déposition de Ag/TiO₂, devenant rapidement violet dû à la formation

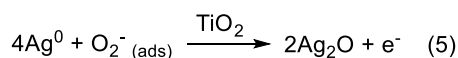
³⁷ M. Abidi, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2023, **435**, 114321.

³⁸ W.-S. Ju, M. Matsuoka et M. Anpo, *Int. J. Photoenergy*, 2003, **5**, 17–19.

³⁹ O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, R. A. Picca et N. Cioffi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **537**, 671–681.

⁴⁰ R. Priya, K. V. Baiju, S. Shukla, S. Biju, M. L. P. Reddy, K. Patil et K. G. K. Warriar, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6243–6255.

d'espèces oxydées.¹⁵ Dans notre cas, le catalyseur jaune-vert prend cette même couleur violette après filtration (effectuée à l'air) et séchage du catalyseur. Cette oxydation de l'argent (Equation 5) semble d'autant plus favorisée par la surface cristalline chargée du TiO₂.⁴⁰



L'argent est donc présent en mélange Ag⁰ et Ag⁺, qui n'a malheureusement pas pu être quantifié par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ou par Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), en raison de la quantité trop faible d'argent déposée. Pour vérifier l'influence de Ag⁺ sur l'activité catalytique, différentes investigations ont été menées (Tableau 11). Ainsi, l'oxydation de PPh₃ sous atmosphère N₂O par un catalyseur préparé sous atmosphère inerte afin d'empêcher la formation d'Ag⁺ a conduit à un faible rendement en oxyde de 17 % après 2 h d'irradiation (Entrée 2). De même, pour un matériau Ag/TiO₂ réduit sous H₂ pour augmenter le ratio Ag⁰/Ag⁺ (réduction de Ag⁺ à la surface du catalyseur), une diminution de l'activité catalytique avec 81 % de rendement en **1b** (Entrée 3) a été observée. De plus, le matériau contenant un mélange Ag⁰ et Ag⁺ a pu être indifféremment stocké à l'air ou sous atmosphère inerte, sans observer de modification de l'activité catalytique après plusieurs semaines. La présence des deux espèces Ag⁰ et Ag⁺ est essentielle, la première assurant la stabilisation du matériau,³² et la seconde augmentant spécifiquement l'activité photocatalytique¹⁵ via l'espèce radical N₂O^{•-}.³⁸

Tableau 11 : Influence de la présence d'Ag⁺ sur l'oxydation photocatalytique de PPh₃ sous atmosphère N₂O. ^a

Entrée	Préparation du catalyseur	Degré d'oxydation de l'argent	Rendement en OPPh ₃ ^b
1	-	Mélange Ag ⁰ et Ag ⁺	> 99 %
2	A l'abri de l'air ^c	Ag ⁰	17 %
3	Traitement H ₂ ^d	Mélange Ag ⁰ (majoritaire) et Ag ⁺ (minoritaire)	81 %

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t = 2 h. ^b Rendement déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c Evaporation de la solution aqueuse après photodéposition, au lieu d'une filtration à l'air. ^d Catalyseur traité à 150 °C sous flux H₂ pendant 1h30 avant réaction.

La dernière étape du mécanisme consiste au transfert de l'atome d'oxygène de l'espèce N₂O activée sur l'atome de phosphore via le site d'oxydation h⁺ (Equation 4), libérant ainsi l'oxyde de phosphine et le diazote N₂.

2.5 Sélectivité de N₂O vs. O₂

Comme mentionné dans le premier chapitre de cette thèse, le protoxyde d'azote est souvent considéré comme un oxydant plus sélectif que le dioxygène.^{41,42} Ces deux réactifs ont donc été comparés dans l'oxydation photocatalytique de PPh₃ (Tableau 12). La quantification de CO₂ a

⁴¹ G. J. Hutchings, M. S. Scurrell et J. R. Woodhouse, *Catal. Today*, 1989, **4**, 371–381.

⁴² A. M. Arinaga, M. C. Ziegelski et T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 10502–10515.

également été réalisée. Sous une atmosphère de N_2O , un rendement en oxyde **1b** de 100 % est obtenu en deux heures (Entrée 1) sans modification significative de sélectivité même pour des temps supérieurs (Entrée 2). La formation de CO_2 détectée s'expliquerait par la présence de dépôts charbonneux à la surface de TiO_2 .⁴³ Sous atmosphère de dioxygène (O_2), la sélectivité diminue dès 2 heures (Entrée 3) avec un rendement de 90 % pour une conversion totale. Les mêmes résultats sont obtenus sous O_2 avec le catalyseur TiO_2 P25 (Entrée 4) et s'expliquent par la formation d'espèces réactives telles que $O_2^{\cdot-}$ et 1O_2 , qui peuvent entraîner une suroxydation des composés organiques jusqu'à leur minéralisation en CO_2 et H_2O .⁴⁴ Après 15 h de réaction, une sélectivité de 71 % est obtenue (Entrée 5). Cette suroxydation du produit final plus importante sous atmosphère O_2 est corrélée à la formation de CO_2 .

Tableau 12 : Sélectivité de N_2O vs. O_2 dans l'oxydation photocatalytique de PPh_3 après conversion totale. ^a

Entrée	Atmosphère	Catalyseur	Temps	Rendement ^b	CO_2 formé ^c
1	N_2O	Ag/ TiO_2 (0,3 wt%)	2 h	> 99 %	$1,5 \cdot 10^{-6}$ mol
2	N_2O	Ag/ TiO_2 (0,3 wt%)	15 h	98 %	$1,2 \cdot 10^{-5}$ mol
3	O_2	Ag/ TiO_2 (0,3 wt%)	2 h	90 %	$2,1 \cdot 10^{-5}$ mol
4	O_2	TiO_2 P25	2 h	90 %	$3,8 \cdot 10^{-5}$ mol
5	O_2	TiO_2 P25	15 h	71 %	$6,0 \cdot 10^{-5}$ mol

^a Conditions de réaction : triphénylphosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/ TiO_2 (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μ mol Ag ; 0,01 équiv., i.e. rapport S/Ag = 100), N_2O ou O_2 en excès (1 bar, ballon relié au réacteur), CH_3CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Rendement en $OPPh_3$ déterminé par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c Quantification de la phase gaz par CPG-BID.

La figure 14 met en évidence cette différence observée entre les deux oxydants avec l'analyse de la phase gaz en fin de réaction. La proportion de dioxyde de carbone (CO_2) formée est beaucoup plus importante sous atmosphère d' O_2 avec la formation concomitante de monoxyde de carbone (CO), également issu de la suroxydation. Le protoxyde d'azote est donc un agent oxydant plus sélectif dans les conditions photocatalytiques décrites.

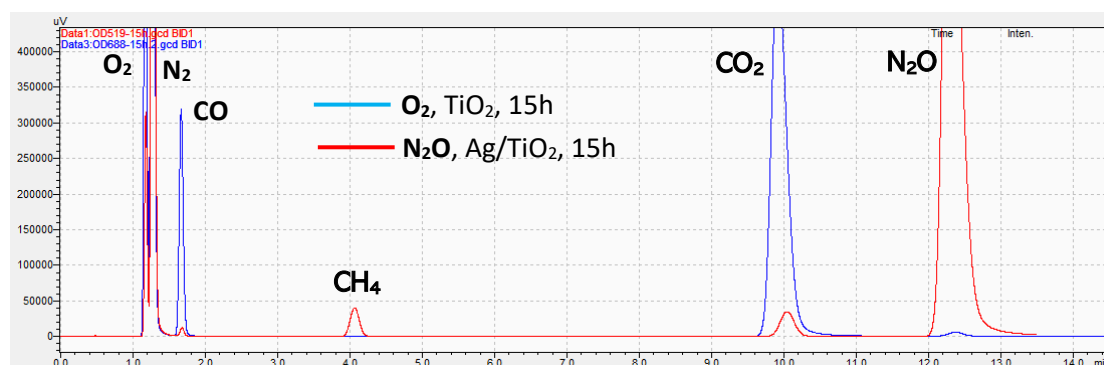


Figure 14 : Chromatogrammes des analyses de la phase gaz par CPG-BID à t_f , après 15 h d'oxydation photocatalytique de PPh_3 sous atmosphère N_2O (en rouge), et sous atmosphère O_2 (en bleu).

⁴³ A. Guntida, S. Wannakao, P. Prasertdam et J. Panpranot, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 5100–5112.

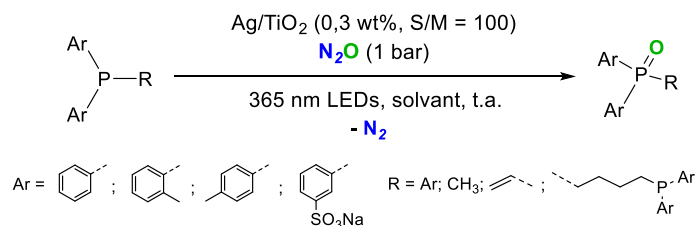
⁴⁴ L. Xiong et J. Tang, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003216.

2.6 Applications à la préparation d'autres oxydes de phosphine

La réaction photocatalytique sous N_2O a été étendue à d'autres phosphines dans les mêmes conditions d'activation mais en présence d'un solvant adapté à leur solubilité (Tableau 13). En effet, certaines phosphines comme la tri(*o*-tolyl)phosphine **5a** (Entrée 6) ou la tri(*p*-tolyl)phosphine **6a** (Entrée 8) présentent une solubilité insuffisante dans l'acétonitrile. Afin de mieux comparer les résultats, les diverses phosphines ont été entièrement solubilisées dans le toluène ou l'acétone, et comparé à l'oxydation de PPh_3 dans les mêmes conditions.

Les phosphines solubles dans l'acétonitrile ont montré d'excellents rendements et sélectivités. Cependant, une modification de l'environnement de l'atome de phosphore impactant la basicité et/ou l'encombrement peut nécessiter des temps de réactions plus longs (Entrées 2-3). De façon pertinente, la réaction est chimiosélective dans le cas de la diphénylvinylphosphine **4a** (Entrée 4) avec uniquement le transfert de l'atome d'oxygène sur le phosphore sans transformation de la double liaison, en accord avec la littérature sous atmosphère N_2O avec un complexe de cobalt.¹ Le composé **5a**, soluble dans le toluène, montre une cinétique plus lente (Entrées 6 vs. 5) dû à un encombrement stérique plus important avec 53 % de conversion en 15 h. La tri(*p*-tolyl)phosphine **6a** montre en revanche une activité proche de PPh_3 dans l'acétone (Entrées 7 et 8) avec un rendement de 54 % après 15 h d'irradiation. Des phosphines hydrophiles fonctionnalisées par des groupements polaires sulfonés ont également été évaluées dans l'eau. L'oxydation sous N_2O conduit à la formation des oxydes correspondants avec des sélectivités totales (Entrées 9-11). Comparée aux monophosphines (Entrées 9 et 10), la diphosphine **9a** (DPPB disulfonée) nécessite un temps d'irradiation plus long (15 h) en raison des deux atomes de phosphore à oxyder (Entrée 11).

Tableau 13 : Oxydation photocatalytique de différentes phosphines par N₂O.^a



Entrée	Substrat	Produit	Solvant	Temps	Conv. ^b	Rdt ^b (isolé)
1	1a	1b	MeCN	2h30	> 99 %	> 99 % (97 %)
2	2a	2b	MeCN	14 h	> 99 %	98 %
3	3a	3b	MeCN	4 h	> 99 %	> 99 % ^c
4	4a	4b	MeCN	4 h	52 % ^c	42 % ^c
5	1a	1b	Toluène	15 h	61 %	63 %
6	5a	5b	Toluène	15 h	53 %	52 %
7	1a	1b	Acétone	15 h	70 %	49 %
8	6a	6b	Acétone	15 h	60 %	54 %
9	7a	7b	H ₂ O	4 h	> 99 %	> 99 % ^d (72 %)
10	8a	8b	H ₂ O	4 h	> 99 %	> 99 % ^d (90 %)
11	9a	9b	H ₂ O	15 h	> 99 %	> 99 % ^d

^a Conditions de réaction : phosphine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% métal ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv., *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Rendement et conversion déterminés par CPG (étalon interne 1,2-dichlorobenzène). ^c Déterminé d'après l'aire relative du pic obtenue par CPG. ^d Déterminé par RMN.

3. Extension à d'autres composés hétéroatomiques : Dérivés azotés et soufrés

Différents composés azotés et soufrés potentiellement oxydables ont été utilisés comme substrat de départ dans les mêmes conditions que celles précédemment décrites (Figure 15). Ainsi, la formation de *N*-oxydes et de sulfoxydes/sulfones obtenus sous N₂O à partir d'amines tertiaires ou de sulfures a été évaluée.

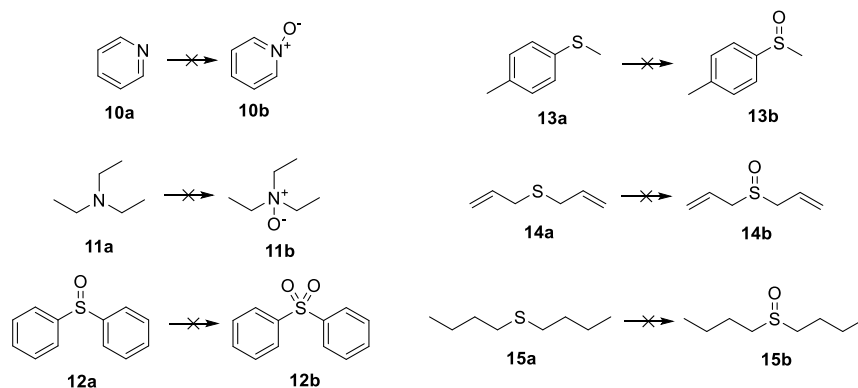


Figure 15 : Transfert d'oxygène infructueux de N₂O vers d'autres hétéroatomes.

Dans le cas des composés azotés, bien que le transfert d'oxygène de N₂O vers la pyridine (**10a**) ou la triéthylamine (**11a**) n'ait pas été observé, une consommation significative de N₂O a été mesurée en présence d'un excès de pyridine (réaction sans solvant), avec une conversion de 5 % après 15 h d'irradiation (Figure 16). Les 2,2-bipyridine (**16**) et 4,4-bipyridine (**17**) ont été identifiées avec des rendements relatifs de 3 et 2 % respectivement. Ce résultat est en accord avec les travaux de Nagieva *et al.*, décrivant l'oxydation de la pyridine en bipyridines (**16 et 17**) par N₂O à très haute température.⁴⁵ Etant donné les faibles rendements obtenus, cette étude n'a pas été poursuivie.

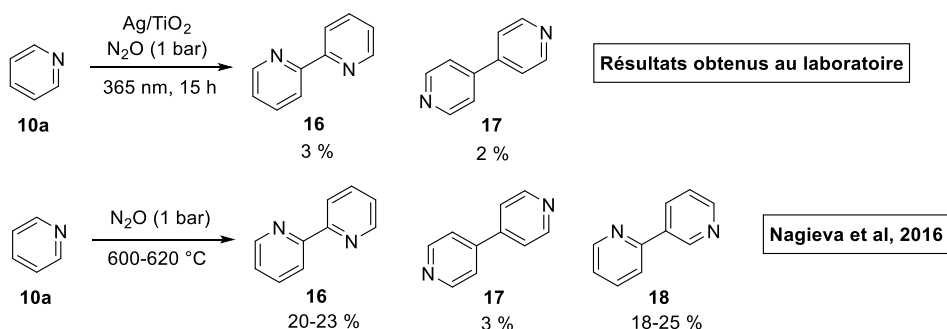


Figure 16 : Oxydation de la pyridine par N₂O.⁴⁵

De même, en l'absence de consommation de N₂O les composés soufrés n'ont pas montré d'activité. Aucun sulfoxyde et/ou sulfone n'a été détectée à partir des sulfures (**13a**, **14a**, **15a**) et sulfoxyde (**12a**) correspondants.

⁴⁵ I. Nagieva, N. Ali-zadeh et T. Nagiev, *J. Chem. Chem. Eng.*, 2016, **10**, 99–102.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'utilisation du protoxyde d'azote en tant qu'agent oxydant a été explorée *via* des phosphines utilisées comme molécules sondes pour valider le transfert de l'atome d'oxygène avec libération de N_2 . Le matériau Ag/TiO_2 préparé par photo-déposition avec une faible charge métallique de 0,3 wt% s'est montré très actif pour la réaction modèle de photooxydation de la triphénylphosphine. Dans les conditions optimisées, cette dernière est totalement convertie en son oxyde correspondant après 2 h d'irradiation UV. La quantification de la phase gazeuse a permis de proposer un mécanisme par transfert de l'atome d'oxygène du N_2O avec formation simultanée de diazote comme co-produit bénin. Par ailleurs, cet agent oxydant s'est avéré plus sélectif que le dioxygène en conditions comparables sans formation de produits de suroxydation. Enfin, la réaction a été généralisée avec succès à d'autres phosphines avec des rendements significatifs dans différents solvants.

L'approche décrite dans ce chapitre permet de conceptualiser l'activation du N_2O comme agent d'oxydation pour la synthèse organique par photocatalyse. Ces résultats prometteurs montrent le potentiel du système catalytique développé et une valorisation de N_2O comme donneur d'oxygène, transformant ce gaz à effet de serre puissant en agent d'oxydation propre. Les conditions douces employées (température ambiante, pression atmosphérique) ainsi que le catalyseur hétérogène Ag/TiO_2 utilisé (facile à préparer, métal abondant et non toxique) sont des critères favorables à une utilisation durable et éco-efficente du système mis au point.

Ce procédé catalytique performant validé dans cette première partie a été étendu à l'oxydation d'autres composés organiques d'intérêt.

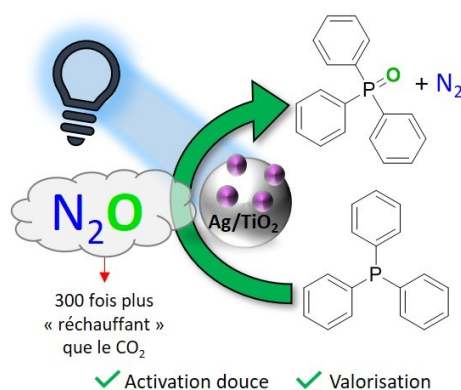


Figure 17 : Transfert de l'atome d'oxygène de N_2O vers la triphénylphosphine par Ag/TiO_2 .

Les principaux résultats présentés dans ce chapitre ont été valorisés par la publication : Photocatalytic Oxygen Transfer as an Innovative Route for N_2O Upgrading, Oriane Delaunay, Eya Zghab, Audrey Denicourt-Nowicki, Alain Roucoux, *ChemCatChem*, **2023**, 15, e202201517.

4. Partie expérimentale

4.1 General procedures

Materials

All the reagents were purchased from Acros Organics (Illkirch, France), Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France), Fisher Scientific (Illkirch, France), or TCI Europe N.V. (Paris, France). Silver salts (AgNO_3 , Ag_2O and Ag_2SO_4) were purchased from Acros Organics (Illkirch, France). The titanium dioxide, either anatase or rutile allotropic forms, were obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). The titanium dioxide aerioxide P25 was obtained from Fisher Scientific (Illkirch, France). Nitrous oxide 99.99% purity was purchased from Air Liquide (Paris, France). Oxygen (Alphagaz™, $\text{O}_2 \geq 99.995\%$) was purchased from Air Liquide (Paris, France). All these starting materials were used without further purification. Water was distilled twice before use by conventional method. Organic solvents were all HPLC grade.

All the glassware used was made of Pyrex®.

The LED lamps were purchased from HepatoChem (EvoluChem™ LED; wavelength: 365 nm; 18W). UV intensity, or surface power density, in mW/cm^2 at 365 nm was measured with a radiometer VLX-3W (Vilber) with a 365 nm sensor. The UVA lamp was a Philips high-pressure Hg lamp (reference PL-L 24W/10/4P; 350-400 nm with λ_{max} around 360 nm). The UVC lamp was obtained from Osram (Puritec®; 9W; $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm).

GC-FID analysis

Gas chromatography analyses were performed using a Shimadzu apparatus (GC-2014) with a FID detector, equipped with a Tr-5 column (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm). Parameters were as follows: isotherm temperature was maintained at 70 °C for 4.50 min, then increased to 340 °C with a ramp of 12 °C/min (maintained 4.5 min). Injector temperature, 340 °C; detector temperature, 340 °C; injection volume, 1 μL ; split flow, 1.82 mL/min; carrier gas (He), 41.3 mL/min. The final chromatogram was recorded and treated using ChromQuest software. Products identification was performed by comparison of their retention times with commercial products. Conversion and yield were determined by standard calibration with 1,2-dichlorobenzene as an internal standard. The calibration curve obtained from triphenylphosphine was also used for quantification of triphenylphosphine, triphenylphosphine oxide, diphenyl(*p*-tolyl)phosphine, diphenyl(*p*-tolyl)phosphine oxide, tri(*o*-tolyl)phosphine, tri(*o*-tolyl)phosphine oxide, tri(*p*-tolyl)phosphine and tri(*p*-tolyl)phosphine oxide.

Experimental determination of nitrous oxide solubility in acetonitrile

Solubility of nitrous oxide in acetonitrile was obtained with the following procedure: A 10 mL Schlenk tube closed by a septum was filled with nitrous oxide (three vacuum-nitrous oxide cycles) while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. Gas phase samples were collected with a 100 μL (*i.e.* 1% of the total volume of the vessel) Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed twice by GC-BID for quantification of N_2O . The syringe was left open and purged three times with air between each sampling. 3 mL of acetonitrile, that have been previously degassed (three freeze-pump-thaw cycling) and stored under argon atmosphere, were added with a syringe. After 2h of stirring, gas phase samples were collected and analyzed by GC-BID for N_2O quantification. N_2O loss was determined with the following equation: $\text{N}_2\text{O loss (mol)} = n_{\text{N}_2\text{O t0}} - n_{\text{N}_2\text{O tf}}$. With $n_{\text{N}_2\text{O t0}}$ = quantity of nitrous oxide (mol) before addition of acetonitrile, $n_{\text{N}_2\text{O tf}}$ = quantity of nitrous oxide (mol) in the gas phase after 2h of stirring with 3 mL of degassed acetonitrile. This entire procedure was repeated three times, and the solubility of nitrous oxide in acetonitrile was determined knowing that the quantity of N_2O loss should be equal to the quantity of N_2O dissolved in acetonitrile. Mean solubility found: 2.5×10^{-2} mol/L.

TOF values

Turn over frequencies were calculated according to the following equation (n_i : initial triphenylphosphine molar quantity; n_f : final triphenylphosphine molar quantity, MS: metal on surface, t: time in hour):

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{n_i - n_f}{\text{MS} \times t}$$

Calculation of MS is detailed in the experimental section at the end of the manuscript.

4.2 Preparation of catalysts

Preparation of Ag/TiO₂ by photodeposition

In a round bottom flask, an adequate amount of TiO₂ (250 mg - 8 g) was added to 80 mL of an aqueous solution of the silver precursor AgNO₃, Ag₂O or Ag₂SO₄ ($2 \times 10^{-5} - 1 \times 10^{-4}$ mol) under stirring, the quantities of each compound depending on the Ag amount (between 0.05 and 5 wt% of silver). The pH was adjusted to approximately 6.3 by addition of a few drops of a potassium hydroxide solution (0.1 mol.L^{-1}). After 15 min under stirring, 4 mL of methanol were added and the suspension was irradiated by a UVA lamp (Philips) for 4 hours, under continuous argon bubbling flow and vigorous stirring. The solid product was recovered by filtration of the suspension, washed several times with re-distilled water under air atmosphere, and dried under vacuum at 100 °C for 1 h30. The obtained purplish photocatalyst was grinded manually, and stored in air and away from the light.

The same procedure was used for the deposition of others metals on TiO₂, with Co(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·H₂O, IrCl₃, PdCl₂, or HAuCl₄·3H₂O as metal precursors.

For the deposition of silver on other semiconductors, the same procedure was used with the adequate amount of ZnS, ZnO, Fe₂O₃ or g-C₃N₄.

For a picture of the photodeposition set-up, see the experimental part in chapter 3, p.114.

Preparation of Ag/SiO₂ (0,32 wt%) by wet impregnation

In a round bottom flask, 500 mg of SiO₂ (mesoporous silica, 1 μm size, purchased from Sigma-Aldrich) was added to 20 mL of an aqueous solution of AgNO₃ at $4.71 \times 10^{-4} \text{ M}$ (9.42×10^{-6} mol, 1 equiv.) and NaBH₄ at $1.42 \times 10^{-5} \text{ M}$ (2.83×10^{-5} mol, 3 equiv.) under stirring. The suspension was bubbled under argon flow and vigorous stirring for 3 h. The yellowish solid product was recovered by filtration of the suspension under air atmosphere, washed several times with re-distilled water, and dried under vacuum at 100 °C for 1h30. The obtained white powder was grinded manually, and stored in argon and away from the light. Isolated mass: 300 mg.

Preparation of Ag/TiO₂ (0,32 wt%) by wet impregnation

To a 20 mL aqueous solution of AgNO₃ (4.71×10^{-5} mol, 1 equiv.) was added 30 mL of a freshly prepared NaBH₄ (1.41×10^{-4} mol, 3 equiv.) and *N,N*-dimethyl-*N*-cetyl-*N*-(2-hydroxyethyl) ammonium chloride salt (surfactant HEA16Cl, 9.42×10^{-5} mol, 2 equiv.) in aqueous solution. The suspension was kept under stirring for 15 h. 1.5 g of TiO₂ P25 were stirred in 10 mL of water for 2 h, before addition of the silver suspension. The final suspension was stirred for 4 h. The solid product was recovered by filtration of the suspension, washed several times with re-distilled water under air atmosphere, and dried under vacuum at 100 °C for 1h30. The obtained pinkish powder was grinded manually, and stored in air and away from the light. Isolated mass: 1.28 g.

Preparation of Ag/TiO₂ (0,32 wt%) by impregnation-reduction

This procedure was adapted from a synthesis of Ru/TiO₂ from the literature.⁴⁶ The Ag⁰/TiO₂ catalyst was prepared by impregnation method dissolving AgNO₃ (5.56 x 10⁻⁵ mol, 1 equiv., 3 mg Ag⁺, 0.30% Ag wt.) in 10 mL of ultra-pure water containing 2 g of TiO₂ (aeroxide P25). The resulting slurry was agitated by a magnetic stirrer for 24 h. Ag⁺ ions were reduced by addition of 10 mL of freshly prepared NaBH₄ solution at 27.8 mM (2.78 x 10⁻⁴ mol, 5 equiv.). After the reduction process the solid powder was separated by centrifugation at 6000 rpm for 10 min. The active catalyst of greyish color, Ag⁰/TiO₂, was washed with water more than 10 times and dried under vacuum for 36 h at room temperature. The solid, which turned purple after drying, was grinded manually in a mortar (in air), and stored in an argon gas atmosphere until reused. Mass: 1.82 g.

Synthesis of g-C₃N₄

Graphitic carbon nitride was prepared according to a known procedure.⁴⁷ Dicyandiamide (5 g) was heated at 550 °C for 4 h in static air with a ramp rate of 2.5 °C/min; and allowed to cool naturally at room temperature. The resultant yellow agglomerates were milled into powder in a mortar. Isolated mass: 2.82 g.

4.3 Photocatalytic tests

General procedure

Photocatalytic experiments were performed at room temperature under nitrous oxide atmosphere (1 bar). A 10 mL Schlenk tube, closed by a septum and containing the right amount of photocatalyst, is filled with nitrous oxide (three vacuum-nitrous oxide cycles) while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. 3 mL solution of the substrate (triphenylphosphine or derivatives) in the adequate solvent, that has been previously bubbled and stored under nitrous oxide atmosphere, was added with a syringe. After stirring for 30 to 60 min in the dark to reach adsorption equilibrium conditions, the reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 150 mW/cm². Due to the light irradiation, the temperature of the media reached 38 °C after 15 min and remained stable afterwards. Before and after the reaction, gas phase samples were collected with a 100 µL (*i.e.* 1 % of the total volume of the vessel) Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed by GC-BID for quantification. The syringe was left open and purged three times with air between each sampling. After the reaction, the reactor was opened to air and the solution was filtered through a 0.20 µm syringe filter to remove the catalyst. The solution was then analyzed by GC-FID for quantification with 1,2-dichlorobenzene as internal standard, and/or by NMR (spectra acquired on 400 MHz Bruker instruments at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes). Yield and conversion were obtained according to the following equations (n_i : initial substrate molar quantity; n_f : final substrate molar quantity; n_p : product molar quantity).

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{n_p}{n_i} \times 100$$

⁴⁶ A. Hammoodi Yousif Al-Areedhee, S. Karaboğa, İ. A. Morkan et S. Özkar, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2024, **51**, 1097–1108.

⁴⁷ P. Niu, L. Zhang, G. Liu et H.-M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4763–4770.



Figure S18: Photocatalytic set-up for phosphines oxidation under nitrous oxide atmosphere.

Photocatalytic oxidation of triphenylphosphine by N₂O with preparation of the catalyst *in situ* without exposition to air

In a 40 mL Schlenk tube closed with a septum, 500 mg of TiO₂ P25 were dispersed in a 10 mL AgNO₃ aqueous solution (1.8 mM, 1.77 × 10⁻⁵ mol), and the pH was adjusted to approximately 6.3 by addition of a few drops of a potassium hydroxide solution (0.1 mol.L⁻¹). After 10 min under stirring, 1 mL of methanol were added and the suspension was irradiated by a UVA lamp (Philips) for 4 hours, under continuous argon bubbling flow and vigorous stirring. After 20 h of decantation of the greyish solid, the supernatant was removed with a syringe and the Ag/TiO₂ (0.3 wt%) catalyst was dried under vacuum at room temperature for 3 h, and at 100 °C for 1 h30. Then the photocatalytic oxidation of triphenylphosphine in acetonitrile (15 mL solution, 80 mM, 1.2 × 10⁻³ mol), was performed under N₂O atmosphere according to the procedure described earlier.

Photocatalytic oxidation of pyridine into bipyridines under N₂O atmosphere

Photocatalytic oxidative coupling of pyridine into bipyridines was performed according to the procedure described earlier for triphenylphosphine, with 100 mg of Ag/TiO₂ (0.3 wt%) and 1 mL of pyridine (neat). A N₂O balloon was connected to the Schlenk to ensure an excess of this reagent, and the reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm for 15 h. Conversion and yield were determined by GC-FID analyses in ethyl acetate with 1,2-dichlorobenzene as internal standard.

4.4 UV analyses of some catalysts

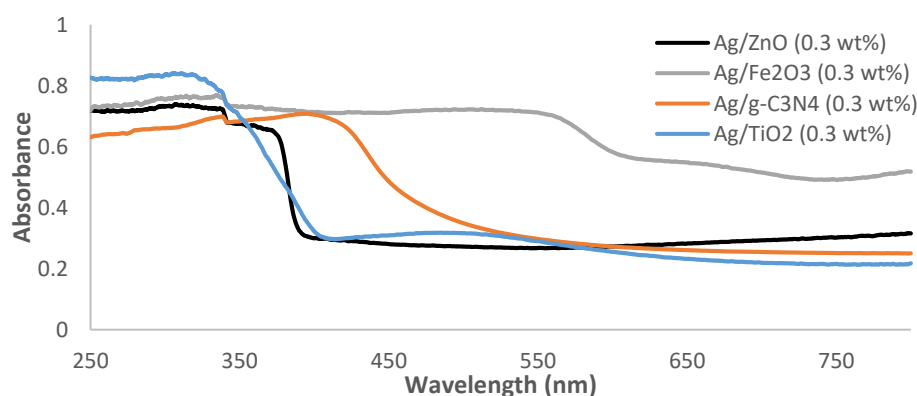


Figure S19: UV-visible spectra of synthesized Ag/TiO₂ (blue), Ag/ZnO (black), Ag/Fe₂O₃ (grey) and Ag/g-C₃N₄ (orange) (0.3 wt%).

Determination of the bandgap

Band gap energies were determined by means of the Kubelka–Munk (K/M) transformation directly calculated by the software used (JASCO Spectra Manager) from the UV-vis absorbance spectra, by the Tauc plot method (K/M versus photon energy in eV). The bandgap energy corresponds to the intercept of the tangent.

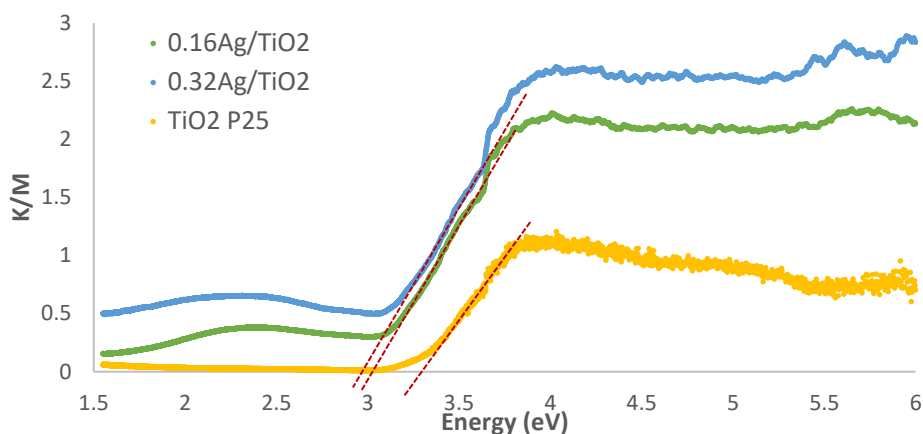
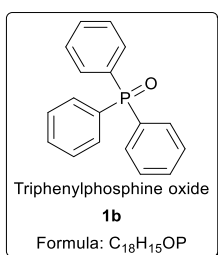


Figure S20: Kubelka–Munk (K/M) model, obtained from the UV-visible spectra, versus photon energy (eV) of titanium dioxide P25 (yellow line), synthesized Ag/TiO₂ (0.16 wt%; green line) and Ag/TiO₂ (0.32 wt%; blue line). Red dotted lines: tangent of the Tauc plot.

4.5 NMR data of synthesized phosphine oxides and precursors



97 % isolated yield, yellowish solid.

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN): δ 7.67-7.59 (9 H, m, ar), 7.54-7.49 (6 H, m, ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 132.29; 132.30; 132.21; 132.06.

³¹P NMR (162 MHz, CD₃CN): δ 26.03.

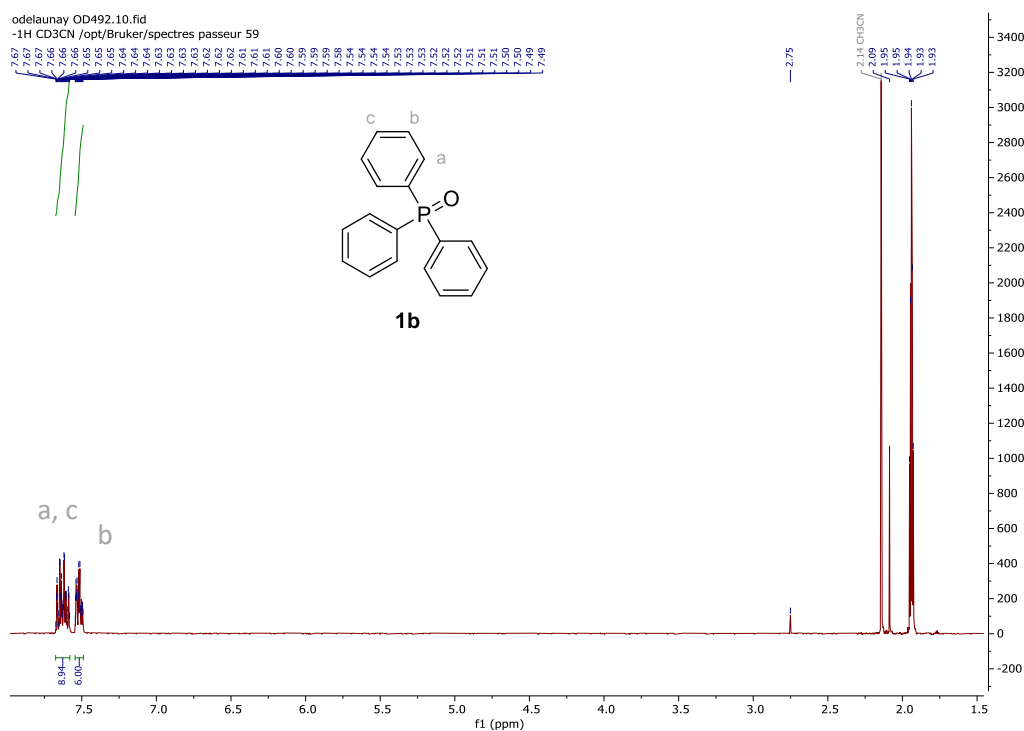


Figure S21: ¹H NMR spectrum of triphenylphosphine oxide (400 MHz, CD₃CN).

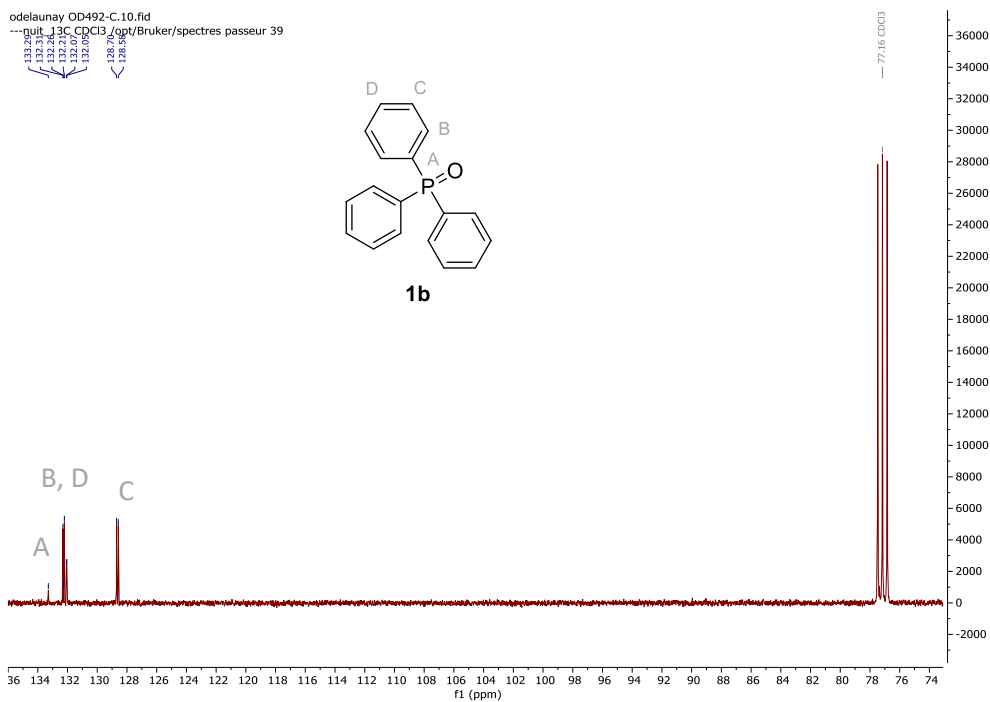
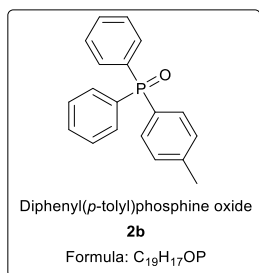


Figure S22: ^{13}C NMR spectrum of triphenylphosphine oxide (100 MHz, CDCl_3).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 7.69-7.64 (4 H, m, ar), 7.58-7.51 (4 H, m, ar), 7.47-7.42 (4 H, m, ar), 7.28-7.25 (2 H, m, ar), 2.40 (3 H, s, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 142.60; 133.51; 132.48; 132.32; 132.26; 132.22; 132.16; 132.95; 129.45; 129.33; 128.64; 128.52; 21.75.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 28.78.

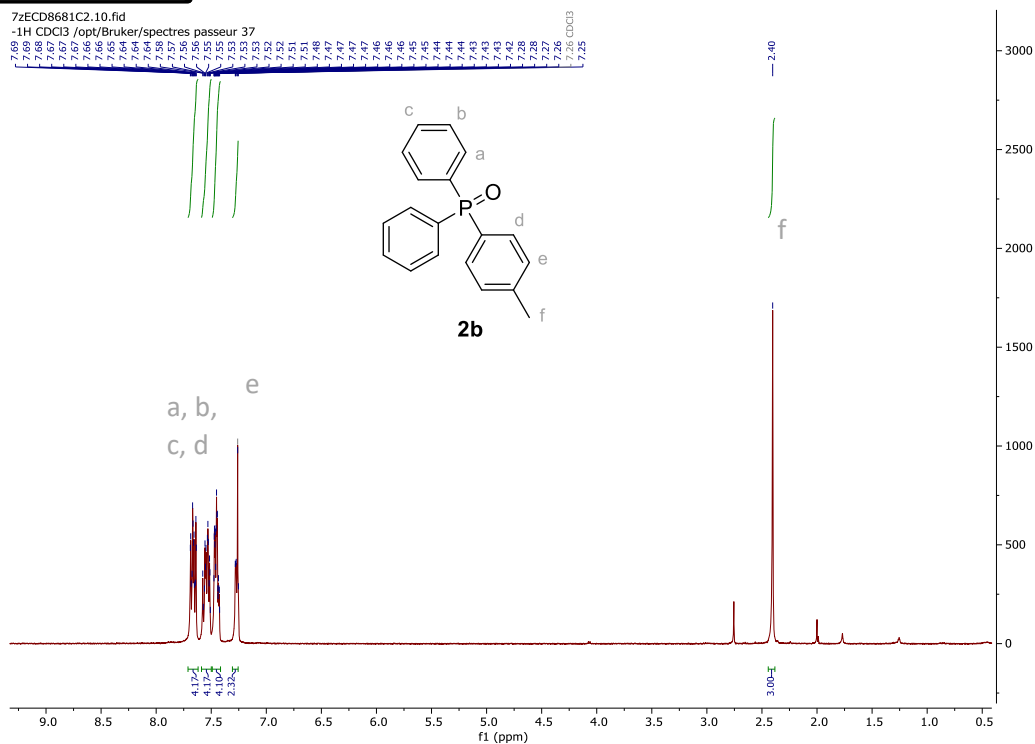


Figure S23: ^1H NMR spectrum of diphenyl(*p*-tolyl)phosphine oxide (400 MHz, CDCl_3).

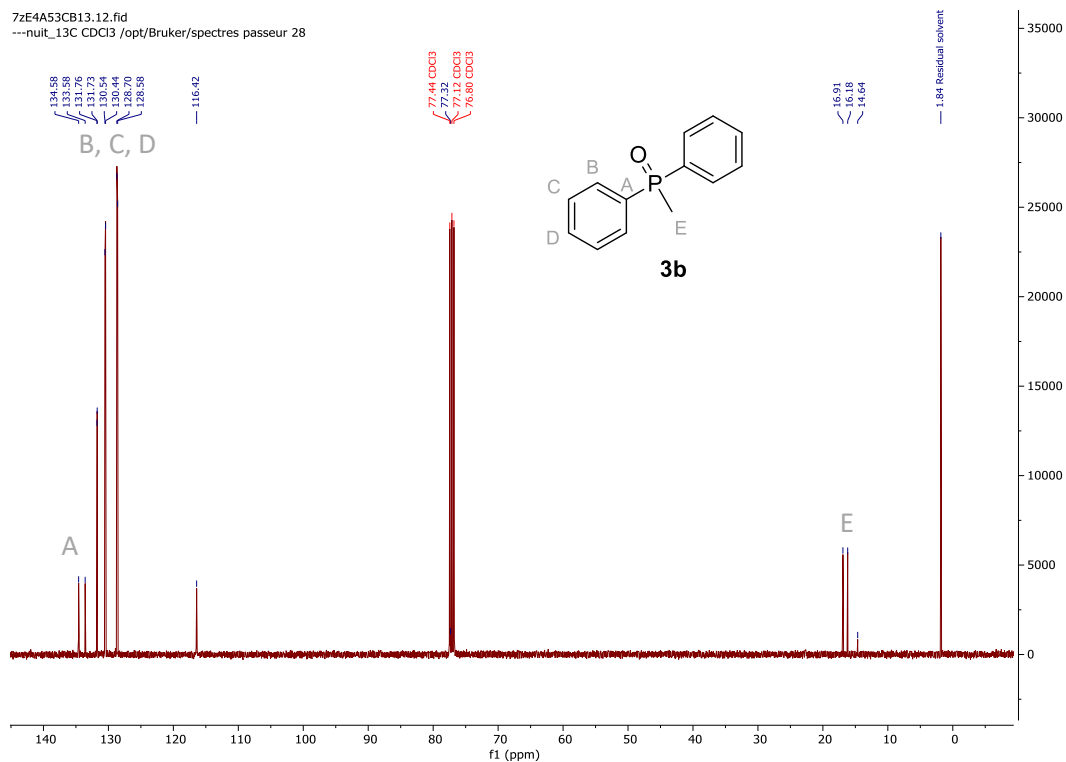
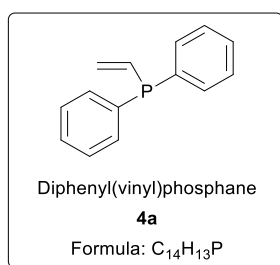


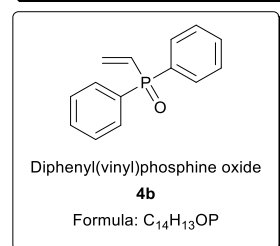
Figure S26: ¹³C NMR spectrum of methylphenylphosphine oxide (100 MHz, CDCl₃).



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.73-7.68 (2 H, m, ar), 7.54-7.29 (8 H, m, ar), 6.75-6.61 (1 H, m), 6.00-5.88 (1 H, dd), 5.67-5.60 (1 H, dd).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 134.94; 132.94; 132.08; 131.57; 131.48; 130.79; 120.80; 128.69.

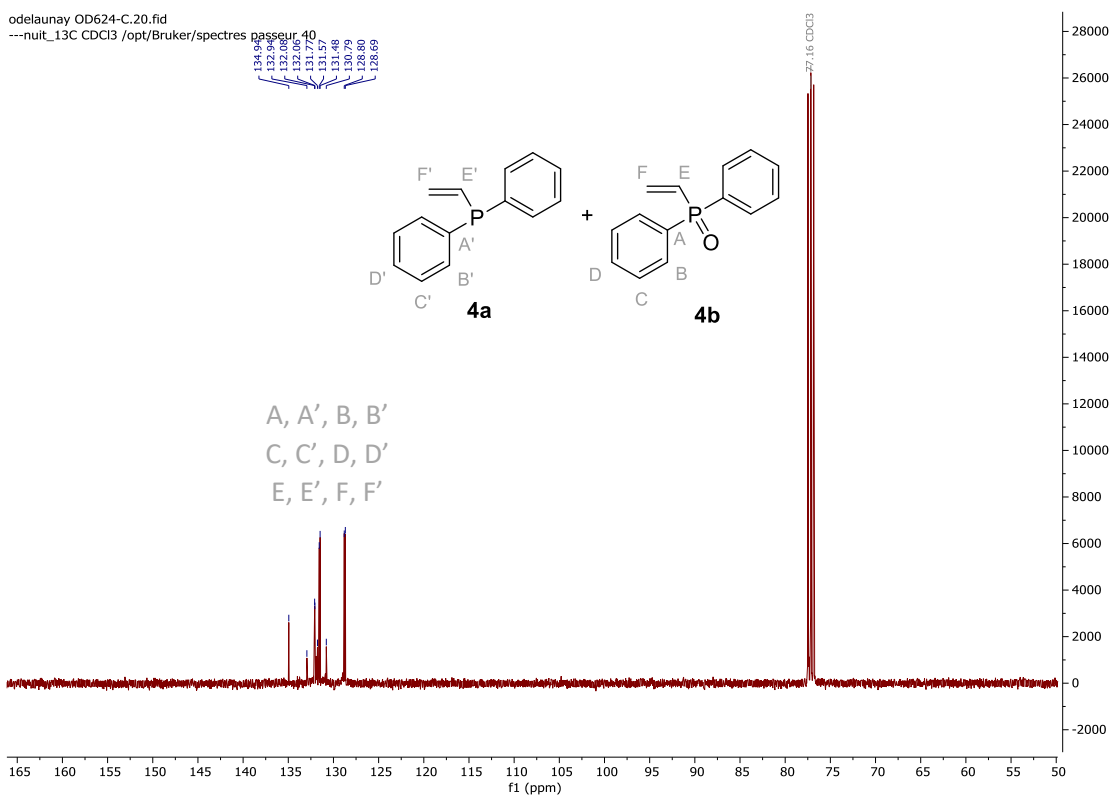
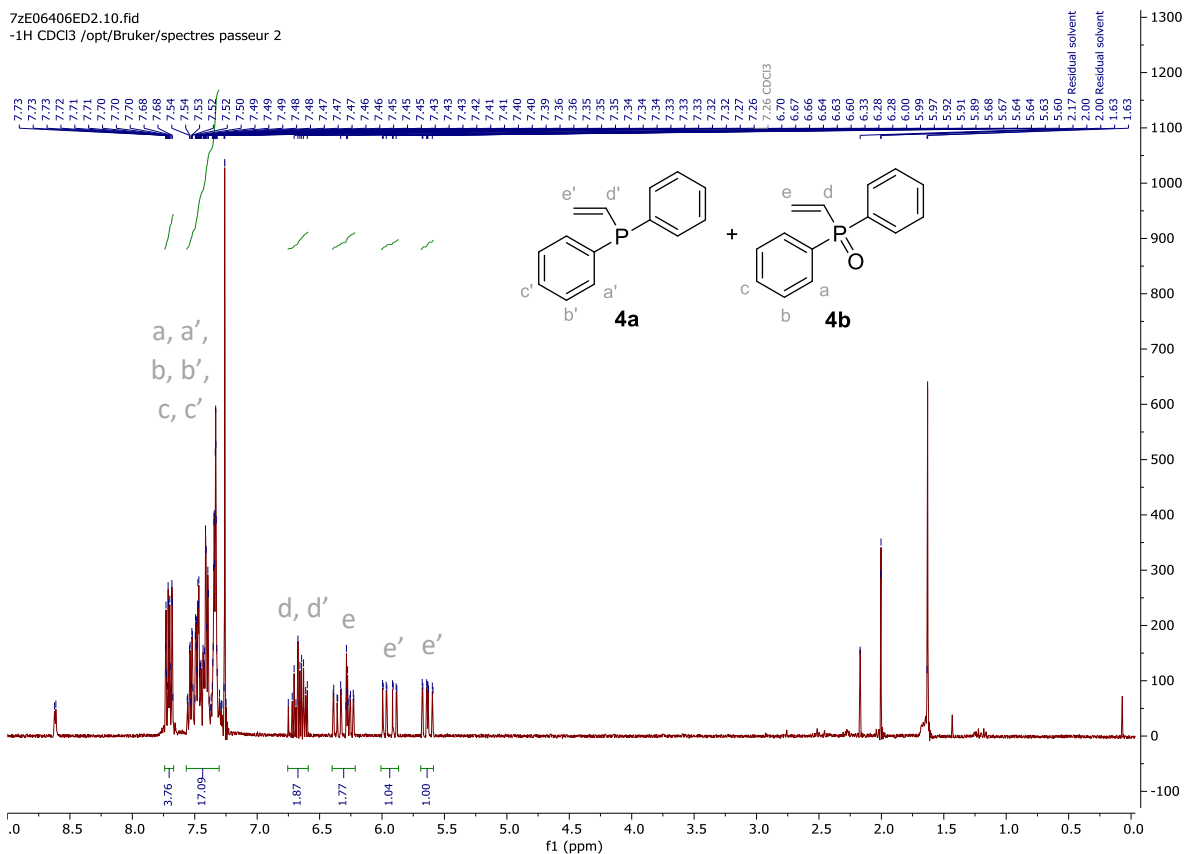
³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ -10.81.

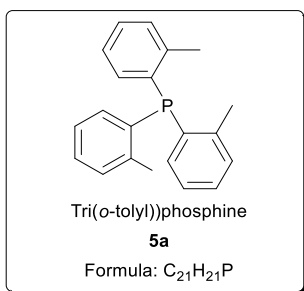


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.73-7.68 (2 H, m, ar), 7.54-7.29 (8 H, m, ar), 6.75-6.61 (1 H, m), 6.39-6.23 (2 H, m).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 134.94; 132.94; 132.08; 131.57; 131.48; 130.79; 120.80; 128.69.

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 23.85.

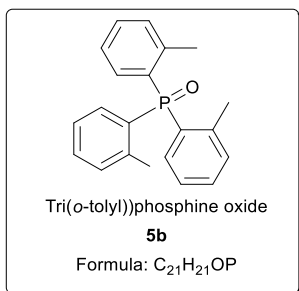




¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.44-7.06 (9 H, m, ar), 6.75-6.72 (3 H, qd, CH), 2.40 (9 H, s, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 143.00; 143.73; 134.68; 134.57; 133.21; 131.95; 131.92; 130.22; 130.18; 128.59; 128.47; 126.29; 126.05; 21.43; 21.21.

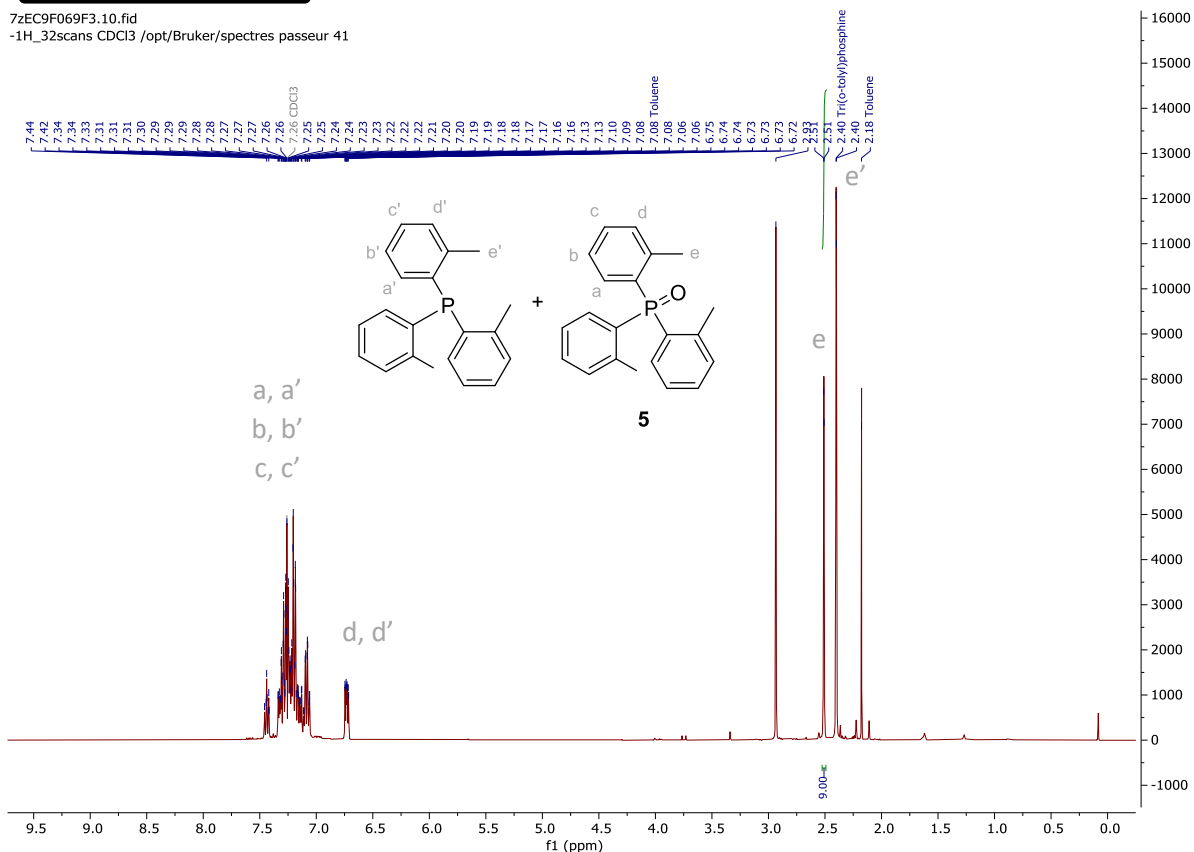
³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ -29.60.



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.44-7.06 (9 H, m, ar), 6.75-6.72 (3 H, qd, CH), 2.51 (9 H, s, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 141.93; 143.65; 142.74; 134.68; 134.57; 133.10; 132.98; 132.19; 132.09; 130.39; 128.8; 125.66; 125.54; 22.14; 22.10.

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 37.07.



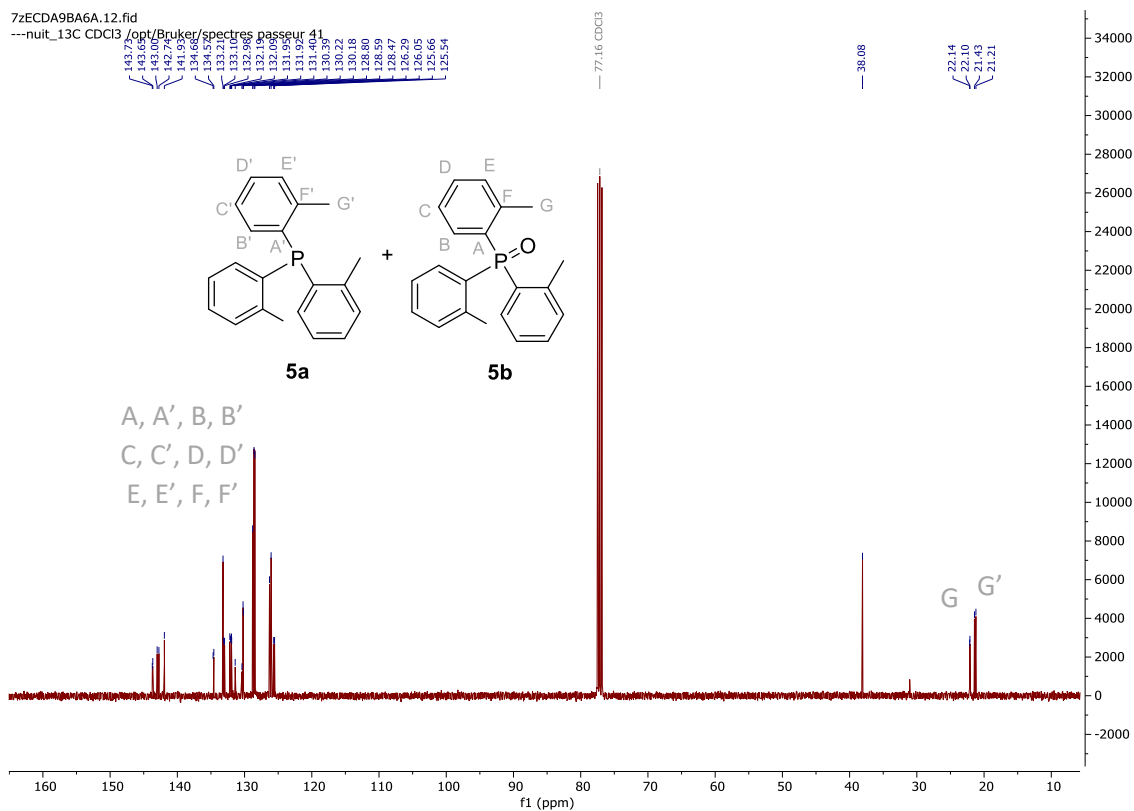
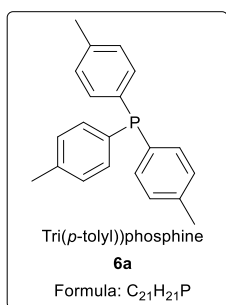


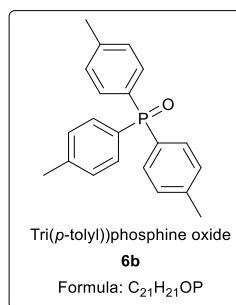
Figure S30: ^{13}C NMR spectrum of tri(o-tolyl)phosphine and the corresponding oxide (100 MHz, CDCl_3).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):
 δ 7.28-7.14 (12 H, m, ar), 2.40 (9 H, s, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):
 δ 132.19; 129.35; 129.18; 21.59.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3):
 δ -19.91.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3):
 δ 7.56-7.46 (12 H, m, ar), 2.36 (9 H, s, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3):
 δ 132.29; 129.23; 128.37; 21.73.

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3):
 δ 29.15.

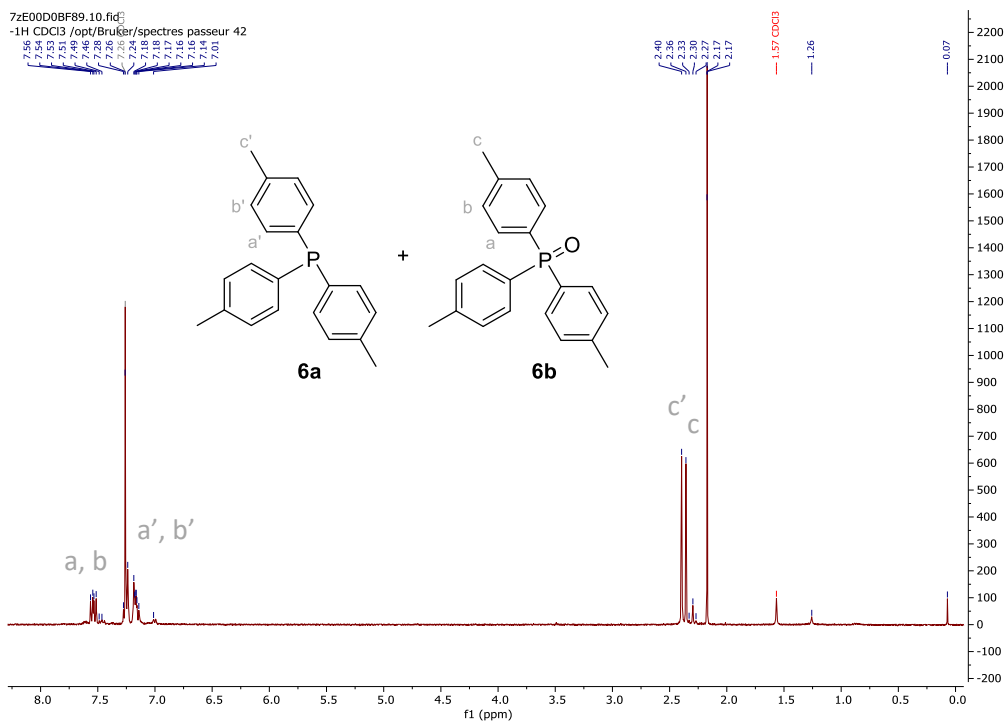


Figure S31: ¹H NMR spectrum of tri(p-tolyl)phosphine and the corresponding oxide (400 MHz, CDCl₃).

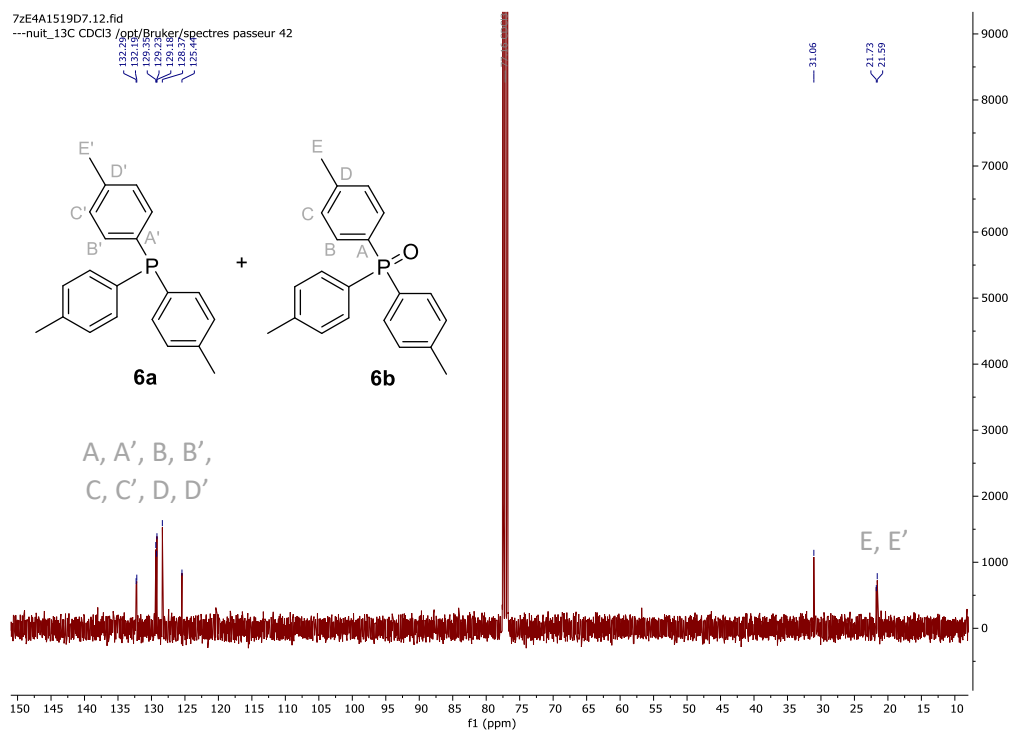
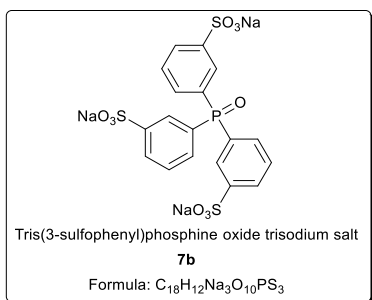


Figure S32: ¹³C NMR spectrum of tri(p-tolyl)phosphine and the corresponding oxide (100 MHz, CDCl₃).

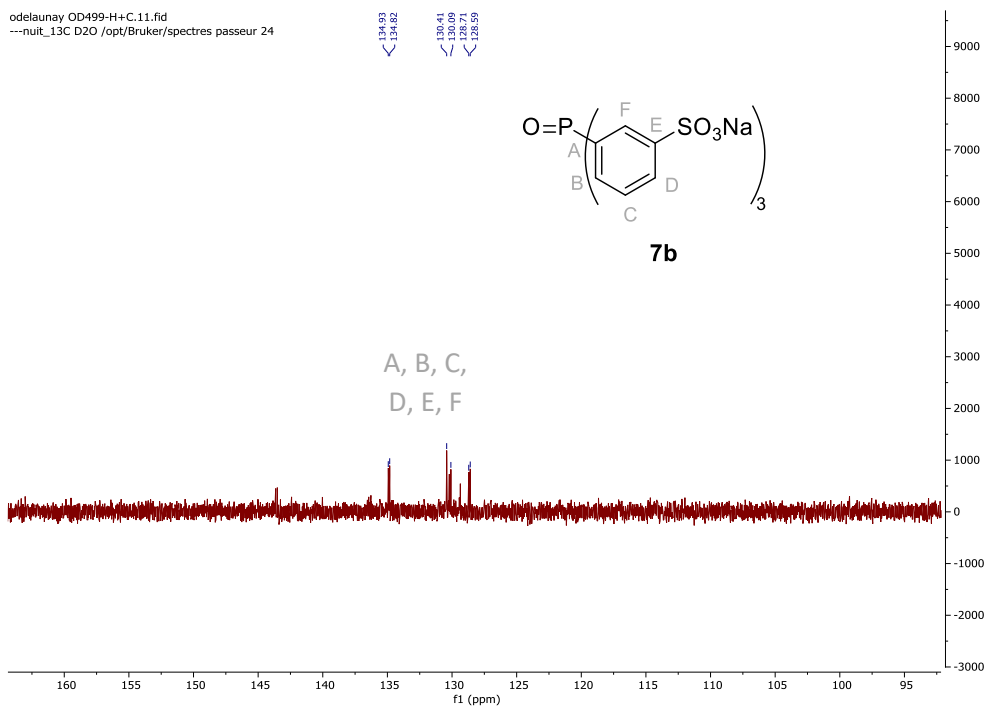
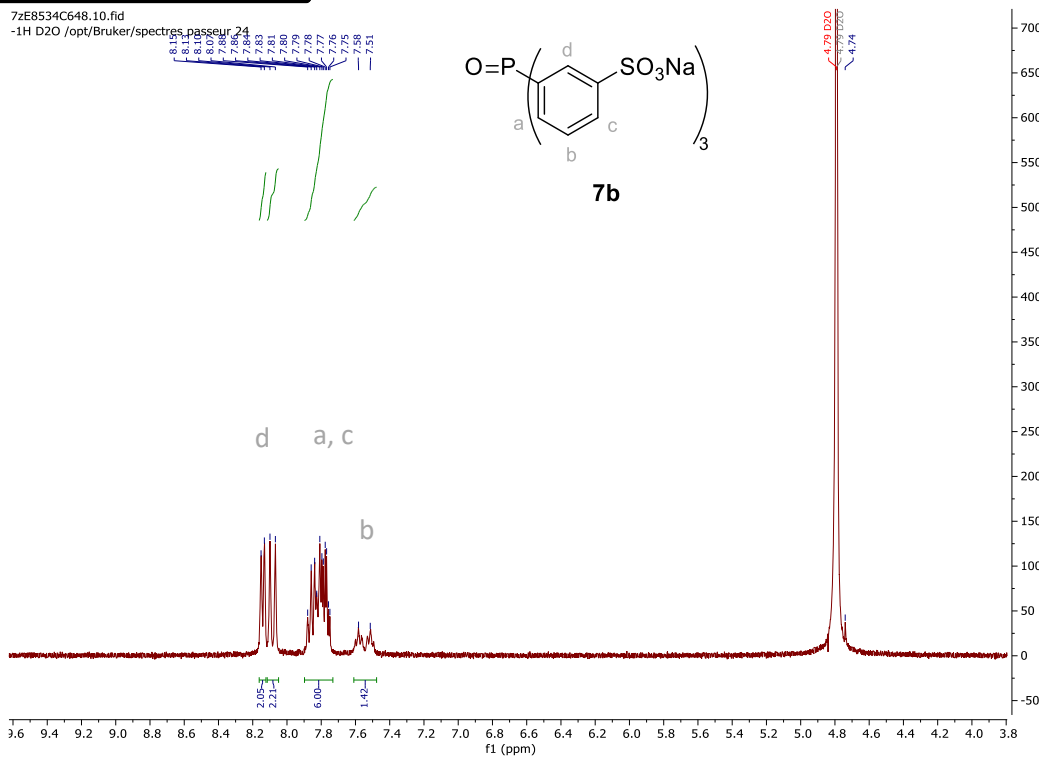


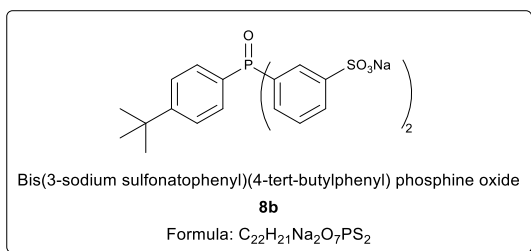
72% isolated yield, white solid

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 8.15-8.13 (2 H, d, ar), 8.10-8.07 (2 H, d, ar), 7.88-7.75 (6 H, m, ar), 7.58-7.51 (2 H, td, ar).

¹³C NMR (100 MHz, D₂O): δ 134.93; 134.82; 130.41; 130.09; 128.71; 128.59.

³¹P NMR (162 MHz, D₂O): δ 34.52.





90 % isolated yield, white solid.

¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 8.11-8.09 (2 H, m, ar), 8.05-8.01 (2 H, m, ar), 7.78-7.66 (6 H, m, ar), 7.61-7.55 (2 H, m, ar), 1.32 (9 H, s, CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, D₂O): δ 143.47, 143.34, 134.76, 134.65, 132.01, 131.90, 131.16, 130.12, 130.04, 129.91, 128.60, 128.49, 126.47, 126.34, 34.57, 30.14.

³¹P NMR (162 MHz, D₂O): δ 35.32.

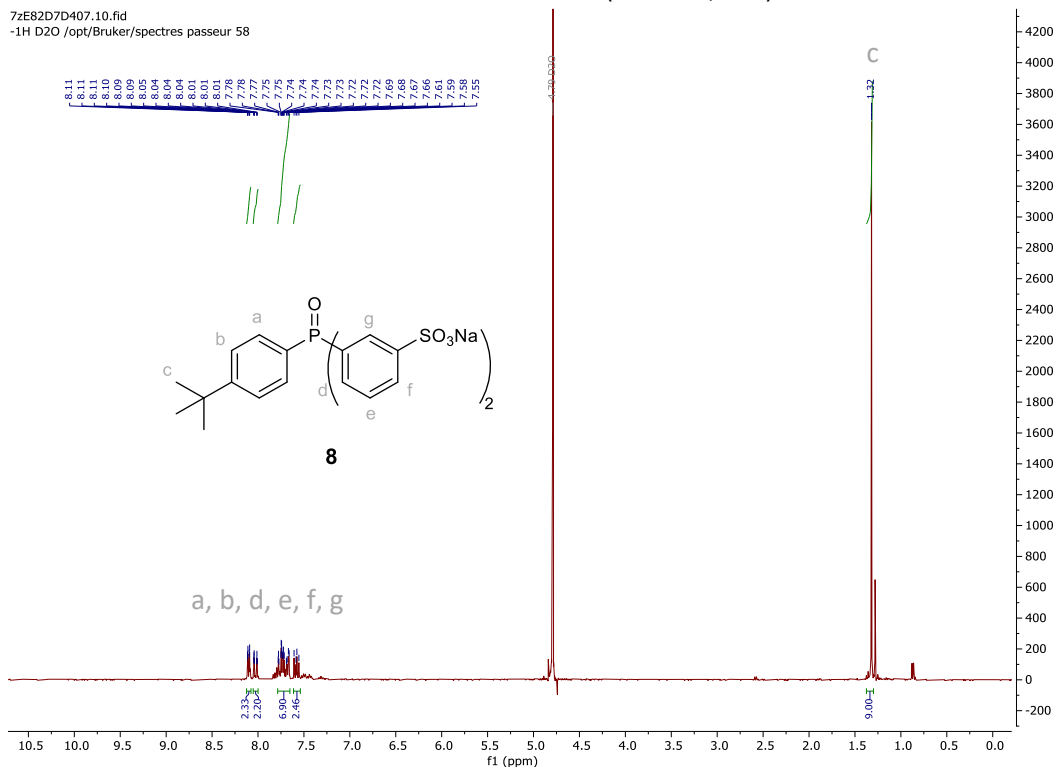


Figure S35: ¹H NMR spectrum of tBuTPPDS oxide (400 MHz, D₂O).

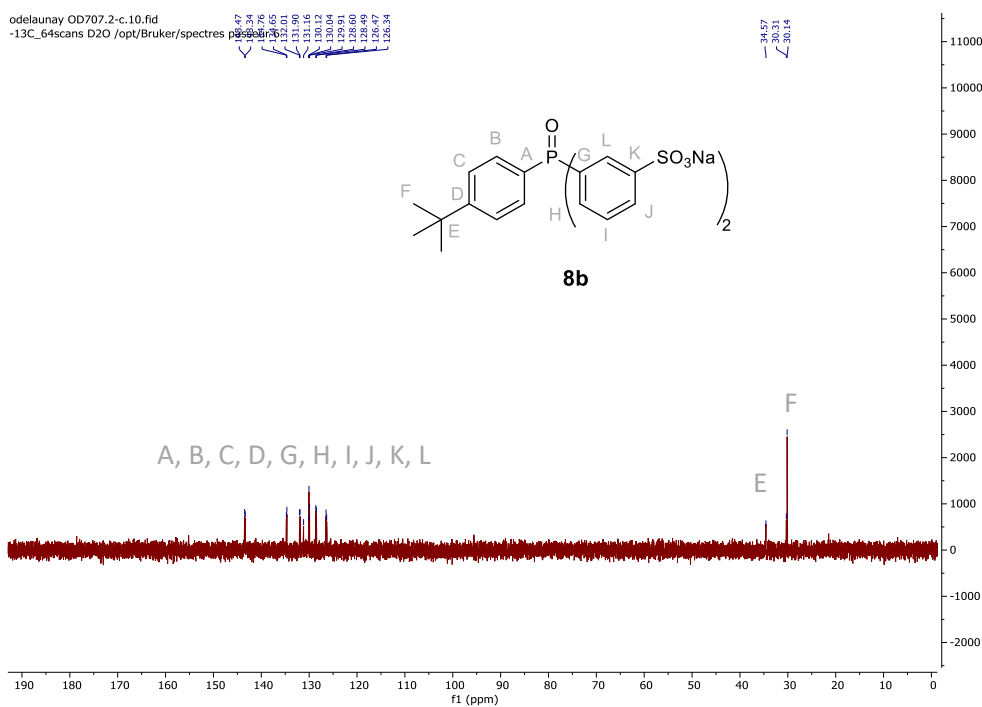
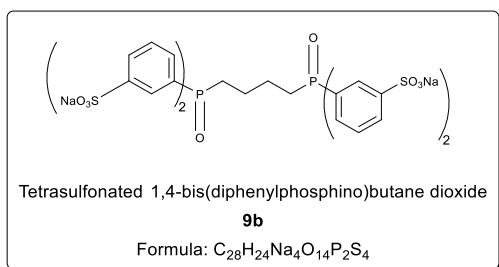


Figure S36: ¹³C NMR spectrum of tBuTPPDS oxide (100 MHz, D₂O).



¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ 8.14-8.05 (8 H, m, ar), 7.86-7.81 (4 H, m, ar), 7.73-7.69 (4 H, m, ar), 2.64-2.58 (4 H, m, CH₂), 1.69 (4 H, t, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, D₂O): δ 143.48, 143.36, 133.52, 133.42, 131.42, 130.43, 130.15, 130.03, 129.84, 129.82, 127.51, 127.40, 27.47, 26.75, 21.96, 21.81.

³¹P NMR (162 MHz, D₂O): δ 40.77.

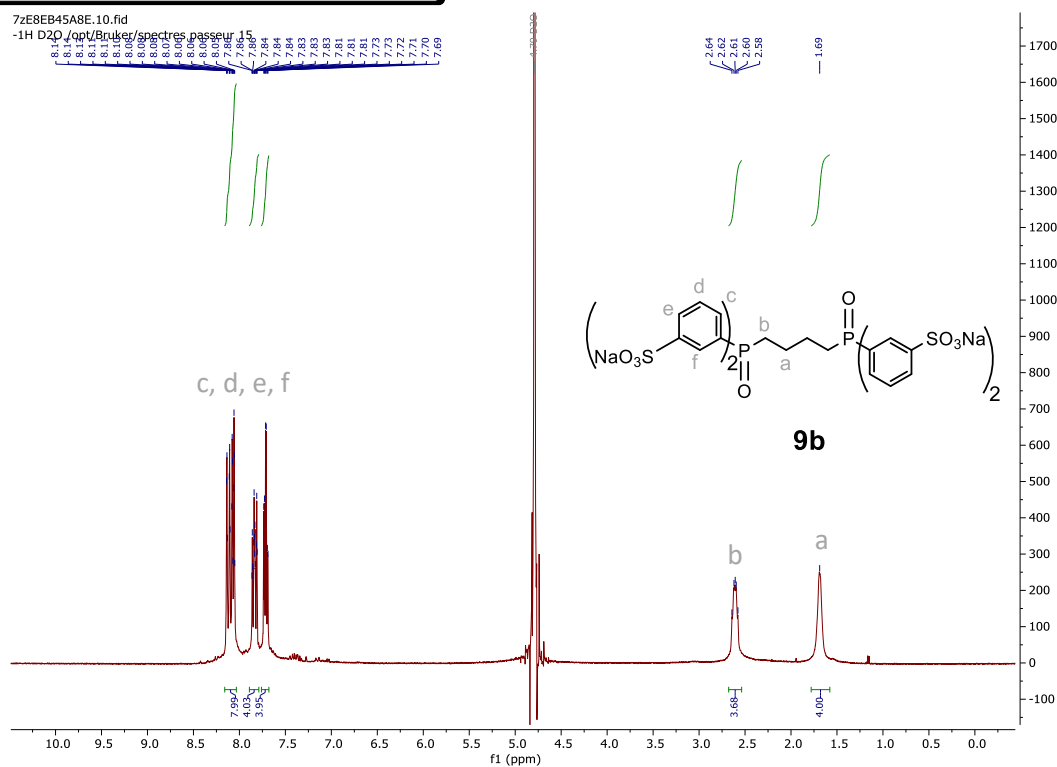


Figure S37: ¹H NMR spectrum of DPPB-TS oxide (400 MHz, D₂O).

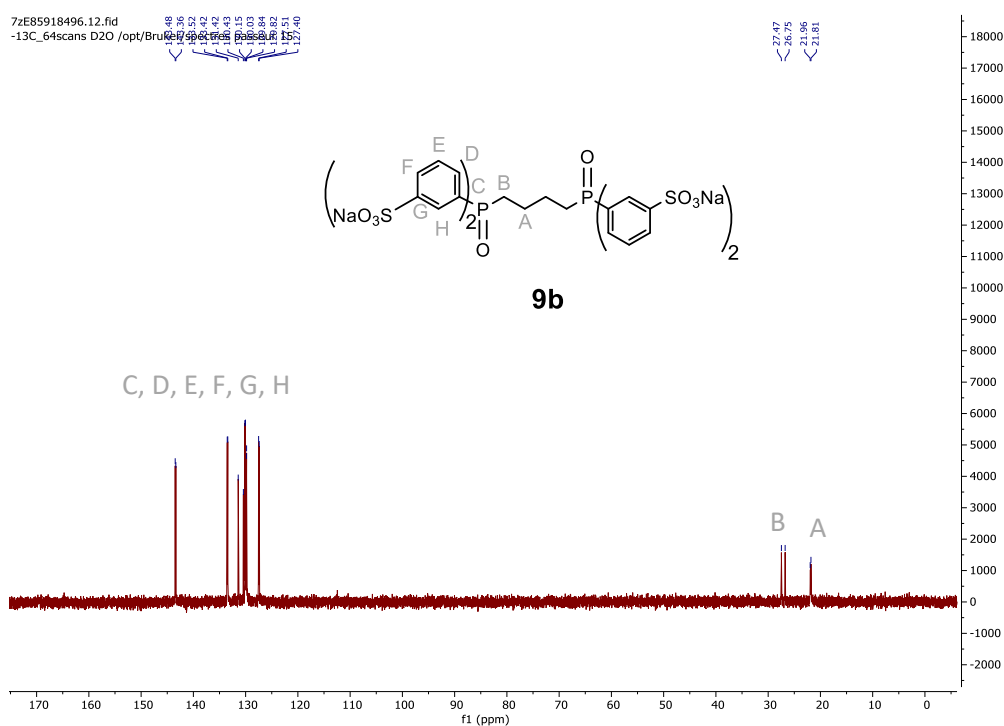


Figure S38: ¹³C NMR spectrum of DPPB-TS oxide (100 MHz, D₂O).

5. Références

- 1 T. L. Gianetti, R. E. Rodríguez-Lugo, J. R. Harmer, M. Trincado, M. Vogt, G. Santiso-Quinones et H. Grützmacher, *Angew. Chem.*, 2016, **128**, 15549–15554.
- 2 A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu et S. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 371–380.
- 3 E. K. Beloglazkina, A. G. Majouga, A. A. Moiseeva, N. V. Zyk et N. S. Zefirov, *Mendeleev Commun.*, 2009, **19**, 69–71.
- 4 T. Yamada, K. Suzuki, K. Hashimoto et T. Ikeno, *Chem. Lett.*, 1999, **28**, 1043–1044.
- 5 H. Arzoumanian, D. Nuel et J. Sanchez, *J. Mol. Catal.*, 1991, **65**, L9–L11.
- 6 C. B. Pamplin, E. S. F. Ma, N. Safari, S. J. Rettig et B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 8596–8597.
- 7 T. Sano, N. Negishi, D. Mas et K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, **194**, 71–79.
- 8 A. Kudo et H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 109–111.
- 9 E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, M. Macías et J. Pérez Peña, *Appl. Catal. B Environ.*, 2012, **127**, 112–120.
- 10 C. Burda, X. Chen, R. Narayanan et M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1025–1102.
- 11 C. N. R. Rao, A. Müller et A. K. Cheetham, in *The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Wiley-VCH GmbH, Prof. Dr. C. N. R. Rao, Prof. Dr. h.c. mult. Achim Müller, Prof. Dr. A. K. Cheetham., 2004, vol. 1, pp. 1–11.
- 12 K. Wenderich et G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.
- 13 I. Piwoński, K. Kądzioła, A. Kisielewska, K. Soliwoda, M. Wolszczak, K. Lisowska, N. Wrońska et A. Felczak, *Appl. Surf. Sci.*, 2011, **257**, 7076–7082.
- 14 T. M. Tolaymat, A. M. El Badawy, A. Genaidy, K. G. Scheckel, T. P. Luxton et M. Suidan, *Sci. Total Environ.*, 2010, **408**, 999–1006.
- 15 E. Albitser, M. A. Valenzuela, S. Alfaro, G. Valverde-Aguilar et F. M. Martínez-Pallares, *J. Saudi Chem. Soc.*, 2015, **19**, 563–573.
- 16 R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran et I. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, **25**, 64–72.
- 17 J. Wang, Z. Wang, W. Wang, Y. Wang, X. Hu, J. Liu, X. Gong, W. Miao, L. Ding, X. Li et J. Tang, *Nanoscale*, 2022, **14**, 6709–6734.
- 18 A. Scalfani, M.-N. Mozzanega et P. Pichat, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 1991, **59**, 181–189.
- 19 L. Ding, S. Yang, Z. Liang, X. Qian, X. Chen, H. Cui et J. Tian, *J. Colloid Interface Sci.*, 2020, **567**, 181–189.
- 20 G. Zhai, L. Cai, J. Ma, Y. Chen, Z. Liu, S. Si, D. Duan, S. Sang, J. Li, X. Wang, Y.-A. Liu, B. Qian, C. Liu, Y. Pan, N. Zhang, D. Liu, R. Long et Y. Xiong, *Sci. Adv.*, 2024, **10**, eado4390.
- 21 S. Hernández, D. Hidalgo, A. Sacco, A. Chiodoni, A. Lamberti, V. Cauda, E. Tresso et G. Saracco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 7775–7786.
- 22 F. Parrino, M. Bellardita, E. I. García-López, G. Marci, V. Loddo et L. Palmisano, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 11191–11225.
- 23 W. Kunerth, *Phys. Rev.*, 1922, **19**, 512–524.
- 24 L. C. Yen et J. J. Jr. McKetta, *J. Chem. Eng. Data*, 1962, **7**, 288–289.
- 25 R. F. Weiss et B. A. Price, *Mar. Chem.*, 1980, **8**, 347–359.
- 26 X. Li, J.-L. Shi, H. Hao et X. Lang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2018, **232**, 260–267.
- 27 S. Xue, J. Chu, H. Yin et X. Wang, *J. Chem. Thermodyn.*, 2023, **176**, 106910.
- 28 A. Kumar, P. Choudhary et V. Krishnan, *Appl. Surf. Sci.*, 2022, **578**, 151953.
- 29 L. Chen, J. Tang, L.-N. Song, P. Chen, J. He, C.-T. Au et S.-F. Yin, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **242**, 379–388.
- 30 S. I. Mogal, V. G. Gandhi, M. Mishra, S. Tripathi, T. Shripathi, P. A. Joshi et D. O. Shah, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 5749–5758.
- 31 H. Einaga, S. Futamura et T. Ibusuki, *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, **38**, 215–225.
- 32 H. Zhang, G. Wang, D. Chen, X. Lv et J. Li, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 6543–6549.
- 33 V. Vamathevan, R. Amal, D. Beydoun, G. Low et S. McEvoy, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2002, **148**, 233–245.

- 34 F. Zhang, N. Guan, Y. Li, X. Zhang, J. Chen et H. Zeng, *Langmuir*, 2003, **19**, 8230–8234.
- 35 T. Wang, T. Tang, Y. Gao, Q. Chen, Z. Zhang et H. Bian, *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, 2019, **112**, 128–136.
- 36 M. Xu, Y. Wang, J. Geng et D. Jing, *Chem. Eng. J.*, 2017, **307**, 181–188.
- 37 M. Abidi, W. Abou Saoud, A. Bouzaza, A. Hajjaji, B. Bessais, D. Wolbert, A. A. Assadi et S. Rtimi, *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 2023, **435**, 114321.
- 38 W.-S. Ju, M. Matsuoka et M. Anpo, *Int. J. Photoenergy*, 2003, **5**, 17–19.
- 39 O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, R. A. Picca et N. Cioffi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **537**, 671–681.
- 40 R. Priya, K. V. Baiju, S. Shukla, S. Biju, M. L. P. Reddy, K. Patil et K. G. K. Warriar, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 6243–6255.
- 41 G. J. Hutchings, M. S. Scurrrell et J. R. Woodhouse, *Catal. Today*, 1989, **4**, 371–381.
- 42 A. M. Arinaga, M. C. Ziegelski et T. J. Marks, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2021, **60**, 10502–10515.
- 43 A. Guntida, S. Wannakao, P. Praserthdam et J. Panpranot, *Catal. Sci. Technol.*, 2020, **10**, 5100–5112.
- 44 L. Xiong et J. Tang, *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11**, 2003216.
- 45 I. Nagieva, N. Ali-zadeh et T. Nagiev, *J. Chem. Chem. Eng.*, 2016, **10**, 99–102.
- 46 A. Hammoodi Yousif Al-Areedhee, S. Karaboğa, İ. A. Morkan et S. Özkar, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2024, **51**, 1097–1108.
- 47 P. Niu, L. Zhang, G. Liu et H.-M. Cheng, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 4763–4770.

Chapitre III

Réduction du N₂O et oxydation sélective d'alcools en dérivés
carbonylés d'intérêt

Table des matières

Introduction.....	100
1. Réduction de N ₂ O en présence d'alcools	102
1.1. Etat de l'art.....	102
1.2. Réduction photocatalytique du protoxyde d'azote par des alcools	103
2. Photo-oxydation d'alcools.....	105
2.1. Photo-oxydation d'alcools en présence d'oxygène : état de l'art.....	105
2.2. Oxydation sélective d'alcools en dérivés carbonylés sous atmosphère N ₂ O.....	107
Conclusion	111
3. Partie expérimentale.....	113
3.1. General procedures.....	113
3.2. Preparation of catalyst and photocatalytic tests	113
3.3. Analytical data	115
4. Références.....	117

Introduction

La décomposition photocatalytique du protoxyde d'azote en diazote et dioxygène est une méthode douce et alternative aux procédés très énergivores de réduction thermique. Cependant, les conditions opératoires décrites dans la littérature (*cf.* premier chapitre) ne sont pas applicables à l'échelle industrielle (temps de réaction long, N₂O hautement dilué dans l'hélium ou l'azote). Ainsi, la réduction catalytique de ce gaz à effet de serre en présence d'agents réducteurs tels que l'ammoniac, les hydrocarbures, l'hydrogène, etc. reste la voie la plus prometteuse. Le matériau Ag/TiO₂ qui a déjà montré son efficacité pour l'activation du protoxyde d'azote et sa valorisation pour l'oxydation des phosphines est un bon candidat pour sa réduction photocatalytique. Les alcools légers, abondants et bon marché tels que le méthanol ou l'éthanol, peuvent être utilisés comme agent réducteur. Le protoxyde d'azote sera ainsi réduit en N₂ et H₂O, et l'alcool déshydrogéné en dérivé carbonyle, idéalement sans formation de CO₂.

L'oxydation d'alcools primaires ou secondaires constitue une voie d'accès usuelle pour la synthèse d'aldéhydes ou d'acides carboxyliques et de cétones, respectivement. La production mondiale de dérivés carbonyles représente plus de 10⁷ tonnes, obtenus principalement par oxydation d'alcools.¹ Les agents oxydants utilisés traditionnellement en quantité stœchiométrique pour cette transformation (permanganate, dioxyde de manganèse, dérivés chromés, etc.), dont certains sont hautement toxiques et génèrent une quantité importante de déchets, doivent être remplacés pour des raisons économiques et éco-responsables évidentes.² Ainsi, l'oxydation catalytique avec l'utilisation de dioxygène (O₂) ou de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) comme agent oxydant est privilégiée, avec une formation négligeable de sous-produits³ et la possibilité de recycler le catalyseur lorsque celui-ci est hétérogène. Cependant, les réactions d'oxydation en milieu hétérogène nécessitent en général des conditions de pression et de température importantes. La photocatalyse est une alternative prometteuse, qui permet la transformation d'alcools dans des conditions plus douces, à température ambiante et pression atmosphérique.⁴ Cependant, le principal verrou de ces photo-oxydations reste le contrôle difficile de la sélectivité. En effet, en présence d'O₂ des espèces réactives sont formées et peuvent conduire à la minéralisation de substrats organiques en H₂O et CO₂ par des mécanismes radicalaires. Des réactions sous atmosphère de N₂O peuvent dans ce cas représenter une alternative intéressante.

¹ V. C. Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González et A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. Gen.*, 2014, **474**, 211–223.

² R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. ten Brink et A. Dijkman, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 774–781.

³ P. L. Mills et R. V. Chaudhari, *Catal. Today*, 1999, **48**, 17–29.

⁴ H. Liang, Z. Jia, H. Zhang, X. Wang et J. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **422**, 1–10.

Après un bref état de l'art sur la décomposition photocatalytique du protoxyde d'azote en présence d'alcools comme agents réducteurs, l'impact de différents alcools primaires ou secondaires sera étudié avec le matériau Ag/TiO₂. Sachant que ces derniers seront sélectivement transformés en dérivés carbonylés, sans suroxydation en acide carboxylique ou autre, d'autres alcools d'intérêt ont été étudiés pour permettre non seulement la réduction de N₂O en N₂, mais aussi la production d'aldéhydes et de cétones valorisables.

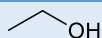
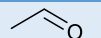
1. Réduction de N₂O en présence d'alcools

1.1. Etat de l'art

Dans un contexte environnemental très présent, la réduction de N₂O en N₂ constitue une réaction cruciale pour les industries formant des quantités importantes de ce sous-produit gazeux. Que ce soit sous activation thermique ou photocatalytique, l'emploi d'agents réducteurs permet généralement d'augmenter l'efficacité du procédé.

Quelques exemples de la littérature décrivent l'utilisation d'alcools légers pour activer la décomposition du protoxyde d'azote (Tableau 1). L'éthanol gazeux a par exemple permis d'atteindre 90 % de conversion de N₂O avec le catalyseur Co-Cu/C par chauffage de 100 à 450 °C (Entrée 1).⁵ L'alcool est transformé jusqu'à 80 % en acétaldéhyde avec une sélectivité totale. Parmi les différents systèmes photocatalytiques testés par Kudo et Nagayoshi pour la réduction de N₂O en présence de vapeurs de méthanol et d'eau (ZnO, WO₃, Cu/TiO₂, etc.), le matériau Ag/TiO₂ a montré une formation de N₂ plus importante (Entrée 2),⁶ avec toutefois une inhibition totale de l'activité lorsque le méthanol est présent en solution aqueuse. Par ailleurs, dans des conditions similaires, N₂O a totalement été converti par le catalyseur Ag/TiO₂ avec oxydation du méthanol en monoxyde de carbone (CO) et en CO₂ (Entrée 3).⁷

Tableau 1 : Réduction de N₂O en présence d'alcools légers.

Entrée	Catalyseur	Conditions	Alcool	Produit	Conversion de N ₂ O (%)
1 ⁵	Co-Cu/C	100 °C → 450 °C, 8 % N ₂ O dans He, 1 bar			90
2 ⁶	Ag/TiO ₂ (1 wt%)	UV, t.a., N ₂ O (0,1 bar)	H ₃ C-OH	n.d.	n.d.
3 ⁷	Ag/TiO ₂ (0,16 wt%)	UV-A, t.a., N ₂ O 0,1 % dans He, 40 h	H ₃ C-OH	CO et CO ₂	> 99

Ces quelques exemples sont décrits en milieu gazeux très dilué (faibles quantités de N₂O dans l'hélium) et avec des temps de réaction longs ce qui limite les applications industrielles. Pourtant, ces réactions constituent une approche intéressante pour la décomposition de ce gaz à effet de serre dans des conditions douces, comparées aux méthodes thermiques à des températures supérieures à 500 °C généralement utilisées pour traiter les effluents gazeux. Par ailleurs, les exemples en photocatalyse entraînent la formation de CO₂, un autre gaz à effet de serre, par oxydation du méthanol.

Ainsi, la réduction du protoxyde d'azote a été étudiée en présence d'alcools légers en conditions photocatalytiques avec le catalyseur Ag/TiO₂ décrit dans le chapitre précédent. Pour être compétitive, cette réaction doit permettre la décomposition totale d'une atmosphère N₂O en N₂ et

⁵ E. A. Sales, T. R. O. de Souza, R. C. Santos et H. M. C. Andrade, *Catal. Today*, 2005, **107–108**, 114–119.

⁶ A. Kudo et H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 109–111.

⁷ T. Sano, N. Negishi, D. Mas et K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, **194**, 71–79.

H₂O, avec l'oxydation simultanée des alcools en aldéhydes ou cétones, sans suroxydation en acide et/ou CO₂ (Figure 1, b).

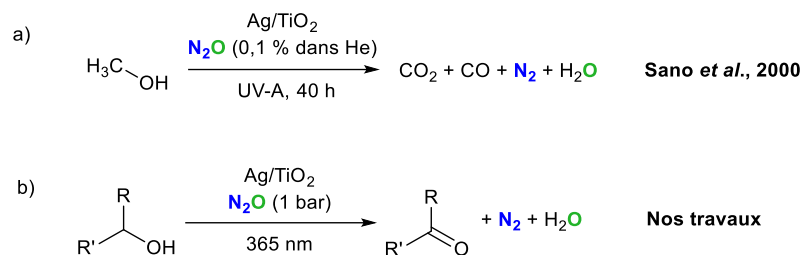
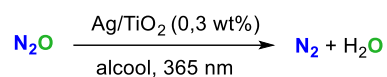







Figure 1 : Réduction photocatalytique de N₂O en présence d'alcools. a) Conditions décrites par Sano et al.⁷ b) Réaction cible à partir d'alcools primaires et secondaires.

1.2. Réduction photocatalytique du protoxyde d'azote par des alcools

Le matériau Ag/TiO₂ a été évalué pour décomposer N₂O en présence d'alcools légers disponibles et bon marché tels que le méthanol, l'éthanol, le propan-2-ol, etc. (Tableau 2).

Tableau 2 : Décomposition photocatalytique de N₂O en présence d'alcools légers.^a



Entrée	Alcool	Temps (h)	Conversion de l'alcool (%) ^b	Conversion de N ₂ O (%) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
1	-	5	-	0	n.d.
2	H ₃ C-OH	5	n.d.	99	980
3		8	n.d.	98	822
4		8	28	98	160
5		3	30	99	1 177
6		5	25	99	1 011
7		8	20	21	164

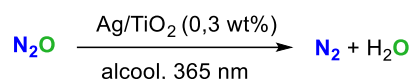
^a Conditions de réaction : tube de Schlenk de 90 mL sous atmosphère N₂O (3,6 mmol, 1 équiv.), 1 mL d'alcool (1,5-7 équiv.), 50 mg Ag/TiO₂ (0,3 wt%, 1,39.10⁻³ mmol Ag, S/M = 2590), deux LEDs à 365 nm (160 mW/cm²). ^b Déterminée par RMN ¹H (étalon triméthoxybenzène), alcool en excès par rapport à N₂O. ^c Déterminée par CPG-BID. ^d « Turn-over Frequency » calculé à t = 3 h défini comme le rapport molaire de la quantité de N₂O consommé sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure.

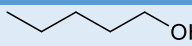
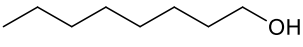
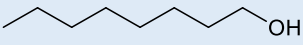
Un test de référence mené sans alcool et quantifié par chromatographie CPG-BID montre que le protoxyde d'azote n'est pas consommé (Entrée 1). En revanche, en présence de méthanol (Entrée 2) une consommation totale du protoxyde d'azote est observée et corrélée à la formation de diazote (N₂) (quantifié en phase gaz), après 5 h d'irradiation à 365 nm. D'autres alcools disponibles et peu coûteux comme l'éthanol (Entrée 3) ou le propan-1-ol (Entrée 4) montrent également la conversion totale de l'atmosphère N₂O en N₂ et H₂O en 8 h. Par ailleurs, la longueur de la chaîne carbonée ne semble pas avoir d'influence sur l'activité observée, puisque le butan-1-ol a montré une activité très importante avec la réduction totale de N₂O en 5 h (Entrée 6). Sa réduction rapide est aussi observée en présence

de propan-2-ol, avec une valeur de TOF maximale de 1 200 h⁻¹, contre 8 h d'irradiation nécessaire avec l'alcool primaire correspondant (le propan-1-ol) (Entrées 5 vs. 4). Cependant, cette comparaison ne peut être généralisée puisque le butan-2-ol, autre alcool secondaire, permet seulement 21 % de conversion en 8 h, contre une conversion totale en 5 h avec le butan-1-ol (Entrée 7 vs. 6).

La réduction du N₂O a également été vérifiée en présence d'alcools aliphatiques plus lourds, généralement plus difficiles à oxyder. En présence de pentan-1-ol, l'atmosphère N₂O est totalement réduite après 8 h d'irradiation (Tableau 3, Entrée 1). En revanche, sa réduction en présence de l'octan-1-ol (**20a**) (Entrée 2) est plus lente avec 93 % de conversion en 15 h. L'acétonitrile s'est avéré être un solvant de choix pour la photocatalyse, comme expliqué dans le chapitre 1, et il a donc été utilisé comme co-solvant dans la réaction de réduction en présence de l'alcool **20a**, permettant une conversion totale en seulement 7 h (Entrée 3).

Tableau 3 : Décomposition photocatalytique de N₂O en présence d'alcools gras. ^a



Entrée	Alcool	Temps (h)	Conversion de N ₂ O (%) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
1		8	99	568
2	 20a	15	93	393
3 ^d	 20a	7	> 99	885

^a Conditions de réaction : tube de Schlenk de 90 mL sous atmosphère N₂O (3,6 mmol, 1 équiv.), 1 mL d'alcool (1,5-7 équiv.), 50 mg Ag/TiO₂ (0,3 wt%, 1,39.10⁻³ mmol Ag, S/M = 2590), deux LEDs à 365 nm (160 mW/cm²). ^b Déterminé par CPG-BID. ^c "Turn-over Frequency", rapport molaire de la quantité de N₂O consommé sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure. ^d 1 mL d'un mélange 1-octanol/MeCN 1/1.

En résumé, le matériau Ag/TiO₂ obtenu par photo-déposition est efficace pour réduire le protoxyde d'azote en N₂ en présence d'alcools non toxiques et bon marché comme agents réducteurs. Ces derniers sont transformés en aldéhydes ou cétones, avec éventuellement la formation d'hémiacétals mais sans génération de dioxyde de carbone CO₂, autre gaz à effet de serre. Des alcools aliphatiques plus lourds peuvent également être utilisés comme l'octan-1-ol avec production sélective de l'octanal, un aldéhyde aux propriétés olfactives intéressantes et utilisé en parfumerie, selon le mécanisme proposé en figure 2. En accord avec le mécanisme décrit pour le transfert d'oxygène de N₂O sur les phosphines (Chapitre 2), le radical anion N₂O^{•-} est généré suite à l'irradiation du catalyseur à 365 nm. L'alcool est oxydé sur le site h⁺ en radical cation, puis déshydrogéné en présence de l'espèce N₂O^{•-} activée pour former de l'eau, N₂, et le dérivé carbonylé.

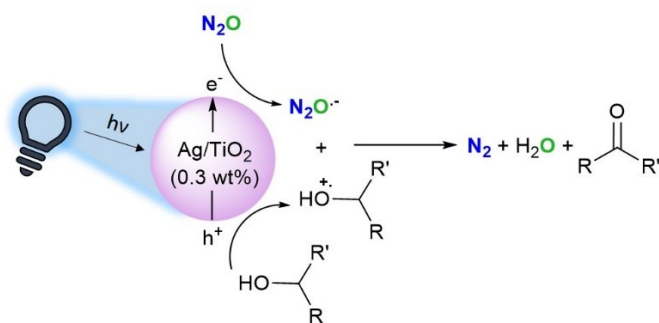


Figure 2 : Mécanisme de décomposition photocatalytique de N_2O en présence d'alcools primaires ou secondaires.

2. Photo-oxydation d'alcools

Suite aux réactions de décomposition du protoxyde d'azote en présence d'alcools, conduisant à la formation concomitante d'aldéhydes ou de cétones, les conditions de réaction peuvent être adaptées afin de prioriser l'oxydation sélective d'alcools. Ainsi, de manière originale, des alcools primaires et secondaires peuvent être sélectivement oxydés sous N_2O en dérivés carbonylés d'intérêt tout en permettant la réduction/valorisation de ce gaz à effet de serre. La synthèse de dérivés carbonylés, déjà décrite par photocatalyse avec l'oxygène comme oxydant, est résumée dans l'état de l'art suivant.

2.1. Photo-oxydation d'alcools en présence d'oxygène : état de l'art

La photocatalyse hétérogène est une voie intéressante pour la production d'aldéhydes ou de cétones à partir d'alcools et constitue une alternative aux méthodes plus classiques à base d'oxydants toxiques en quantité stœchiométrique à l'origine de quantités importantes de déchets.⁸ La photocatalyse permet, en présence d' O_2 et d'alcools, de former des cétones et des aldéhydes aux applications variées dans les domaines agro-alimentaire, parfumerie, pharmaceutique, etc. Dans le cas de l'oxydation des alcools primaires, le challenge réside dans le contrôle de la sélectivité afin d'éviter par exemple la formation d'acide carboxylique par oxydation en cascade de l'aldéhyde formé.

Dans la littérature, l'alcool benzylique constitue le substrat modèle de choix pour étudier cette réaction,^{9,10,11,12} avec la formation de benzaldéhyde comme produit d'intérêt utilisé industriellement pour son odeur d'amande. En présence d' O_2 comme agent oxydant et dans des conditions optimisées, la formation des produits secondaires (acide benzoïque, benzène, toluène, benzoate de benzyle, etc.)¹³ peut être limitée en jouant sur la nature du photocatalyseur. Pour citer quelques exemples, différents semi-conducteurs (TiO_2)¹⁴ parfois dopés par des NPs métalliques ($AgBr@Ag@TiO_2$)¹² ou utilisés en

⁸ C. A. Unsworth, B. Coulson, V. Chechik et R. E. Douthwaite, *J. Catal.*, 2017, **354**, 152–159.

⁹ K. D. McDonald et B. M. Bartlett, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28688–28694.

¹⁰ H. She, L. Li, Y. Sun, L. Wang, J. Huang, G. Zhu et Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **457**, 1167–1173.

¹¹ Y.-Z. Chen, Z. U. Wang, H. Wang, J. Lu, S.-H. Yu et H.-L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2035–2044.

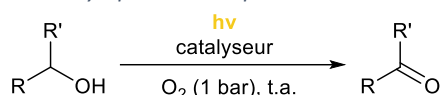
¹² P. Zhang, P. Wu, S. Bao, Z. Wang, B. Tian et J. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2016, **306**, 1151–1161.

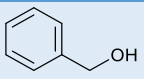
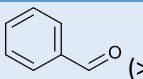
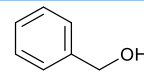
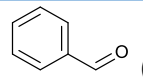
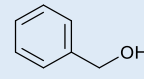
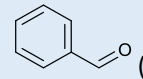
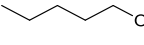
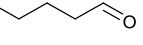
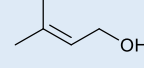
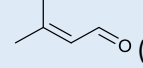
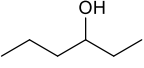
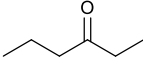
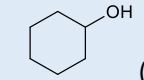
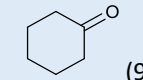
¹³ A. Savara, C. E. Chan-Thaw, I. Rossetti, A. Villa et L. Prati, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 3464–3473.18

¹⁴ S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue et Y. Sakata, *J. Catal.*, 2009, **266**, 279–285.

hétérojonction de deux matériaux (CdS@SnO₂)¹⁵ ont été évalués pour l'oxydation de l'alcool benzylique sous lumière UV ou visible (Tableau 4, entrées 1-3). Les alcools aliphatiques peuvent aussi être transformés dans des conditions similaires, mais les exemples sont plus rares en raison de leur faible réactivité bien qu'ils présentent un intérêt en synthèse organique.^{1,16} Ces alcools primaires ou secondaires sont également transformés avec de bonnes sélectivités par des matériaux semi-conducteurs,¹⁷ parfois en hétérojonction,^{18,19} ou avec des dopants pour permettre une activation sous lumière visible²⁰ (Entrées 4-7). Le pentanal a ainsi été sélectivement formé en 24 h (Entrée 4).¹⁷ Les alcools allyliques peuvent également être oxydés en aldéhydes en présence d'un photosensibilisateur captant la lumière visible (Entrée 5).²⁰ Enfin, quelques alcools secondaires ont été transformés en cétones avec de très bonnes sélectivités (Entrées 6 et 7).^{18,19}

Tableau 4 : Oxydation photocatalytique d'alcools primaires et secondaires sous atmosphère O₂.



Entrée	Catalyseur	Conditions	Substrat (conv.)	Produit (sél.)
1 ¹⁴	TiO ₂ nanoparticules	CH ₃ CN, 365 nm, 4 h	 (> 99 %)	 (> 99 %)
2 ¹²	AgBr@Ag@TiO ₂	CH ₃ CN, > 420 nm, 6 h	 (73 %)	 (98 %)
3 ¹⁵	CdS@SnO ₂	CH ₃ CN, > 420 nm, 8 h	 (80 %)	 (98 %)
4 ¹⁷	BiOCl	CH ₃ CN, 400-800 nm, 24 h	 (91 %)	 (> 99 %)
5 ²⁰	Rouge Alizarine/TiO ₂ , TEMPO	Trifluorotoluène, > 450 nm, 16 h	 (71 %)	 (94 %)
6 ¹⁸	V ₆ O ₁₃ /ZrO ₂	Trifluorotoluène, 460 nm, 16 h	 (> 99 %)	 (96 %)
7 ¹⁹	Bi ₂ WO ₆ /oxyde de graphène réduit	Eau, 400-800 nm, 8 h 30	 (85 %)	 (93 %)

Sous oxygène, le risque réside dans la formation de dioxyde de carbone par suroxydation. Le protoxyde d'azote constitue un agent oxydant potentiellement intéressant pour ces réactions car sélectif et qui ne libère que du N₂. Les rares exemples de la littérature sur la valorisation de N₂O pour l'oxydation des alcools sont principalement réalisés à haute température par des catalyseurs homogènes (cf. chapitre 1). Ainsi, le groupe de Grützmacher a décrit la synthèse de carboxylates à partir d'alcools en milieu

¹⁵ Y. Liu, P. Zhang, B. Tian et J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 13849–13858.

¹⁶ L. Chen, J. Tang, L.-N. Song, P. Chen, J. He, C.-T. Au et S.-F. Yin, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **242**, 379–388.

¹⁷ F. Xie, Y. Zhang, X. He, H. Li, X. Qiu, W. Zhou, S. Huo et Z. Tang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 13236–13243.

¹⁸ S. Zavahir, Q. Xiao, S. Sarina, J. Zhao, S. Bottle, M. Wellard, J. Jia, L. Jing, Y. Huang, J. P. Blinco, H. Wu et H.-Y. Zhu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 3580–3588.

¹⁹ J. Yang, X. Shen, Y. Li, L. Bian, J. Dai et D. Yuan, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 1399–1409.

²⁰ M. Zhang, C. Chen, W. Ma et J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9730–9733.

basique et atmosphère N₂O, avec un complexe homogène de ruthénium pour un TOF assez faible de 10 h⁻¹.²¹ En catalyse hétérogène, le groupe de Ohtani a décrit l'oxydation d'alcools en dérivés carbonylés sous atmosphère N₂O avec une charge catalytique importante en NPs de platine, et sans quantification du N₂O consommé.²²

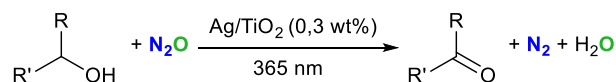
2.2. Oxydation sélective d'alcools en dérivés carbonylés sous atmosphère N₂O

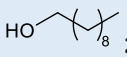
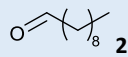
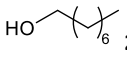
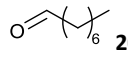
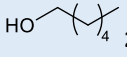
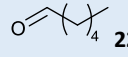
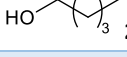



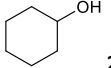

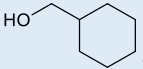
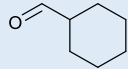
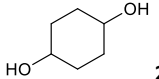
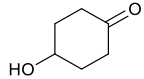
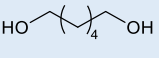
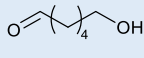
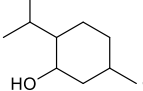
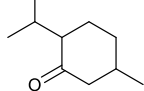
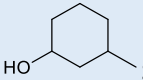
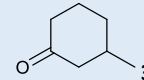
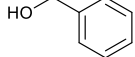
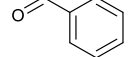
Sachant que la réduction photocatalytique du protoxyde d'azote (N₂O) par le matériau Ag/TiO₂ en présence d'alcools aliphatiques conduit à la formation d'aldéhydes ou de cétones, les conditions de réaction ont été optimisées pour favoriser la synthèse sélective de dérivés carbonylés d'intérêt (Tableau 5), valorisant ainsi simultanément le pouvoir oxydant du N₂O. Les alcools en solution dans l'acétonitrile ont été introduits à hauteur de 1,1 équivalent par rapport à la quantité de N₂O, garantissant ainsi une conversion totale de l'agent d'oxydation. Suite aux résultats obtenus avec l'octan-1-ol (Entrée 2), d'autres aldéhydes gras ont été formés avec des sélectivités totales à partir d'alcools aliphatiques de différentes longueurs de chaîne (de C5 à C10), sans suroxydation en acide carboxylique et avec une conversion totale de l'atmosphère de N₂O en N₂ (Entrées 1-3). Ainsi, le décanal **21b** à l'odeur d'orange (Entrée 1), l'octanal **20b** à l'odeur fruité (Entrée 2), ou encore l'hexanal **22b** à l'odeur herbacée (Entrée 3) ont été obtenus avec des sélectivités de 100 % pour des temps de réaction entre 5 et 8 h. Le valéraldéhyde **23b** à l'odeur de musc a également été synthétisé par conversion totale de N₂O en 5 h avec une sélectivité de 80 % (Entrée 4). Cette dernière, plus faible, peut s'expliquer par la formation plus aisée d'acétal par couplage entre **23a** et **23b** de chaînes carbonées plus courtes.²³ Le cyclohexylméthanol **26a** a aussi conduit à la formation de l'acétal par réaction avec l'aldéhyde **26b** expliquant la sélectivité de 73 % en aldéhyde après 6 h (Entrée 7).

²¹ J. Böskén, R. E. Rodríguez-Lugo, S. Nappen, M. Trincado et H. Grützmacher, *Chem. Eur. Journal*, 2023, **29**, e202203632.

²² B. Ohtani, S. Takamiya, Y. Hirai, M. Sudoh, S. Nishimoto et T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, **0**, 175–179.

Tableau 5 : Réduction de N₂O en N₂ avec formation sélective de cétones et aldéhydes. ^a



Entrée	Alcool	Conv. N ₂ O (%) ^b	Conv. Alcool (%) ^c	Temps (h)	Produit	Sél. (%) ^c	TOF (h ⁻¹) ^d
1	 21a	> 99	92	8	 21b	100	372
2	 20a	> 99	86	5	 20b	100	627
3	 22a	99	97	8	 22b	100	360
4	 23a	> 99	74	5	 23b	80	625
5	 24a	85	79	14	 24b	100	208
6	 25a	91	90	14	 25b	86	219
7	 26a	93	74	6	 26b	73	455
8	 27a	48	49	8	 27b	76 ^e	187
9	 28a	76	81	8	 28b	72 ^e	318
10	 29a	51	30	14	 29b	88	28
11	 30a	82	85	14	 30b	71	194
12 ^f	 19a	95	93	14	 19b	69	27

^a Conditions de réaction : tube de Schlenk de 90 mL sous atmosphère N₂O (3,6 mmol, 1 équiv.), 3 mL de CH₃CN, 1,1 équiv. alcool (1,3 M), 60 mg Ag/TiO₂ (0,3 wt%, 1,67.10⁻³ mmol Ag, alcool/Ag = 2400, *i.e.* 0,004 mol%), deux LEDs à 365 nm (160 mW/cm²). ^b Déterminée par CPG-BID. ^c Déterminée par CPG-FID avec le chlorobenzène comme étalon interne. ^d "Turn-over Frequency", rapport molaire de la quantité de N₂O consommé sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure. ^e Formation de dicétone comme produit secondaire. ^f 600 mg Ag/TiO₂ (0,3 wt%, 1,67.10⁻² mmol Ag, alcool/Ag = 240, *i.e.* 0,04 mol%).

En effet, la formation d'hémiacétals peut être observée par réaction entre l'alcool en excès et le dérivé carbonylé. Cet hémiacétal (ou hémicétal) peut conduire à la formation d'un acétal (ou cétal) (Figure 3, a) comme déjà décrit dans la littérature avec du dioxyde de titane dopé au platine en condition anaérobie (Figure 3, b).²³

²³ H. Zhang, Z. Zhu, Y. Wu, T. Zhao et L. Li, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4076–4080.

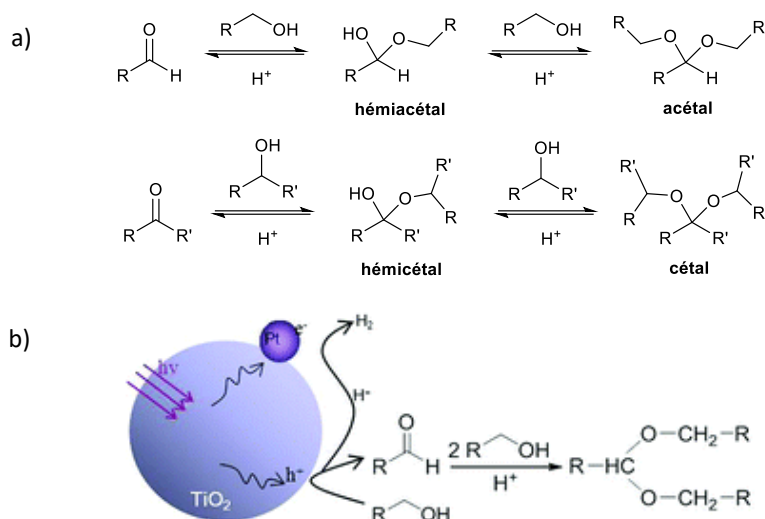


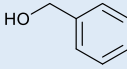
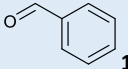
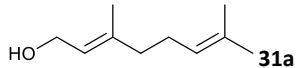
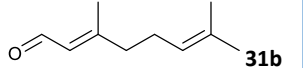
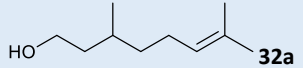
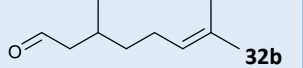
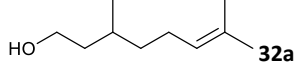
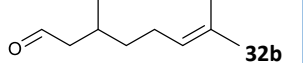
Figure 3 : a) Formation d'acétals et de cétales. b) Formation d'acétals par photocatalyse, d'après Zhang et al.²³

En présence d'alcools secondaires, un temps de réaction plus long de 14 h est nécessaire pour convertir significativement le protoxyde d'azote et former les cétones, en raison d'un mécanisme de déshydrogénation cinétiquement moins favorable comparé aux alcools primaires (Entrées 5, 6, 10 et 11). L'octan-2-one **24b** (Entrée 5), utilisée dans l'industrie des parfums, et la cyclohexanone **25b** (Entrée 6), intermédiaire clé dans la synthèse de l'acide adipique, ont ainsi été obtenues avec des sélectivités de 100 % et 86 % respectivement. En raison de l'encombrement stérique du groupe *tert*-butyle, la réactivité observée est plus faible à partir du menthol **29a** (Entrée 10), oxydé en menthone **29b** avec seulement 51 % de conversion de N₂O en 14 h. Le dérivé **30a** moins encombré permet en revanche une conversion de 82 % (Entrée 11). Afin d'accélérer la cinétique de réduction de N₂O, des diols ont été utilisés comme substrat de départ (Entrées 8 et 9). Des sélectivités optimales de 76 % et 72 % en monoadduits **27b** et **28b** ont été obtenues après 8 h d'irradiation, avec la formation concomitante de dicétone et dialdéhyde. Pour comparaison avec le cyclohexane-1,4-diol **27a** (Entrée 8), le cyclohexane-1,2-diol a montré une activité plus faible avec seulement 45 % de conversion de N₂O et 34 % de conversion du diol en 14 h, compte tenu de son encombrement stérique plus important. Enfin, la formation du benzaldéhyde **19b** avec une sélectivité de 69 % en 14 h a nécessité une augmentation de la charge catalytique (rapport alcool/métal de 240) (Entrée 12). L'acide benzoïque, facilement formé par oxydation du benzaldéhyde en présence d'O₂, n'a pas été observé. La sélectivité obtenue peut s'expliquer par la formation du benzoate de benzyle, issu du couplage entre l'alcool **19a** de départ et l'aldéhyde **19b**.

Afin d'augmenter la sélectivité en benzaldéhyde **19b**, la réaction d'oxydation de l'alcool **19a** par photocatalyse avec Ag/TiO₂ et N₂O a été réalisée en milieu plus dilué et avec une charge catalytique plus élevée. Les conditions optimisées (utilisées pour l'oxydation des phosphines, cf. chapitre 2) ont permis des sélectivité et une conversion totales de **19a** en **19b** en seulement 30 min, permettant une

multiplication du TOF par 10 (Entrée 12, Tableau 5 vs. 1, Tableau 6). La dilution plus importante du substrat de départ dans le solvant limite la formation d'hémiacétal et d'acétal et favorise l'aldéhyde cible. Dans les mêmes conditions, des sélectivités élevées en citral **31b** (72%) et en citronellal **32b** (80%) sont obtenues avec des conversions respectives de 98 et 74 % après seulement 15 min de réaction (Entrées 2 et 3). Afin de comparer la réactivité de N₂O par rapport à O₂, l'oxydation photocatalytique du citronellole **32a** a été réalisée sous atmosphère oxygène (Entrée 4). Les résultats montrent une nouvelle fois une sélectivité plus faible de 29 % en aldéhyde, compte tenu d'une suroxydation. En effet, une formation importante de CO et CO₂ est quantifiée en phase gaz en fin de réaction, et non observée sous atmosphère N₂O.

Tableau 6 : Oxydation photocatalytique d'alcools primaires sous atmosphère N₂O. ^a

Entrée	Alcool	Produit	Temps	Conv. (%) ^b	Sél. (%) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
1	 19a	 19b	30 min	99	100	262
2	 31a	 31b	15 min	98	72	372
3	 32a	 32b	15 min	74	80	310
4 ^d	 32a	 32b	15 min	90	29	n.d.

^a Conditions de réaction : tube de Schlenk de 10 mL sous atmosphère N₂O (7 mL en phase gaz ; 0,29 mmol, 1,2 équiv.), alcool (0,24 mmol ; 1 équiv.), CH₃CN (3 mL), Ag/TiO₂ (100 mg, 0,3 wt%, rapport S/M = 100, *i.e.* 1 mol%), deux LEDs à 365 nm (160 mW/cm²). ^b Déterminée par CPG-FID avec le chlorobenzène comme étalon interne. ^c "Turn-over Frequency", rapport molaire de la quantité de produit formé sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure. ^d Atmosphère O₂.

Des dérivés carbonylés valorisables ont été formés par photocatalyse à partir d'alcools en utilisant le potentiel oxydatif de N₂O. Cette voie de synthèse très sélective évite la formation de produits secondaires de suroxydation (acides carboxyliques, CO₂...) tout en valorisant le N₂O avec libération de co-produits bénins (N₂ et H₂O). Si la formation d'acétals est observée dans certains cas, les conditions de réaction peuvent être optimisées afin de maximiser les sélectivités obtenues. La voie décrite est particulièrement pertinente pour la préparation quantitative et sélective d'aldéhydes gras utilisés à l'échelle industrielle pour leurs propriétés olfactives.

Conclusion

Dans ce chapitre, le matériau Ag/TiO₂ (0,3 wt%) a montré une activité photocatalytique importante pour la réduction du protoxyde d'azote. L'atmosphère de N₂O a ainsi été totalement décomposée en quelques heures en N₂ et H₂O en présence d'alcools légers et peu coûteux. Ainsi, en 3 h et à température ambiante, le protoxyde d'azote est totalement réduit en présence d'isopropanol. Parallèlement, ce gaz à effet de serre a également été valorisé comme agent oxydant sélectif d'alcools en aldéhydes et cétones d'intérêt, avec un très bon contrôle de la sélectivité, évitant la génération de CO₂ ou d'autres co-produits de suroxydation. Cette approche, combinant la réduction du protoxyde d'azote et son utilisation en tant qu'agent oxydant vert, constitue une alternative aux réactions d'oxydation utilisées industriellement qui reposent sur l'utilisation de composés toxiques tels que les oxydes de chrome. Des alcools aliphatiques souvent considérés comme peu réactifs ont été sélectivement transformés en aldéhydes d'intérêt, comme le décanal ou l'hexanal utilisés en parfumerie. A notre connaissance, cette étude décrit pour la première fois l'activation catalytique du N₂O pour la synthèse de dérivés carbonylés en condition douces, étendant ainsi avec succès et de manière innovante les applications du matériau Ag/TiO₂ à la transformation d'alcools primaires et secondaires en composés à valeur ajoutée.

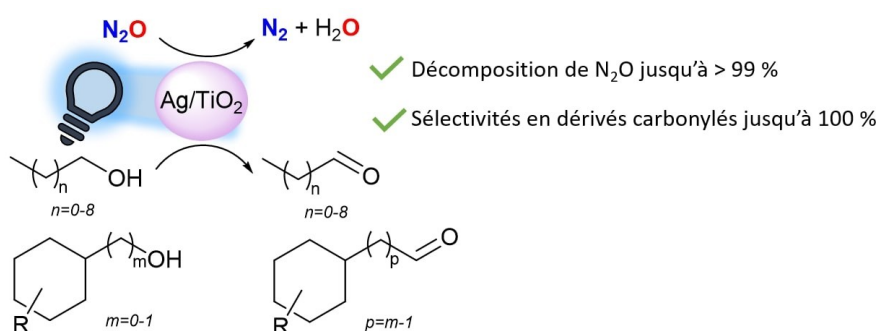


Figure 4 : Réduction du protoxyde d'azote et oxydation sélective d'alcools en dérivés carbonylés par activation photocatalytique.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été valorisés dans la publication : Dual photocatalytic effect of Ag/TiO₂ site for the total reduction of N₂O and selective oxidation of alcohols to valuable carbonyl compounds, Oriane Delaunay, Audrey Denicourt-Nowicki, Alain Roucoux, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2024**, 194, 112242.

3. Partie expérimentale

3.1. General procedures

Materials

All the reagents were purchased from Acros Organics (Illkirch, France), Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France), Fisher Scientific (Illkirch, France), or TCI Europe N.V. (Paris, France). Silver nitrate (AgNO_3) was purchased from Acros Organics (Illkirch, France). The titanium dioxide aerioxide P25 was obtained from Fisher Scientific (Illkirch, France). Nitrous oxide 99.99% purity was purchased from Air Liquide (Paris, France). Oxygen (Alphagaz™, $\text{O}_2 \geq 99.995\%$) was purchased from Air Liquide (Paris, France). All these starting materials were used without further purification. Water was distilled twice before use by conventional method. Organic solvents were all HPLC grade.

All the glassware used was made of Pyrex®.

The LED lamps were purchased from HepatoChem (EvoluChem™ LED; wavelength: 365 nm; 18W). UV intensity, or surface power density, in mW/cm^2 at 365 nm was measured with a radiometer VLX-3W (Vilber) with a 365 nm sensor. The UVA lamp was a Philips high-pressure Hg lamp (reference PL-L 24W/10/4P; 350-400 nm with λ_{max} around 360 nm). The UVC lamp was obtained from Osram (Puritec®; 9W; $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm).

GC-FID analysis

Gas chromatography was performed using a Shimadzu apparatus (GC-2014) with an FID detector, equipped with a SH-Rtx-5 column (30 m \times 0.25 mm \times 1 μm). Oven program was adapted depending on substrate. Injector temperature, 250 °C; detector temperature, 280 °C; injection volume, 1 μL ; split flow, 1.62 mL/min; carrier gas (He), 36.9 mL/min. The final chromatogram was recorded and treated using ChromQuest software. Products identification was performed by comparison of their retention times with commercial products. Conversion and yield were determined by standard calibration with chlorobenzene as an internal standard.

For borneol and camphor quantification: isotherm temperature was maintained at 130 °C for 4 min, then increased to 166 °C with a ramp of 2 °C/min, then increased to 250 °C with a ramp of 25 °C/min (maintained 4.64 min).

For 3-methylcyclohexanol and 3-methylcyclohexanone quantification: isotherm temperature was maintained at 80 °C for 2 min, then increased to 250 °C with a ramp of 10 °C/min (maintained 3 min).

For other compounds: isotherm temperature was maintained at 50 °C for 4.93 min, then increased to 72 °C with a ramp of 5 °C/min, then increased to 80 °C with a ramp of 2 °C/min, and finally increased to 250 °C with a ramp of 30 °C/min (maintained 5 min).

3.2. Preparation of catalyst and photocatalytic tests

Preparation of Ag/TiO₂ by photodeposition

In a round bottom flask, 3 g of TiO₂ P25 was added to 80 mL of an aqueous AgNO₃ solution (9.42×10^{-5} mol) under stirring, so as the silver amount is 0.3 wt% compared with the TiO₂ amount. The pH was adjusted to approximately 6.3 by addition of a few drops of a potassium hydroxide solution ($0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). After 15 min under stirring, 4 mL of methanol were added and the suspension was irradiated by a UVA lamp (Philips) for 4 hours, under continuous argon bubbling flow and vigorous stirring. The solid product was recovered by filtration of the suspension, washed several times with re-distilled water under air atmosphere, and dried under vacuum at 100 °C for 1 h30. The obtained Ag/TiO₂ (0.3 wt%) purplish photocatalyst was grinded manually, and stored in air and away from the light.

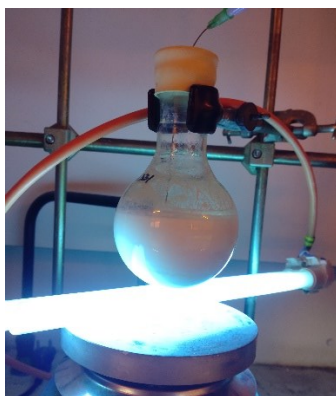


Figure S5: Set-up for preparation of the catalyst by photodeposition.

Photocatalytic tests for N₂O reduction and simultaneous oxidation of alcohols

Photocatalytic experiments were performed at room temperature under pure nitrous oxide atmosphere (1 bar). A 90 mL Schlenk tube, closed by a septum and containing 50 mg (decomposition reactions) or 60 mg (selective oxidation reactions, except in the case of benzyl alcohol where needed) were 600 mg where needed) of Ag/TiO₂ (0.3 wt%), is filled with nitrous oxide (1 equiv.) by three vacuum-nitrous oxide cycles, while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. 1 mL of neat alcohol (1.5-7 equiv.) or 3 mL of an alcohol solution at 1.3 M (1.1 equiv.) in acetonitrile, that has been previously bubbled and stored under nitrous oxide atmosphere, was added with a syringe. After stirring for 30 min to reach adsorption equilibrium conditions, the reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 160 mW/cm². Gas phase samples were collected with a 100 μL (*i.e.* 0.1% of the total volume of the vessel) Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed by GC for quantification of N₂O and N₂. The syringe was left open and purged three times with air between each sampling. After the defined reaction time, the reactor was opened to air and the solution was filtered through a 0.20 μm syringe filter to remove the catalyst. The solution was then analyzed by GC for quantification with chlorobenzene as internal standard. Formation of ketones and aldehydes was confirmed by comparison of their retention time with commercial products, or by GC-MS with comparison of m/z signals from the literature.

Conversion, yield and selectivity were obtained according to the following equations (n_i : initial alcohol or N₂O molar quantity; n_f : final alcohol or N₂O molar quantity; n_p : aldehyde or ketone molar quantity).

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{n_p}{n_i} \times 100$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_p}{n_i - n_f} \times 100$$

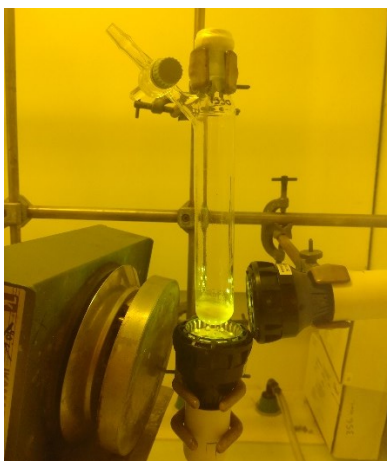


Figure S6: Photocatalytic set-up for N₂O reduction in the presence of alcohol.

Photocatalytic tests for alcohols oxidation under N₂O atmosphere (results from table 6)

Photocatalytic experiments were performed at room temperature under nitrous oxide atmosphere (1 bar). A 10 mL Schlenk tube, closed by a septum and containing 100 mg of Ag/TiO₂ (0.3 wt%), is filled with nitrous oxide (three vacuum-nitrous oxide cycles) while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. 3 mL of a solution of the alcohol (0.24 mmol) in acetonitrile, that has been previously bubbled and stored under nitrous oxide atmosphere, was added with a syringe. After stirring for 30 min in the dark to reach adsorption equilibrium conditions, the reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 160 mW/cm². Due to the light irradiation, the temperature of the media reached 38 °C after 15 min and remained stable afterwards. Before and after the reaction, gas phase samples were collected with a 100 μL (*i.e.* 1% of the total volume of the vessel) Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed by GC-BID for quantification. The syringe was left open and purged three times with air between each sampling. After the reaction, the reactor was opened to air and the solution was filtered through a 0.20 μm syringe filter to remove the catalyst. The solution was then analyzed by GC-FID for quantification with chlorobenzene as internal standard. Conversion and selectivity were obtained according to the following equations (n_i : initial substrate molar quantity; n_f : final substrate molar quantity; n_p : product molar quantity).

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_p}{n_i - n_f} \times 100$$

TOF values

Turn over frequencies were calculated according to the following equation (n_i : initial nitrous oxide or alcohol molar quantity; n_f : final nitrous oxide or alcohol molar quantity, MS: metal on surface, t: time in hour):

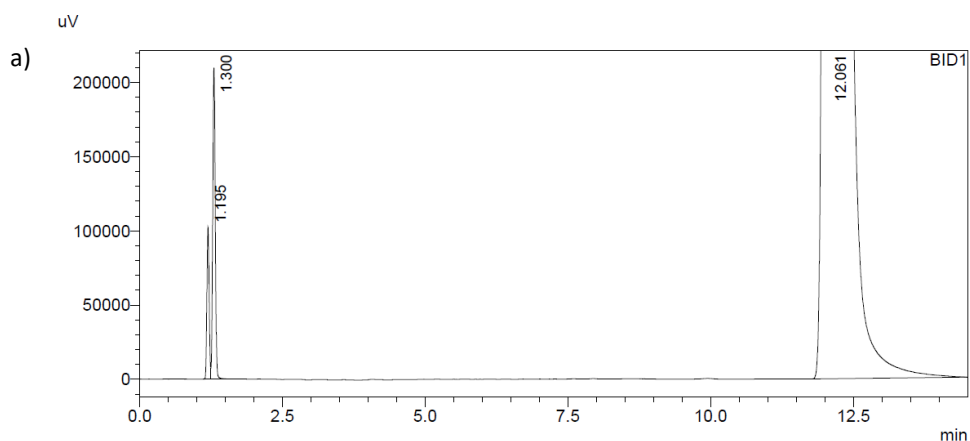
$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{n_i - n_f}{\text{MS} \times t}$$

Calculation of MS is detailed in the experimental section at the end of the manuscript.

3.3. Analytical data

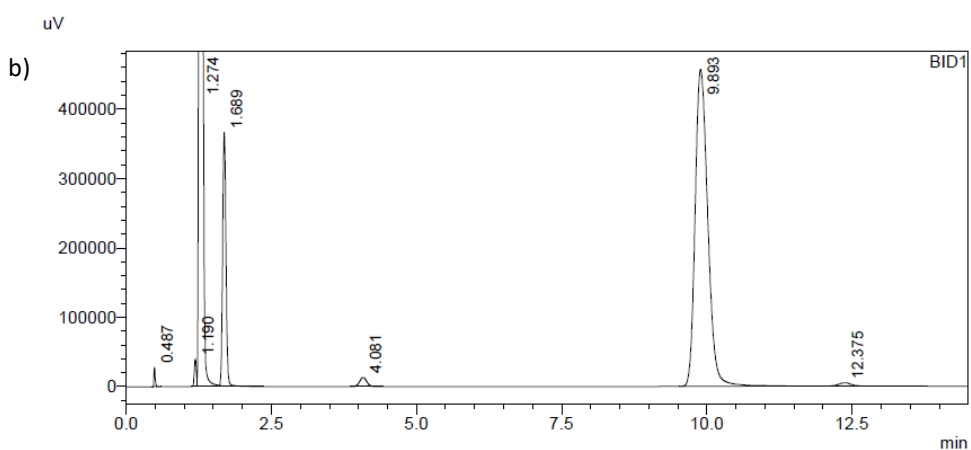
Chromatograms of gas phase for quantification of N₂O reduction

Gas phase was quantified by GC-BID, according to analytic details described at the end of the manuscript. Analyses were performed in duplicate at t_0 and at t_f , and quantification made from the mean value of the two measures.



<Peak Table>

BID1							
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	1.195	280390	101552	0.755		V	
2	1.300	641196	209480	1.727		V	
3	12.061	36213197	1591534	97.518			
Total		37134783	1902566				



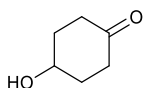
<Peak Table>

BID1							
Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.487	40716	27023	0.000			
2	1.190	99674	39206	0.000			
3	1.274	6935986	1593678	0.000		V	
4	1.689	1466491	365011	0.000		V	
5	4.081	114422	13266	0.000			
6	9.893	6921254	456628	0.000			
7	12.375	70487	4730	0.000			
Total		15649031	2499542				

Peak indexation: 0.48 min, H₂; 1.19 min, O₂; 1.30 min, N₂; 1.69 min, CO; 4.08, CH₄; 9.89, CO₂; 12, N₂O.

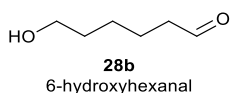
Figure S7: Gas phase analysis by GC-BID for N₂O decomposition in the presence of octan-1-ol at t₀ (a) and t = 5 h (b).

GC-MS data



27b
4-hydroxycyclohexan-1-one

GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 55 (70 %); 114 (40 %); 68 (38 %); 96 (10 %).



28b
6-hydroxyhexanal

GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 55 (100 %); 41 (95 %); 70 (58 %); 83 (15 %); 98 (3 %).

4. Références

- 1 V. C. Corberán, M. E. González-Pérez, S. Martínez-González et A. Gómez-Avilés, *Appl. Catal. Gen.*, 2014, **474**, 211–223.
- 2 R. A. Sheldon, I. W. C. E. Arends, G.-J. ten Brink et A. Dijkstra, *Acc. Chem. Res.*, 2002, **35**, 774–781.
- 3 P. L. Mills et R. V. Chaudhari, *Catal. Today*, 1999, **48**, 17–29.
- 4 H. Liang, Z. Jia, H. Zhang, X. Wang et J. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2017, **422**, 1–10.
- 5 E. A. Sales, T. R. O. de Souza, R. C. Santos et H. M. C. Andrade, *Catal. Today*, 2005, **107–108**, 114–119.
- 6 A. Kudo et H. Nagayoshi, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 109–111.
- 7 T. Sano, N. Negishi, D. Mas et K. Takeuchi, *J. Catal.*, 2000, **194**, 71–79.
- 8 C. A. Unsworth, B. Coulson, V. Chechik et R. E. Douthwaite, *J. Catal.*, 2017, **354**, 152–159.
- 9 K. D. McDonald et B. M. Bartlett, *RSC Adv.*, 2019, **9**, 28688–28694.
- 10 H. She, L. Li, Y. Sun, L. Wang, J. Huang, G. Zhu et Q. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **457**, 1167–1173.
- 11 Y.-Z. Chen, Z. U. Wang, H. Wang, J. Lu, S.-H. Yu et H.-L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 2035–2044.
- 12 P. Zhang, P. Wu, S. Bao, Z. Wang, B. Tian et J. Zhang, *Chem. Eng. J.*, 2016, **306**, 1151–1161.
- 13 A. Savara, C. E. Chan-Thaw, I. Rossetti, A. Villa et L. Prati, *ChemCatChem*, 2014, **6**, 3464–3473.
- 14 S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue et Y. Sakata, *J. Catal.*, 2009, **266**, 279–285.
- 15 Y. Liu, P. Zhang, B. Tian et J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 13849–13858.
- 16 L. Chen, J. Tang, L.-N. Song, P. Chen, J. He, C.-T. Au et S.-F. Yin, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **242**, 379–388.
- 17 F. Xie, Y. Zhang, X. He, H. Li, X. Qiu, W. Zhou, S. Huo et Z. Tang, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 13236–13243.
- 18 S. Zavaahir, Q. Xiao, S. Sarina, J. Zhao, S. Bottle, M. Wellard, J. Jia, L. Jing, Y. Huang, J. P. Blinco, H. Wu et H.-Y. Zhu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 3580–3588.
- 19 J. Yang, X. Shen, Y. Li, L. Bian, J. Dai et D. Yuan, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 1399–1409.
- 20 M. Zhang, C. Chen, W. Ma et J. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 9730–9733.
- 21 J. Böskén, R. E. Rodríguez-Lugo, S. Nappen, M. Trincado et H. Grützmacher, *Chem. Eur. J.*, 2023, **29**, e202203632.
- 22 B. Ohtani, S. Takamiya, Y. Hirai, M. Sudoh, S. Nishimoto et T. Kagiya, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1992, **0**, 175–179.
- 23 H. Zhang, Z. Zhu, Y. Wu, T. Zhao et L. Li, *Green Chem.*, 2014, **16**, 4076–4080.

Chapitre IV

Synthèse d'imines par couplage photocatalytique oxydant sous
atmosphère N₂O

Table des matières

Introduction.....	122
1. Synthèse d'imines par photocatalyse : état de l'art.....	123
1.1. Les imines, synthons clé en synthèse organique	123
1.2. Synthèse d'imines par photocatalyse sous O ₂	124
1.3. Synthèse d'imines sous N ₂ O	129
2. Préparation d'imines avec Ag/TiO ₂ sous atmosphère N ₂ O	129
2.1. La benzylamine comme substrat modèle.....	130
2.2. Synthèse d'imines symétriques par homo-couplage	132
2.3. Productivité	133
2.3.1. Diminution de la charge métallique	133
2.3.2. Recyclage	134
2.4. Synthèse d'imines non symétriques par couplage croisé	135
2.4.1. A partir de différents alcools et amines	135
2.4.2. Par couplage de différentes amines.....	138
2.4.3. Dérivés benzimidazoles	139
2.5. Aspects mécanistiques	140
2.5.1. Homo-couplage d'amines.....	140
2.5.2. Couplage croisé d'amines et d'alcools	143
2.6. Sélectivité O ₂ vs. N ₂ O.....	143
Conclusion	147
3. Partie expérimentale.....	149
3.1. General procedures.....	149
3.2. Preparation of catalysts and photocatalytic tests.....	150
3.3. NMR data with methylamine formation	152
3.4. Analytical data of imines products.....	153
4. Références.....	157

Introduction

Les imines (Figure 1a) sont des composés électrophiles très utilisés industriellement comme intermédiaires clés en synthèse organique dans des réactions de réduction, d'addition, de condensation ou de cycloaddition, notamment pour la préparation de composés *N*-hétérocycliques biologiquement actifs¹ tels que des antibactériens ou antifongiques, ou encore la préparation d'amines antibiotiques comme la 9-phénylpénicilline (Figure 1b).²

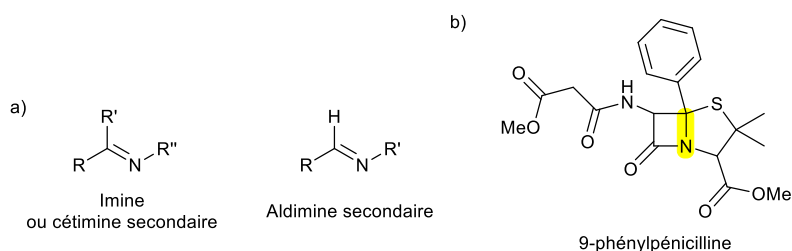


Figure 1 : a) Structures générales d'imines. b) 9-phénylpénicilline,² synthétisée à partir d'une imine (indiquée en jaune).

Les imines, dont la première synthèse par le chercheur allemand Hugo Schiff³ date de 1864, sont traditionnellement synthétisées par condensation d'une amine et d'un dérivé carbonylé avec perte d'une molécule d'eau. Alternativement, ces composés peuvent être préparés par homo-couplage d'une amine ou par couplage croisé entre une amine et un alcool. Dans ce cas, on parle de couplage oxydant, puisque l'amine ou l'alcool est dans un premier temps oxydé en dérivé carbonylé. Ces réactions nécessitent donc un agent oxydant, en général l'oxygène activé par différents catalyseurs homogènes ou hétérogènes par voie thermique ou photochimique.

Dans les chapitres précédents, le matériau Ag/TiO₂ s'est montré actif pour l'activation photocatalytique du protoxyde d'azote (N₂O). Son rôle d'agent oxydant a été validé dans le cas de l'oxydation des phosphines et étendu à l'oxydation sélective d'alcools en dérivés carbonylés. Dans ce chapitre, la valorisation du protoxyde d'azote en tant qu'oxydant sélectif est étudiée en synthèse organique pour la production d'aldimines ou cétimines (Figure 1a) en conditions douces.

Dans une première partie, un état de l'art succinct sur la synthèse des imines par photocatalyse sera décrit avec le dioxygène (O₂) comme agent oxydant. Puis, les résultats obtenus avec le protoxyde d'azote et le système catalytique Ag/TiO₂ seront présentés pour l'homo-couplage d'amines primaires en imines symétriques et pour le couplage croisé pour la production d'imines dissymétriques. Dans les deux cas, les aspects mécanistiques seront étudiés et la sélectivité entre N₂O et O₂ comparée.

¹ R. D. Patil et S. Adimurthy, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 726–744.

² L. H. Park, E. M. Leitao et C. C. Weber, *OBC*, 2024, **22**, 202–227.

³ M. E. Belowich et J. Fraser Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2003–2024.

1. Synthèse d'imines par photocatalyse : état de l'art

1.1. Les imines, synthons clé en synthèse organique

Les molécules présentant des liaisons carbone-azote sont omniprésentes dans la nature comme dans la molécule d'ADN, les acides aminés et dans de nombreux composés biologiquement actifs. De plus, la formation de la liaison carbone-azote (C-N) à partir de la double liaison correspondante est une des voies les plus utilisées en synthèse et font des imines des synthons stratégiques.⁴ Leurs voies d'accès principales sont représentées de manière synthétique sur la figure 2. Communément la plus utilisée,^{1,5} l'addition nucléophile de la fonction amine sur un dérivé carbonyle à pH adapté (env. 4-5) conduit à l'imine par élimination d'une molécule d'eau (Figure 2, b).³

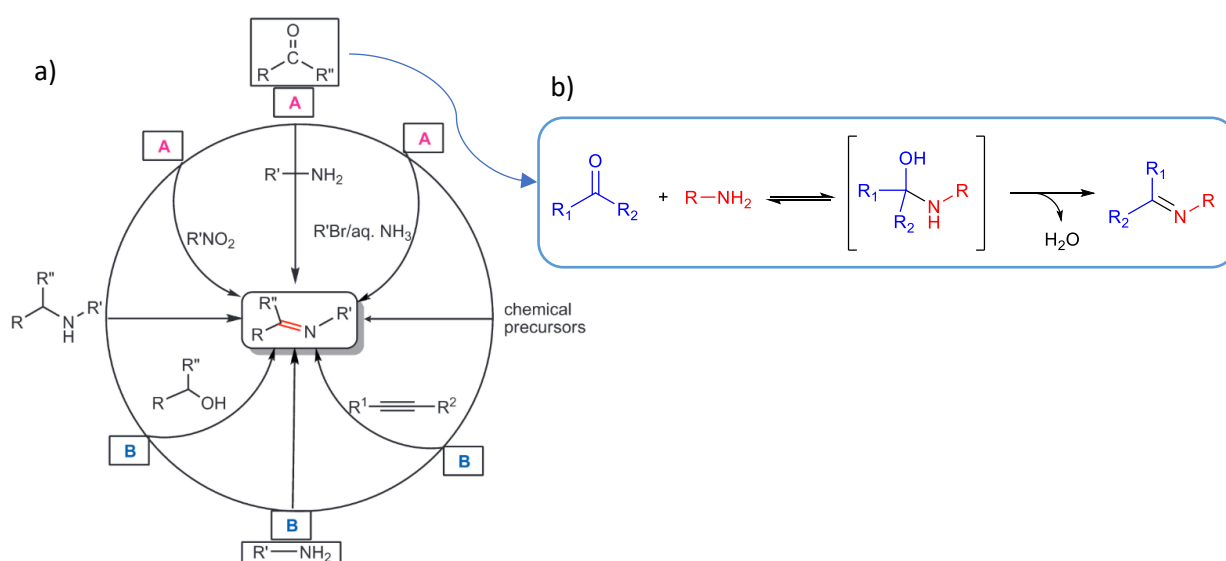


Figure 2 : Synthèse d'imines. a) Différentes voies de synthèse possibles, b) Formation d'imines par condensation entre une amine et un dérivé carbonyle.¹

Aujourd'hui, la synthèse d'imines doit être simplifiée afin de réduire la formation de déchets, la consommation d'énergie, et les étapes de purification. Ainsi, des méthodes alternatives ont été développées en présence d'oxygène comme agent oxydant⁵ :

- L'homo-couplage (HC) d'amines primaires par déshydrogénation oxydante, produisant des imines symétriques (Figure 3a).^{1,5}
- La déshydrogénation d'amines secondaires (Figure 3b), plus sélective car évitant la formation de nitriles, mais avec des structures finales moins variées.
- Le couplage croisé (CC) d'amines et d'alcools conduisant aux imines symétriques ou dissymétriques, qui permet de s'affranchir de la synthèse préalable du dérivé carbonyle (Figure 3c).

⁴ S. Kobayashi et H. Ishitani, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1069–1094.

⁵ B. Chen, L. Wang et S. Gao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 5851–5876.

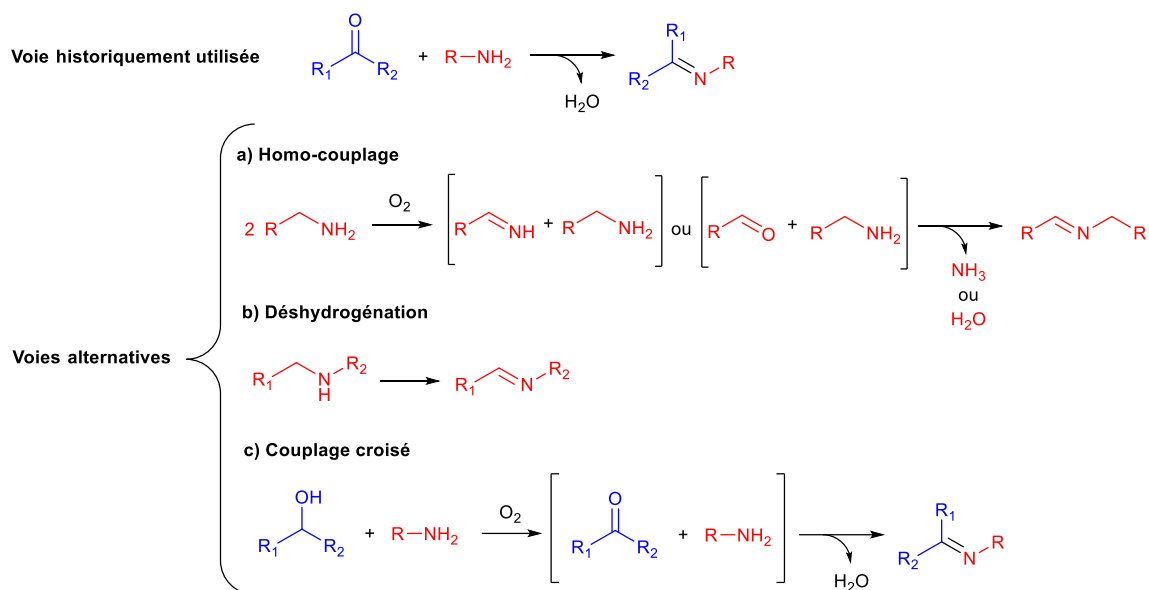


Figure 3 : Méthodes de préparation alternatives des imines.⁵

La synthèse d'imines par HC d'amines ou par CC avec les alcools a été principalement décrite avec des complexes homogènes non recyclables à base de ruthénium (Ru), d'iridium (Ir), de cuivre (Cu), de fer (Fe) ou encore de vanadium (V), nécessitant parfois l'emploi de bases ou de co-catalyseurs.⁶ Afin de favoriser la synthèse d'imines en conditions douces avec des catalyseurs hétérogènes, la photocatalyse constitue une voie intéressante.

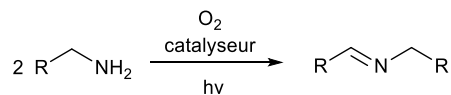
1.2. Synthèse d'imines par photocatalyse sous O₂

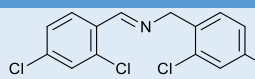
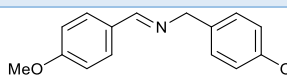
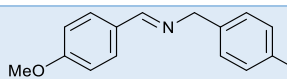
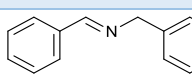
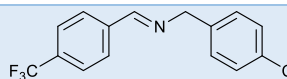
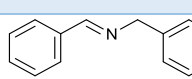
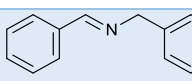
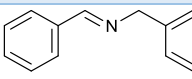
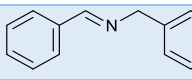
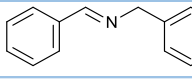
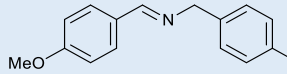
La formation d'imines par homo-couplage (HC) d'amines primaires en solution dans l'acétonitrile sous irradiation et atmosphère inerte a été décrite pour la première fois en 1985 par Ohtani *et al.* avec un catalyseur Pt/TiO₂.⁷ La plupart des synthèses par photocatalyse ont par la suite été développées à l'air ou sous atmosphère dioxygène, permettant des procédures plus simples. Le tableau 1 rassemble les réactions d'HC de la benzylamine et dérivés par photocatalyse hétérogène sous O₂.

⁶ T. Chutimasakul, W. Tirdtrakool, P. Na Nakhonpanom, H. Kreethatorn, P. Jaruwatee, T. Bunchuay et J. Tantirungrotechai, *ChemistrySelect*, 2022, **7**, e202203028.

⁷ B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto et T. Kagiya, *Chem. Lett.*, 1985, **14**, 1075–1078.

Tableau 1 : Homo-couplage d'amines par photocatalyse en présence d'O₂.



Entrée	Catalyseur	Conditions	Produit	Conv. (%)	Sél. (%)
1 ⁸	TiO ₂ P25	H ₂ O, air, > 300 nm, 1 h		40	94
2 ⁹	TiO ₂ anatase	CH ₃ CN, air, > 420 nm, 5h30		95	93
3 ¹⁰	Nb ₂ O ₅	Benzène, O ₂ , > 300 nm, 24 h		> 99	99
4 ¹¹	mpg-C ₃ N ₄ ^a	CH ₃ CN, O ₂ , 80 °C, 400-700 nm, 3h30		99	99
5 ¹²	MoS ₂ nano-feuilles	CH ₃ CN, O ₂ , 80 °C, 400-700 nm, 66 h		> 99	> 99
6 ¹³	PMPA-20 ^b	CH ₃ CN, O ₂ , 420 nm, 10 h		> 99	> 99
7 ¹⁴	Por-DETH-COF ^c	CH ₃ CN, air, 623 nm, 30 min		95	99
8 ¹⁵	Ag ₂ S@CdS	CH ₃ CN, air, 400-700 nm, 2h30		96	> 99
9 ¹⁶	Au ₂₅ X/TiO ₂ ^d	CH ₃ CN, O ₂ , 455 nm, 1h30		98	> 99
10 ¹⁷	Ag/TiO ₂	CH ₃ CN, air, 280-450 nm, 14 h		95	> 99
11 ¹⁸	Ru-POM ^e	Sans solvant, O ₂ , 400-700 nm, 24 h		99	> 99

^a mpg = « mesoporous graphitic ». ^b PMPA-2 : polymère mélamine-téréphtalaldéhyde préparé avec 20 wt% de mélange LiCl-NaCl. ^c Photocatalyseur à base de porphyrine et de « Covalent Organic Framework » (COF). ^d Au₂₅X : nanoclusters Au₂₅(PPh₃)₁₀(SC₃H₆SiO₃)₅Cl₂. ^e Ru-POM = K₆H{[Ru₂Cl(H₂O)(CH₃COO)₂]{WO(H₂O)}₂{PW₉O₃₄}}₂·14H₂O.

Le dioxyde de titane TiO₂ a montré une sélectivité en imine supérieure à 93 % (Entrées 1 et 2).^{8,9} En revanche, dans l'eau (Entrée 1), le taux de conversion est limité à 40 % afin de conserver une sélectivité de 94 %, en raison de l'hydrolyse de l'imine.⁸ Une transformation totale de la *p*-méthoxybenzylamine en imine N-substituée correspondante a été obtenue avec le pentoxyde de niobium (Nb₂O₅) sous 24 h d'irradiation dans le benzène par le groupe de Tanaka (Entrée 3).¹⁰ D'autres semi-conducteurs comme le nitrure de carbone graphite (C₃N₄)¹¹ ou le disulfure de molybdène (MoS₂)¹² ont également été décrits

⁸ N. Li, X. Lang, W. Ma, H. Ji, C. Chen et J. Zhao, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5034–5036.

⁹ X. Lang, W. Ma, Y. Zhao, C. Chen, H. Ji et J. Zhao, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 2624–2631.

¹⁰ S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura et T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1150–1153.

¹¹ F. Su, S. C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. Wang et S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 657–660.

¹² Y. R. Girish, R. Biswas et M. De, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 13871–13878.

¹³ F. Chu, Y. Hu, K. Zhang, X. Li, G. Zhao, X. Huang et G. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **634**, 159–168.

¹⁴ S. Wu, Y.-F. Zhang, H. Ding, X. Li et X. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **610**, 446–454.

¹⁵ F. Huang, X. Zhang, Y. Chang, W. Chen, H. Wu, L. Li et J. Jia, *Mol. catalysis.*, 2024, **556**, 113928.

¹⁶ H. Chen, C. Liu, M. Wang, C. Zhang, N. Luo, Y. Wang, H. Abroshan, G. Li et F. Wang, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 3632–3638.

¹⁷ S. I. Mogal, D. O. Shah, T. Mukherjee, T. Shripathi et M. K. Mishra, *ACS Omega*, 2018, **3**, 12802–12812.

¹⁸ W. Chen, H. Li, J. Song, Y. Zhao, P. Ma, J. Niu et J. Wang, *Inorg. Chem.*, 2022, **61**, 2076–2085.

à 80 °C pour obtenir une conversion complète avec des temps de réaction allant de quelques heures à plusieurs jours (Entrées 4 et 5). Plus récemment, des photocatalyseurs plus originaux à base de mélamine¹³ ou de porphyrine¹⁴ ont montré d'excellentes sélectivités (Entrées 6 et 7) et une durabilité sur plusieurs cycles sans perte d'activité. Le dopage de semi-conducteurs par des nanoparticules ou clusters métalliques a aussi été étudié pour l'homo-couplage de la benzylamine afin d'augmenter l'activité photocatalytique, notamment dans le visible. Ainsi, des catalyseurs à base de CdS¹⁵ ou TiO₂ dopés avec l'argent (Ag)¹⁷ ou l'or (Au)¹⁶ ont montré de bonnes activités avec des sélectivités totales (Entrées 8 à 10). Enfin, un polyoxométallate contenant du ruthénium (Ru) a également été décrit pour l'HC de dérivés de la benzylamine sous O₂ et sans solvant (Entrée 11).¹⁸

Les réactions d'homo-couplage d'amines primaires par photocatalyse hétérogène sous O₂ sont décrites selon deux mécanismes différents (Figure 4). La voie A passe par l'addition de l'amine de départ sur l'imine primaire, avec libération d'ammoniac (NH₃) pour conduire au produit final.^{11,14,17,18} Dans la voie B, l'imine primaire est hydrolysée en aldéhyde, qui est condensée avec l'amine de départ pour donner l'imine.^{8-10,12} Cependant, même si les deux approches sont possibles, la voie B ou voie de « l'oxygénation » semble favorisée car le dérivé carbonylé intermédiaire est facilement détecté, notamment en présence d'amines secondaires ou tertiaires.^{9,19}

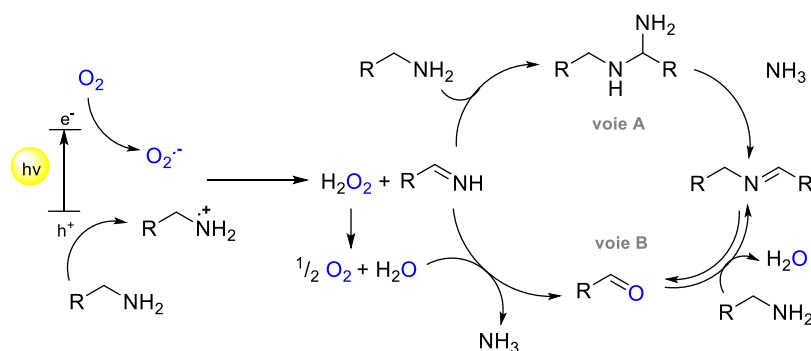


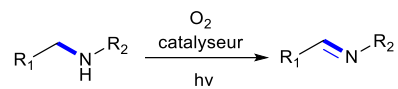
Figure 4 : Mécanisme photocatalytique d'homo-couplage d'amines primaires en imines sous O₂.

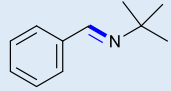
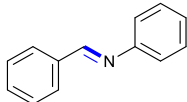
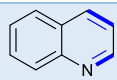
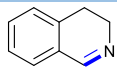
Contrairement aux réactions d'HC d'amines primaires, les exemples à partir d'amines secondaires par déshydrogénation oxydante sont plus rares mais permettent d'accéder à des imines symétriques ou non, en fonction de la structure du substrat de départ. Les composés formés ont été obtenus avec des sélectivités supérieures à 92 %, avec notamment la formation de dérivés de la quinoléine à partir des amines hétérocycliques correspondantes (Entrées 3 et 4).^{12,20}

¹⁹ X. Lang, H. Ji, C. Chen, W. Ma et J. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3934–3937.

²⁰ R. Kumar, E. H. Gleißner, E. G. V. Tiu et Y. Yamakoshi, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 184–187.

Tableau 2 : Déshydrogénation oxydante d'amines secondaires par photocatalyse sous O₂.

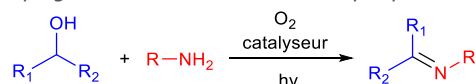


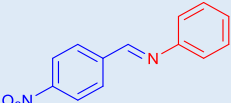
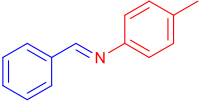
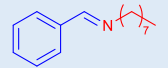
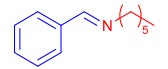
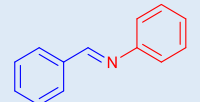
Entrée	Catalyseur	Conditions	Produit	Conv. (%)	Sél. (%)
1 ¹⁴	Por-DETH-COF ^a	CH ₃ CN, air, 623 nm, 25 min		98	99
2 ¹¹	mpg-C ₃ N ₄ ^b	CH ₃ CN, O ₂ , 80 °C, 400-700 nm, 3 h		46	92
3 ¹²	MoS ₂ nano-feuilles	CH ₃ CN, O ₂ , 80 °C, 400-700 nm, 72 h		83	> 99
4 ²⁰	Fullerène C ₇₀	CHCl ₃ , O ₂ , t.a., tamis moléculaire 4Å, 400-1000 nm, 4 h		> 99	> 99

^a Photocatalyseur à base de porphyrine et de « Covalent Organic Framework » (COF).

De même, peu d'exemples décrivent la synthèse d'imines par le couplage croisé (CC) d'amines et d'alcools (Tableau 3), bien qu'intéressant pour la production d'imines symétriques ou non en fonction de la structure des substrats utilisés.

Tableau 3 : Couplage croisé d'amines et d'alcools par photocatalyse sous O₂.



Entrée	Catalyseur	Conditions	Produit	Conv. (%)	Sél. (%)
1 ²¹	Ag-Pd/g-C ₃ N ₄	Hexane, Cs ₂ CO ₃ (1,4 équiv.), air, 400-800 nm, 10 h		98	> 99
2 ²²	BiVO ₄	Cyclohexane, Cs ₂ CO ₃ (1 équiv.), air, 400-800 nm, 12 h		73	> 99
3 ²³	Ni-SA@PCN ^a	Trifluorotoluène, O ₂ , 420 nm, 20 h		73	99
4 ²⁴	CdS-SnS ₂	Hexane, air, > 420 nm, 6 h		95	> 99
5 ²⁵	CdS/CeO ₂	Hexane, air, > 420 nm, 36 h		> 99	97

^a Ni « Single Atom » sur nitrure de carbone polymérique.

Le système catalytique Ag-Pd/g-C₃N₄ a montré de très bonnes conversion et sélectivité lors du couplage de dérivés de l'alcool benzylique avec l'aniline en milieu basique (Entrée 1).²¹ Des résultats

²¹ J. Ma, X. Yu, X. Liu, H. Li, X. Hao et J. Li, *Mol. Catal.*, 2019, **476**, 110533.

²² X. Yu, Z. Wang, E. Li, X. Li, M. Cui et C. Guo, *Catal. Lett.*, 2022, **152**, 1244–1255.

²³ J. Ma, F. Zhang, Y. Tan, S. Wang, H. Chen, L. Zheng, H. Liu et R. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 18383–18392.

²⁴ X.-P. Tan, L. Chen, S. Shen, J.-K. Guo, C.-T. Au et S.-F. Yin, *Appl. Catal., A*, 2022, **640**, 118660.

²⁵ F. Sun, J. Song, H. Wen, X. Cao, F. Zhao, J. Qin, W. Mao, X. Tang, L. Dong et Y. Long, *Inorg. Chem.*, 2023, **62**, 17961–17971.

similaires ont été obtenus avec le vanadate de bismuth (BiVO_4) dans des conditions proches (Entrée 2).²² Plus récemment, lors du couplage de dérivés de l'alcool benzylique avec différentes amines aliphatiques introduites en excès (4 équiv. vs. alcool), un matériau à base de nickel (Ni) déposé sur le nitrure de carbone (C_3N_4) a généré d'excellentes sélectivités en imine pour des taux de conversion entre 30 et 81 % (Entrée 3).²³ Enfin, le sulfure de cadmium (CdS) en hétérojonction avec le sulfure d'étain (SnS_2)²⁴ ou l'oxyde de cérium (CeO_2)²⁵ s'est aussi avéré efficace sous lumière visible pour différents alcools benzyliques et amines (Entrées 4 et 5).

En choisissant judicieusement les substrats de départ, des dérivés benzimidazoles peuvent être obtenus par couplage croisé entre un alcool et une diamine *via* la formation d'une imine intermédiaire (Figure 5).

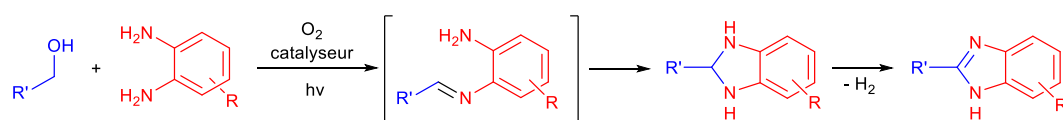


Figure 5 : Synthèse de benzimidazoles par couplage croisé.

Ces hétérocycles sont des composés d'intérêt en chimie thérapeutique, notamment pour leurs activités antibactériennes, antivirales et anticancéreuses.²⁶ Cette synthèse sous irradiation en présence de dioxygène constitue une alternative douce et durable, au regard des méthodes classiques sous activation thermique en présence d'oxydants forts et en conditions acides.²⁷ Les semiconducteurs sont des catalyseurs de choix pour cette réaction qui permettent à la fois la formation de l'imine intermédiaire, mais aussi la cyclisation et la déshydrogénation pour générer l'hétérocycle cible. Le matériau mpg- C_3N_4 a permis la synthèse de benzoxazoles, benzimidazoles et benzothiazoles,¹¹ avec des sélectivités jusqu'à 98 % (Tableau 4, entrée 1). Un chauffage à 100 °C est toutefois nécessaire, pour faciliter la cyclisation de l'imine. Un autre catalyseur de palladium a conduit à des dérivés benzimidazoles (Entrée 2)²⁸ avec des rendements isolés de 55 à 95 %. Plus récemment, un système photocatalytique à base d'oxyde de cuivre (CuO) et d'argent s'est montré actif avec des rendements entre 80 et 95 % pour le couplage de l'*o*-phénylènediamine et des aldéhydes aromatiques (Entrée 3).²⁹

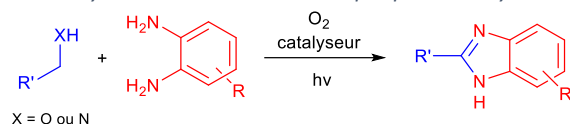
²⁶ B. Narasimhan, D. Sharma et P. Kumar, *Med Chem Res*, 2012, **21**, 269–283.

²⁷ Y. Qin, M. Hao, Z. Ding et Z. Li, *J. Catal.*, 2022, **410**, 156–163.

²⁸ A. Bermejo-López, *et al.*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 14405–14415.

²⁹ Z. Mirzapour et M. Jafarzadeh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024, **63**, 7673–7687.

Tableau 4 : Synthèse de benzimidazoles par photocatalyse avec O₂.



Entrée	Catalyseur	Conditions	Produit	Conv. (%)	Rdt. (%)
1 ¹¹	mpg-C ₃ N ₄	CH ₃ CN, O ₂ , 100 °C, 400-700 nm, 3 h		99	98
2 ²⁸	PCN-222(Pd) ^a	CH ₃ CN, air, t.a., 48 h, 480 nm, puis 50 °C, 5 h		n.d.	95
3 ²⁹	CuO@Ag/NH ₂ -MIL-88B ^b	EtOH, air, 55 °C ^c , 400-700 nm, 3 h		n.d.	95

^a Pd déposé sur un réseau métallo-organique. ^b CuO et Ag déposés sur un réseau métallo-organique. ^c Température générée par la lampe.

1.3. Synthèse d'imines sous N₂O

Le protoxyde d'azote N₂O connu pour sa sélectivité en tant qu'oxydant avec libération de N₂ et H₂O n'a jamais été décrit pour la synthèse d'imines par photocatalyse. Actuellement, un seul exemple de la littérature rapporte l'homo-couplage oxydant de la benzylamine, avec un complexe de ruthénium (Ru) sous activation thermique. Toutefois, en fonction du substituant sur le cycle aromatique, la formation du benzonitrile par déshydrogénation est généralement favorisée au détriment de l'imine (Figure 6).³⁰ Par ailleurs, l'activation du N₂O n'a pas été corroborée par les auteurs en mesurant sa consommation et la formation de N₂.

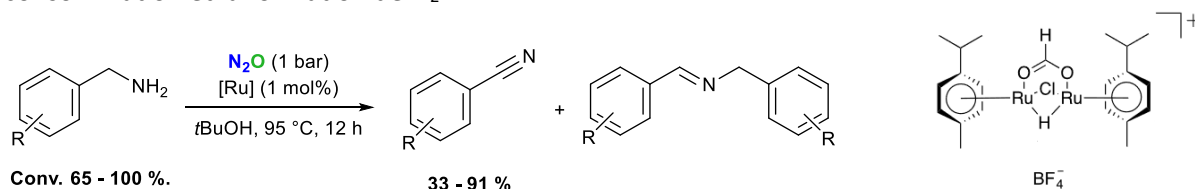


Figure 6 : Oxydation de benzylamines sous atmosphère N₂O avec un complexe de Ru.³⁰

2. Préparation d'imines avec Ag/TiO₂ sous atmosphère N₂O

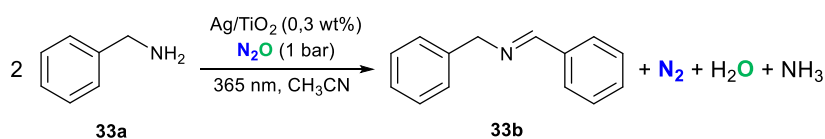
Sur la base des résultats obtenus dans les chapitres précédents, le matériau Ag/TiO₂, développé pour l'activation du protoxyde d'azote a été évalué pour la réaction d'homo-couplage (HC) d'amines avec notamment la benzylamine comme substrat modèle. Ensuite, la réaction a été étendue à la synthèse d'autres imines symétriques, puis à différents couplages croisés pour la préparation d'imines dissymétriques. Après une étude mécanistique, la sélectivité entre N₂O et O₂ a été comparée.

³⁰ B. A. L. Sacchelli, *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 1512–1523.

2.1. La benzylamine comme substrat modèle

Le protoxyde d'azote a été pour la première fois utilisé en tant qu'agent oxydant pour la synthèse d'imines par couplage photocatalytique d'amines. Le matériau à base d'argent déposé sur TiO₂ (Ag/TiO₂) a été évalué dans la réaction d'homo-couplage de la benzylamine (**33a**) pour former sélectivement l'imine symétrique correspondante (**33b**) (Tableau 5). Les co-produits de la réaction sont l'ammoniac (NH₃) issu de l'amine de départ, l'eau (H₂O) formée par déshydrogénéation oxydante de l'amine primaire, et le diazote (N₂) issu de la décomposition de N₂O.

Tableau 5 : Expériences témoins pour le couplage de la benzylamine sous atmosphère N₂O avec Ag/TiO₂.^a



Entrée	Variation des conditions	Temps	Conversion (%) ^b	Rendement (%) ^b
1	Standard	15 min	> 99	87 (83) ^c
2	Sans catalyseur	1 h	< 1	n.d.
3	Sans lumière	1 h	7	2
4	Catalyseur TiO ₂	2 h	20	< 1
5	Atmosphère Ar	1 h	68	< 1 (5) ^d

^a Conditions de réaction : benzylamine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²).

^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Rendement isolé obtenu à partir de l'échelle 0,96 mmol de benzylamine. ^d Rendement en dibenzylamine.

La benzylamine (**33a**) a été sélectivement transformée en *N*-benzyl-1-phénylméthanimine (**33b**) dans l'acétonitrile après seulement 15 min d'irradiation à 365 nm sous une atmosphère de protoxyde d'azote (Tableau 6, entrée 1). La quantification de la phase gaz par CPG-BID a permis de mettre en évidence la formation quantitative de diazote (N₂) issu de la transformation de N₂O. Par ailleurs, aucune oxydation n'est observée en absence de catalyseur (Entrée 2) ou d'irradiation (Entrée 3). Avec le dioxyde de titane non dopé, l'imine cible n'est pas détectée malgré un taux de conversion de 20 % de la benzylamine (Entrée 4), de même que sous atmosphère inerte avec 68 % de taux de conversion et 5 % de rendement en dibenzylamine (**33c**) (Entrée 5). En effet, quand l'activation de N₂O n'est pas permise (pas d'argent sur TiO₂ ou atmosphère argon), l'amine de départ peut être transformée par déshydrogénéation (Figure 7) avec formation de H₂ vérifiée et quantifiée par CPG, puis par cyclisation sous l'action des UV. La formation des amines **34**, **35** et **36** a par exemple déjà été reportée sous irradiation UV ou par déshydrogénéation catalytique.^{31,32,33}

³¹ N. M. Gray, B. K. Cheng, S. J. Mick, C. M. Lair et P. C. Contreras, *J. Med. Chem.*, 1989, **32**, 1242–1248.

³² A. Tlahuext-Aca, O. Hernández-Fajardo, A. Arévalo et J. J. García, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15997–16005.

³³ J. Tsuji, K. Sakai, H. Nemoto et H. Nagashima, *J. Mol. Catal.*, 1983, **18**, 169–176.

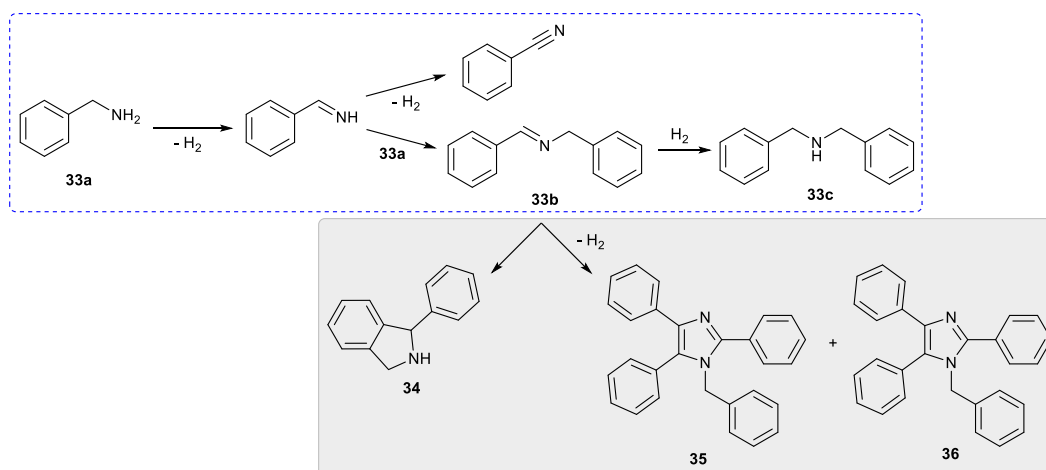


Figure 7 : Formation de produits secondaires par déshydrogénation et cyclisation.

Le suivi cinétique de la réaction d'HC de **33a** sous N_2O avec Ag/TiO_2 montre qu'une conversion complète est atteinte en 15 minutes (Figure 8). Le rendement en imine **33b** diminue ensuite légèrement compte tenu de la réaction d'hydrolyse en aldéhyde et amine.

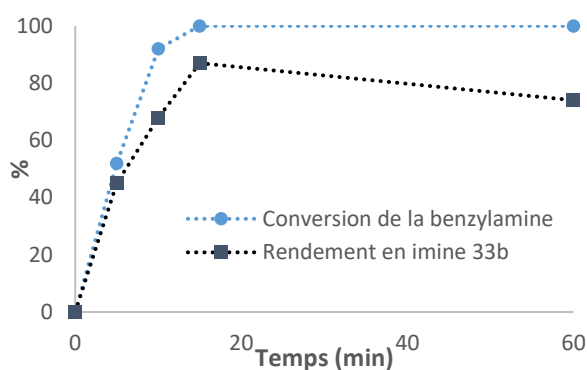


Figure 8 : Suivi cinétique de l' homo-couplage de la benzylamine sous atmosphère N_2O avec Ag/TiO_2 .

Différents types de TiO_2 contenant la phase anatase dopée par l'argent ont été évalués dans la réaction d'HC de **33a** en **33b** sous N_2O avec un ratio S/Ag de 1000 (Tableau 6). Le catalyseur préparé avec TiO_2 P25 (Entrée 1) montre une activité supérieure avec une conversion de 76 % comparé à ceux préparés à base d'anatase commercial (Entrée 2) ou synthétisé par voie sol-gel (Entrée 3). Ces résultats sont en accord avec ceux décrits dans le chapitre 2 pour le transfert de l'atome d'oxygène de N_2O vers la triphénylphosphine.

Tableau 6 : Influence de la phase de TiO_2 pour le couplage oxydant de la benzylamine sous atmosphère N_2O .^a

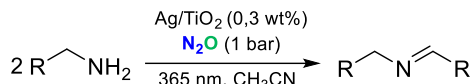
Entrée	TiO_2	Conv. (%) ^b	Sél. (%) ^b	TOF (h^{-1}) ^c
1	Aéroxide P25	76	87	4 407
2	Anatase commercial	9	> 99	472
3	Anatase préparé par voie sol-gel	21	81	1 101

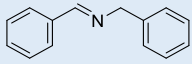
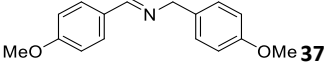
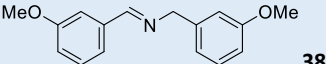
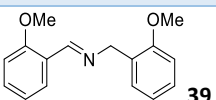
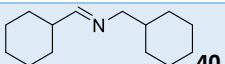
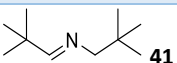
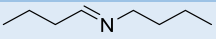
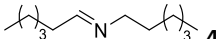
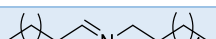
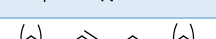
^a Conditions de réaction : benzylamine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO_2 (10 mg ; 0,3 wt% Ag ; 0,297 μ mol Ag ; 0,001 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 1000), 1 bar N_2O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH_3CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t = 15 min. ^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c « Turn-over Frequency », rapport molaire de la quantité d'amine consommée sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure.

2.2. Synthèse d'imines symétriques par homo-couplage

La réaction d'HC a été étendue aux dérivés de la benzylamine ou à des amines aliphatiques, avec des temps de réaction optimisés pour garantir une sélectivité maximale en produit final (Tableau 7).

Tableau 7 : Homo-couplage d'amines primaires par Ag/TiO₂ sous atmosphère N₂O.^a



Entrée	Produit	Temps (min)	Conversion (%) ^b	Sélectivité (%) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
1	 33b	15	> 99	87 (83) ^d	712
2	 37	15	79	> 99	712
3	 38	15	94	> 99	582
4	 39	30	94	99	488
5	 40	15	99	92 (67) ^d	511
6	 41	15	> 99	> 99	1133
7 ^e	 42	30	> 99	> 99	4092
8 ^e	 43b	45	98	98	2728
9 ^e	 44	45	94	> 99	3095
10 ^e	 45	60	> 99	99 (85) ^d	2938

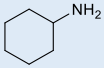

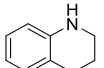

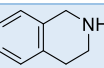

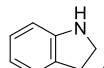

^a Conditions de réaction : benzylamine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²).

^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène ou aire relative). ^c « Turn-over Frequency », rapport molaire de la quantité d'amine consommée, sur le nombre d'Ag de surface par heure. ^d Rendement isolé. ^e 10 mg Ag/TiO₂ (0,3 wt% ; 0,001 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100).

Pour les dérivés de la benzylamine, la présence d'un groupe électrodonneur méthoxy sur les différentes positions du noyau aromatique ne semble pas avoir d'influence sur la sélectivité (Entrées 2-4), hormis un temps de réaction plus long pour la position ortho compte tenu de l'encombrement stérique. Cette observation est en accord avec les résultats de la littérature avec O₂ comme agent oxydant.^{11,14,16,20} La cyclohexaneméthylamine moins réactive a été oxydée en imine **40** avec une sélectivité de 92 % après seulement 15 min (Entrée 5). D'excellentes performances catalytiques en termes d'activité et de sélectivité ont également été observées pour d'autres amines aliphatiques (Entrées 7-10), justifiant d'une diminution de la charge catalytique à 0,1 mol% (S/M = 1000) avec d'excellents TOF, et notamment de 4000 h⁻¹ pour la butylamine (Entrée 7). L'allongement de la chaîne carbonée de C-4 à C-8 nécessite toutefois des temps plus longs pour une conversion totale.

L'étude a ensuite été étendue à des amines cycliques (dérivés cyclohexanique, pipéridinique et pyrrolidinique) (Tableau 8).

Tableau 8 : Oxydation d'autres amines avec Ag/TiO₂ sous atmosphère N₂O.^a

Entrée	Substrat	Produit	Temps (h)	Conversion (%) ^b	Sélectivité (%) ^b
1	 46a	 46b	2	96	31
2	 47a	 47b	15	> 99	56
3	 48a	 48b	5	> 99	55
4	 49a	 49b	15	24	96

^a Conditions de réaction : amine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²).

^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène ou aire relative).

La cyclohexylamine **46a** est ainsi oxydée en cyclohexanone **46b** (Entrée 1), avec une faible sélectivité et sans formation du produit de couplage en raison de l'encombrement stérique, comme déjà décrit dans la littérature sous O₂.¹⁹ Des dérivés de la pipéridine ont également été déshydrogénés avec des sélectivités modestes autour de 55 % pour la formation des composés **47b** et **48b** (Entrées 2-3). La transformation de l'amine **49a** en **49b** est en revanche moins favorisée,^{10,11} avec une conversion de seulement 24 % après 15 h d'irradiation mais avec une excellente sélectivité de 96 % (Entrée 4).

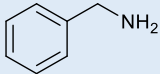
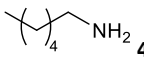
2.3. Productivité

La productivité des réactions d'homo-couplage d'amines sous N₂O a également été étudiée. Ainsi, la charge métallique et le recyclage, deux critères de performances du catalyseur Ag/TiO₂, ont été évalués.

2.3.1. Diminution de la charge métallique

Dans un premier temps, la diminution de la charge catalytique a été évaluée dans les réactions d'HC de la benzylamine **33a** et de l'hexylamine **43a** (Tableau 9). Pour l'amine **33a**, la charge métallique a été réduite de 1 mol% (S/Ag = 100) à 0,1 mol% (S/Ag = 1000) sans perte de l'activité ou de la sélectivité (Entrées 1-3). La même tendance est observée avec l'amine aliphatique **43a** (Entrées 4-7), avec une charge catalytique réduite jusqu'à 0,01 mol% (S/Ag = 10 000). Un temps de réaction de 14 h est cependant nécessaire pour atteindre une conversion complète. Dans les deux cas, une charge catalytique de 0,1 mol% (S/Ag = 1000) semble être un bon compromis offrant des valeurs de TOF maximales de 4 407 et 2728 h⁻¹ (Entrées 3 et 6).

Tableau 9 : Impact de la charge métallique pour le couplage oxydant de la benzylamine et de l'hexylamine. ^a

Entrée	Amine	Ratio S/Ag	Temps (min)	Conv. (%) ^b	Sél. (%) ^b	TOF (h ⁻¹) ^c
1	 33a	100	15	>99	87	712
2		200	15	>99	85	1 549
3		1000	25	>99	82	4 407
4	 43a	100	15	>99	86	525
5		200	15	>99	82	1 353
6		1000	45	98	98	2 728
7 ^d		10 000	840	>99	93	1 049

^a Conditions de réaction : amine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (0,3 wt% Ag), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c « Turn-over Frequency », rapport molaire de la quantité d'amine consommée sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure. ^d amine (2,4 mmol ; 1 équiv.), 10 mg Ag/TiO₂ (0,3 wt%), N₂O (87 mL de phase gaz ; 3,55 mmol ; 1,5 équiv.).

2.3.2. Recyclage

Un avantage important de la catalyse hétérogène réside dans la possibilité de récupérer facilement le catalyseur en fin de réaction par filtration ou centrifugation et de le réutiliser. Le recyclage a été étudié à partir de 400 mg de Ag/TiO₂ dans la réaction d'HC de la benzylamine (Figure 9). Après conversion totale, le catalyseur est isolé par centrifugation, lavé et séché. Lors du deuxième cycle, une chute de la conversion à 30 % est observée (Figure 9a). Au cycle 8, une régénération du catalyseur sous flux d'oxygène se traduit par une conversion de 97 % après 1 h, mais un rendement en imine **33b** de 52 %. Il est probable que le traitement sous oxygène permette de reformer Ag⁺, essentiel à l'activation de N₂O.

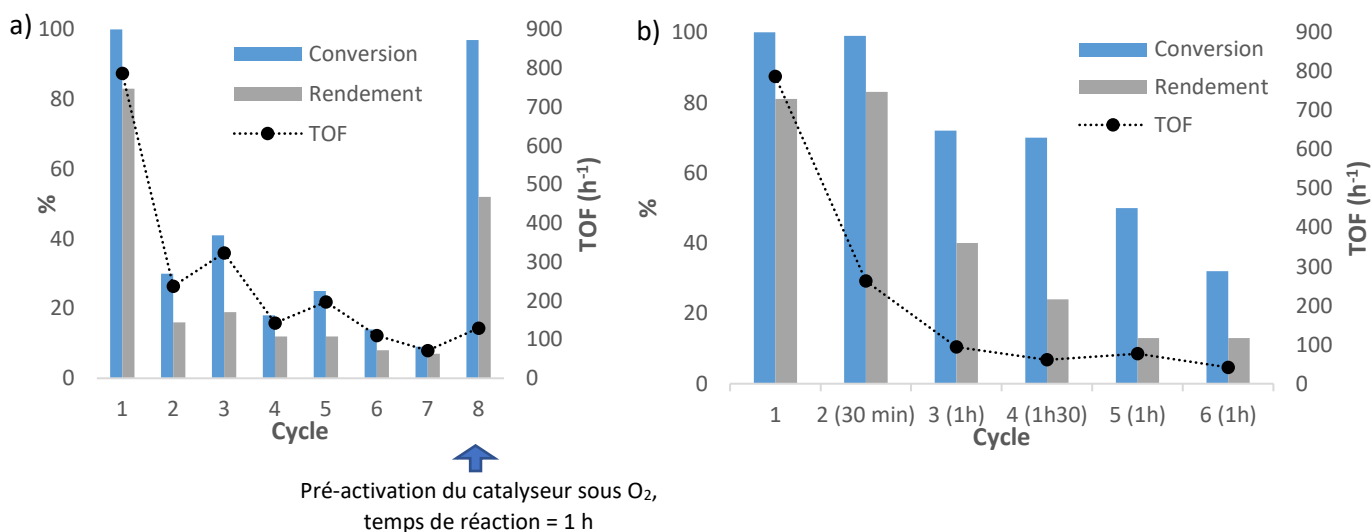


Figure 9 : Recyclage de Ag/TiO₂ pour la réaction d'auto-couplage de la benzylamine sous atmosphère N₂O, a) sans activation du catalyseur des cycles 1 à 7, t = 10 min ; b) avec activation thermique du catalyseur sous O₂ avant chaque réutilisation, temps de réaction variable.

Conditions de réaction : amine (1 équiv.), CH₃CN (80 mM), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N₂O (1,4-3 équiv.), Ag/TiO₂ (0,3 wt% Ag ; 0,01 équiv. métal, i.e. ratio S/M = 100). Conversion et rendements déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène). « Turn-Over Frequency » (TOF) : rapport molaire de la quantité de benzylamine transformée sur la quantité d'atomes d'Ag de surface et par heure.

De fait, le recyclage a été réalisé avec une activation thermique du catalyseur sous O₂ avant chaque utilisation (Figure 9b). Une conversion de 99 % de la benzylamine **33a** et un rendement en imine **33b**

de 83 % après 30 min d'irradiation sont ainsi conservés sur les deux premiers cycles mais diminuent dès le 3^{ème} cycle.

La diminution de l'activité peut aussi s'expliquer par la perte des NPs d'Ag dans le milieu réactionnel. Pour ce faire, la quantification du métal après différents traitements du catalyseur a été réalisée par ICP (Tableau 10).

Tableau 10 : Mesures du décrochage de Ag par ICP-OES.

Entrée	Utilisation de Ag/TiO ₂	Pertes de Ag mesurées par ICP ^a
1	Homo-couplage de la benzylamine	53 %
2	Homo-couplage de la benzylamine + lavage dans l'eau	67 %
3	Suspension 1 h dans l'eau	5 %
4	Suspension 1 h dans MeCN	< 1 %
5	Suspension 1 h dans MeCN + 365 nm	8 %

^a Quantification par ICP-OES de la solution filtrée et acidifiée.

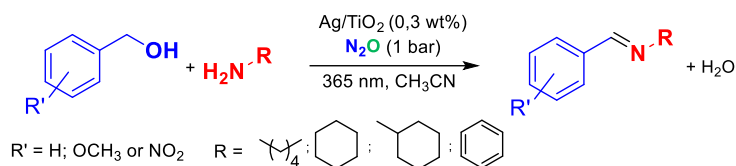
Après centrifugation, le surnageant dosé par ICP-OES contient 53 % de la quantité d'argent du catalyseur (Entrée 1) suggérant la perte des particules métalliques de la surface du semi-conducteur. Après un lavage à l'eau, une perte de 14 % de la quantité de Ag initialement présente sur TiO₂ est mesurée. Donc après un test photocatalytique et un lavage du catalyseur, 67 % de la quantité de Ag est perdue (Entrée 2). Un faible décrochage de l'argent semble lié à sa mise en suspension dans l'acétonitrile avec ou sans irradiation UV (Entrées 4-5) et/ou à sa suspension dans l'eau (Entrée 3). Ainsi, seule la présence d'espèces réactionnelles (amine, imine, N₂O) semble responsable du décrochage du métal afin d'expliquer les 53 % de pertes observées après seulement 15 min de réaction. Ces pertes d'argent couplées à un changement du degré d'oxydation du métal permettent d'expliquer la chute des performances catalytiques lors des recyclages.

2.4. Synthèse d'imines non symétriques par couplage croisé

2.4.1. A partir de différents alcools et amines

Les conditions de couplage oxydant d'amines avec Ag/TiO₂ sous atmosphère N₂O ont été étendues à la synthèse de différentes imines dissymétriques par couplage croisé (CC) d'amines et d'alcools. Le tableau 11 résume les résultats obtenus dans les conditions optimisées, avec des dérivés de l'alcool benzylique et différentes amines aliphatiques ou aromatiques comme substrat de départ. Les temps de réactions ont été contrôlés afin de maximiser les sélectivités.

Tableau 11 : Couplage croisé d'amines et d'alcools benzyliques.^a



Entrée	Produit	Temps (min)	Conv. (%) ^b	Rendement (%) ^c	Sél. (%) ^d	TOF (h ⁻¹) ^e
1	 50	5	50	50	99	787
2	 51	30	98	79	81	818
3	 52	30	> 99	79	79	818
4	 53	15	30	24	80	614
5	 54	15	43	37	86	157
6	 55	15	84	73	87	378
7	 56	15	> 99	69	69	1007
8	 57	90	75	58	77	409
9	 58	120	49	28	57	173

^a Conditions de réaction : alcool (0,24 mmol ; 1 équiv.), amine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Conversion de l'alcool déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Déterminé d'après l'aire relative en CPG. ^d Sélectivité en imine dissymétrique = rendement/conversion. ^e « Turn-over Frequency », rapport molaire de la quantité d'alcool consommée sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure.

L'imine **50** est obtenue sélectivement après 5 min de réaction à partir de l'alcool benzylique (**19a**) et de l'hexylamine (**43a**) pour un taux de conversion de l'alcool de 50 % (Entrée 1). Après 15 min, la conversion est quasi-totale au détriment de la sélectivité voisine de 70% liée à la formation de l'imine symétrique **43b** par HC de l'amine de départ. De ce fait, la quantité d'amine devient limitante et donc insuffisante pour assurer le couplage avec l'alcool. Le CC entre l'alcool **19a** et la cyclohexylamine ou la cyclohexaneméthylamine a conduit à des sélectivités importantes en imines **51** et **52** pour des taux de conversion en alcool supérieurs à 98 % après 30 min, les réactions d'homo-couplage de ces amines étant moins favorisées (Entrées 2 et 3). Ensuite, le caractère moins nucléophile de l'aniline rend la réaction de CC plus difficile avec une conversion en alcool de seulement 30 % (Entrée 4). L'effet de différents substituants sur le cycle aromatique de l'alcool benzylique a également été étudié pour le couplage croisé avec l'hexylamine (**43a**) (Entrées 5-9). La présence du groupement méthoxy en position para a peu d'impact sur les résultats comparé à la réaction avec l'alcool sans substituant

(Entrée 1) avec une conversion totale de l'alcool de départ en 15 min et un TOF autour de 1000 h^{-1} (Entrée 7). En revanche, les résultats montrent que plus le groupement électrodonneur est proche de la fonction alcool (positions méta et ortho), plus la réaction est défavorisée pour des raisons stériques (Entrées 5 et 6). La synthèse des imines **57** et **58** est défavorisée pour des raisons non seulement stériques mais aussi électroniques (Entrées 8 et 9) liées au groupement nitro électroattracteur. Par ailleurs, le couplage entre la butylamine et l'alcool *o*-nitrobenzylique a conduit à la formation d'un dérivé indazolone par cyclisation sous l'effet des UV, comme décrit par Zhu *et al* (Figure 10).³⁴ Ce produit de réaction est par ailleurs formé sans rôle de N_2O dans le mécanisme, les mêmes résultats ayant été obtenus sous atmosphère d'argon.

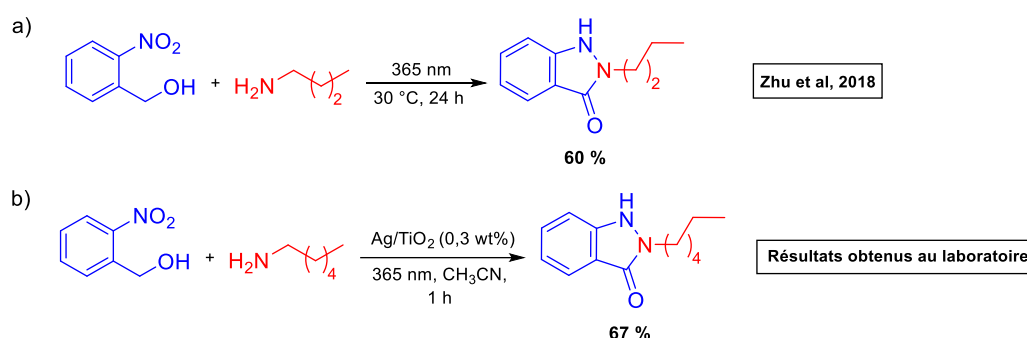
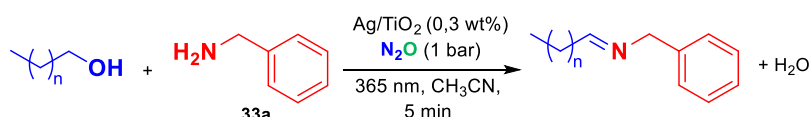
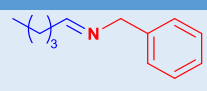
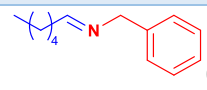
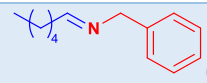


Figure 10 : Formation de dérivés indazolone à partir d'amines primaires et de l'alcool *o*-nitrobenzylique. a) d'après les conditions décrites par Zhu *et al*.³⁴ b) dans les conditions photocatalytiques déjà décrites, sous atmosphère Ar ou N_2O .

D'autres imines non symétriques ont été obtenues par couplage croisé entre la benzylamine **33a** et des alcools aliphatiques (Tableau 12).

Tableau 12 : Couplage croisé d'amines et d'alcools aliphatiques.^a



Entrée	Produit	Conv. Alcool et amine (%) ^b	Rendement (%) ^c	Sél. (%) ^d	TOF (h^{-1}) ^e
1	 59	Alcool : 29 Amine : 82	34	> 99	456
2	 60	Alcool : 32 Amine : 79	32	> 99	504
3 ^f	 60	Alcool : n.d. Amine : 97	48	49 ^g	n.d.

^a Conditions de réaction : alcool (0,24 mmol ; 1 équiv.), amine (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO_2 (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N_2O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH_3CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), $t = 5$ min. ^b Conversion déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Déterminé d'après l'aire relative en CPG. ^d Sélectivité = rendement/conversion de l'alcool. ^e « Turn-over Frequency », rapport molaire de la quantité d'alcool consommée sur le nombre d'atomes d'Ag de surface et par heure. ^f 4 équivalents d'alcool. ^g Rendement/conversion de l'amine.

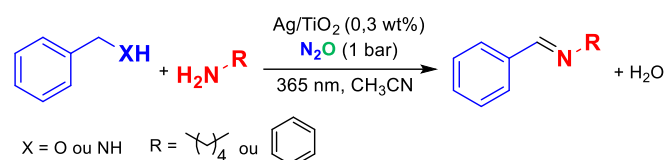
³⁴ J. S. Zhu, N. Kraemer, C. J. Li, M. J. Haddadin et M. J. Kurth, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 15493–15498.

Les imines **59** et **60** formées sont cependant moins stables que les imines conjuguées précédemment décrites et donc plus facilement hydrolysées en aldéhydes. Ainsi, les sélectivités optimales sont obtenues après 5 minutes pour de faibles taux de conversion en alcool (Entrées 1 et 2). La conversion élevée de l'amine observée dans les deux cas s'explique par la formation compétitive du produit d'HC. Afin de limiter ce co-produit, la réaction réalisée avec 4 équivalents d'hexanol (Entrée 3) a permis d'améliorer sensiblement le rendement à 48 % en 5 min, contre 32 % avec 1 équivalent d'alcool (Entrée 2).

2.4.2. Par couplage de différentes amines

La synthèse d'imines non symétriques par couplage croisé, décrite jusqu'à présent à partir d'un alcool et d'une amine, peut aussi être envisagée à partir de deux amines différentes. Afin de vérifier la meilleure stratégie à adopter, les deux approches ont été comparées (Tableau 13).

Tableau 13 : Préparation d'imines non symétriques pour couplage croisé amine-amine ou amine-alcool. ^a



Entrée	Produit	Type de couplage	Temps (min)	Conv. (%) ^b	Sél. (%) ^c
1	50	Amine-amine	5	49	53
2	50	Alcool-amine	5	50	99
3	53	Amine-amine	30	> 99	14
4	53	Alcool-amine	30	> 99	35

^a Conditions de réaction : benzylamine ou alcool benzylique (0,24 mmol ; 1 équiv.), hexylamine ou aniline (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Conversion de la benzylamine ou de l'alcool benzylique déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Sélectivité = rendement/conversion.

Le couplage de la benzylamine **33a** avec l'hexylamine **43a** a conduit à l'imine dissymétrique **50** (Entrée 1) avec une sélectivité de 53 %, contre 99% pour la réaction entre l'alcool benzylique et l'amine **37a** (Entrée 2). Cette différence s'explique par la formation de quatre produits potentiels en présence de deux amines : deux issus de l'HC et deux du CC. La synthèse de l'imine **53** a également montré une sélectivité plus faible par couplage croisé entre la benzylamine **33a** et l'aniline, comparé au couplage alcool-amine équivalent (Entrées 3 et 4). En accord avec des résultats de la littérature avec O₂ comme

agent oxydant,^{6,35} le CC réalisé sous N₂O entre deux amines entraîne la formation de nombreux produits secondaires, par opposition au couplage croisé entre un alcool et une amine qui constitue une meilleure stratégie afin de produire sélectivement des imines non symétriques.

2.4.3. Dérivés benzimidazoles

Les réactions croisées peuvent également conduire à la formation de dérivés benzimidazoles à partir de substrats judicieusement choisis, par cyclisation de l'imine intermédiaire formée. Des couplages sous atmosphère N₂O avec Ag/TiO₂ ont été réalisées entre l'alcool benzylique ou la benzylamine, et le 1,2-diaminobenzène ou le 2-aminothiophénol dans le but de préparer les benzimidazole et benzothiazole correspondants (Tableau 14).

Tableau 14 : Synthèse de dérivés benzimidazoles par Ag/TiO₂ sous atmosphère N₂O.^a

Entrée	X	X'	Temps (h)	Conv. (%) ^b	Rdt. A (%) ^c	Rdt. B (%) ^c
1	O	NH	15	64	33	23
2	O	NH	24	94	43	21
3	O	S	15	98	18	48
4 ^d	O	S	15	> 99	20	36
5	NH	NH	15	82	30	3
6 ^e	NH	NH	27	87	22	3

^a Conditions de réaction : benzylamine ou alcool benzylique (0,24 mmol ; 1 équiv.), aniline substitué (0,24 mmol ; 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), CH₃CN (3 mL), LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Conversion de la benzylamine ou de l'alcool benzylique déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Rendement relatif. ^d T = 80 °C. ^e t = 24 h, puis 3 h à 60 °C sans irradiation.

Le couplage entre l'alcool et la diamine conduit à un mélange entre l'imine intermédiaire **A** et le produit final **B** avec des rendements respectifs de 33 et 23 % (Entrée 1). L'augmentation du temps de réaction n'a pas permis d'améliorer le rendement en **B** (Entrée 2). En revanche, le dérivé benzothiazole est obtenu avec un rendement satisfaisant de 48 % après 15 h d'irradiation (Entrée 3) en raison d'une gêne stérique moins importante facilitant la cyclisation. Le chauffage à 80 °C n'a cependant pas permis d'améliorer les résultats (Entrée 4). De plus, le couplage avec la benzylamine n'a donné qu'un rendement de 30 % en **A** et de 3 % en **B** dû à la formation majoritaire du produit d'HC **33b** (Entrée 5) même sous activation thermique (Entrée 6).

³⁵ D. Dissanayake, L. A. Achola, P. Kerns, D. Rathnayake, J. He, J. Macharia et S. L. Suib, *Appl. Catal., B*, 2019, **249**, 32–41.

2.5. Aspects mécanistiques

2.5.1. Homo-couplage d'amines

Différents mécanismes d'HC d'amines sont décrits dans la littérature pour la synthèse d'imines symétriques sous O_2 .^{12,13,16,36,37} En accord avec l'espèce active $N_2O^{\bullet-}$ proposée pour le transfert de son atome d'oxygène (cf. chapitre 2), un mécanisme est proposé pour la synthèse d'imines symétriques par activation photocatalytique de N_2O par Ag/TiO_2 (Figure 11).

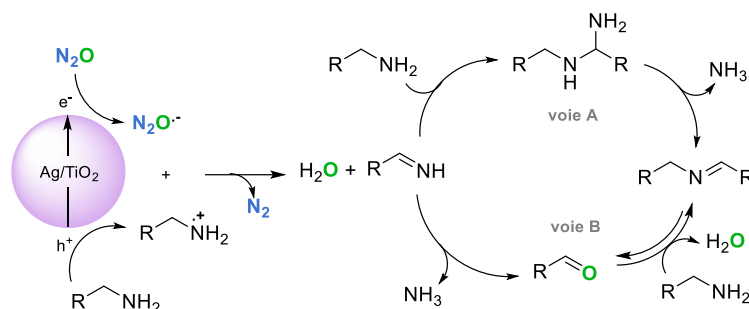


Figure 11 : Proposition de mécanisme pour l'homo-couplage photocatalytique d'amines avec N_2O et Ag/TiO_2 .

L'irradiation du catalyseur à 365 nm permet la réduction de N_2O en espèce radical anion $N_2O^{\bullet-}$ adsorbée réversiblement sur l'argent, comme précédemment décrit. Parallèlement, l'amine primaire est oxydée en radical cation par h^+ avant de réagir avec $N_2O^{\bullet-}$ pour former l'imine primaire. Deux voies réactionnelles sont ensuite possibles : la condensation de l'imine primaire avec l'amine de départ (voie A) ; ou l'hydrolyse de l'imine primaire en aldéhyde puis une condensation réversible avec l'amine de départ pour former l'imine finale (voie B). Pour vérifier le chemin réactionnel privilégié, la *N*-méthylbenzylamine **61a**, amine secondaire moins réactive, a été étudiée dans les mêmes conditions afin d'identifier facilement la méthylamine par RMN (Figure 12a). Ainsi, la réaction à partir de **61a** a permis de mettre en évidence la formation de benzaldéhyde et de méthylamine comme preuve de la première étape de la voie B. De plus, la libération de la méthylamine a aussi été confirmée par la formation de la *N,N'*-diméthyl-1-phénylmethanediamine (**62**) avec un rendement de 15 % issu du couplage avec la *N*-méthyl-1-phényléthanimine (**61b**).

³⁶ S. Hazra, P. Pilania, M. Deb, A. K. Kushawaha et A. J. Elias, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 15766–15771.

³⁷ R. D. Patil and S. Adimurthy, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 1695–1700.

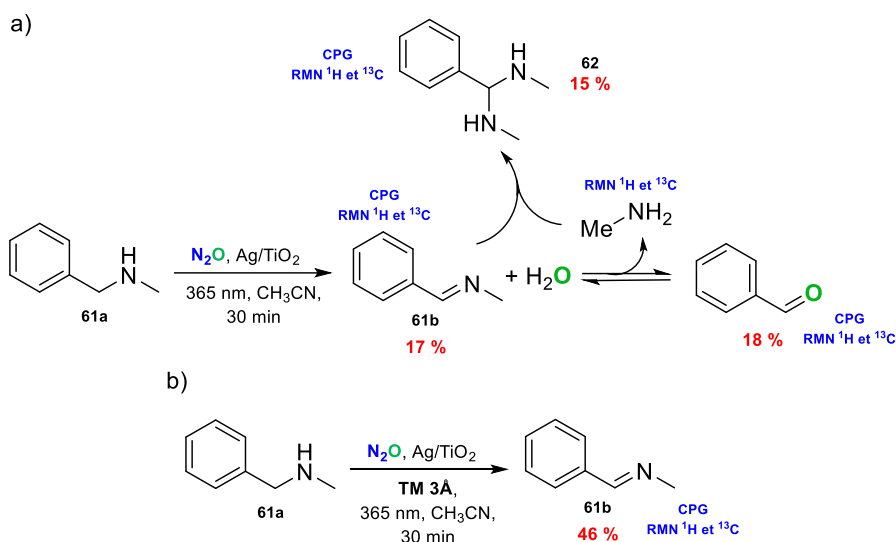


Figure 12 : Oxydation photocatalytique de la N-méthylbenzylamine par N_2O et Ag/TiO_2 en conditions standards (a) et en milieu anhydre avec 150 mg de tamis moléculaire 3Å activé (b).

Conditions de réaction : amine (0,24 mmol, 1 équiv.), CH_3CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N_2O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), Ag/TiO_2 (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μ mol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100), 30 min. Rendements relatifs en rouge, déterminés par CPG. Analyse des composés formés indiquée en bleu.

La même expérience réalisée en présence de tamis moléculaire conduit également à la formation de l'imine **61b** de manière significative, sans détection par RMN du benzaldéhyde, produit d'hydrolyse (Figure 12b). Dans les deux cas (conditions standards ou anhydres), l'HC de l'amine secondaire n'est pas favorisé en raison d'un encombrement stérique défavorable.

Par ailleurs, l'étude cinétique de la réaction d'homocouplage de la benzylamine (Figure 13a) a également permis de corréliser la conversion totale du substrat (**33a**) avec les quantités de *N*-benzyl-1-phénylméthanamine (**33b**), de N_2 et d' H_2O formées (équation 1). L'étape réversible d'hydrolyse proposée dans la voie **B** est mise en évidence par les quantités d'eau consommée et de benzaldéhyde formé qui augmentent au cours du temps. En revanche, l'amine **33a** selon l'équation (2) n'est pas détectée, car elle est oxydée en imine avec formation d'eau et de N_2 (équation 1). Cette étape d'hydrolyse est également limitée lors du couplage de la benzylamine en présence de tamis moléculaire (Figure 13b) avec la détection de la benzèneméthanamine (**63**). Ainsi, mécanistiquement, la voie B du mécanisme (Figure 11) semble favorisée pour l'homocouplage photocatalytique des amines.

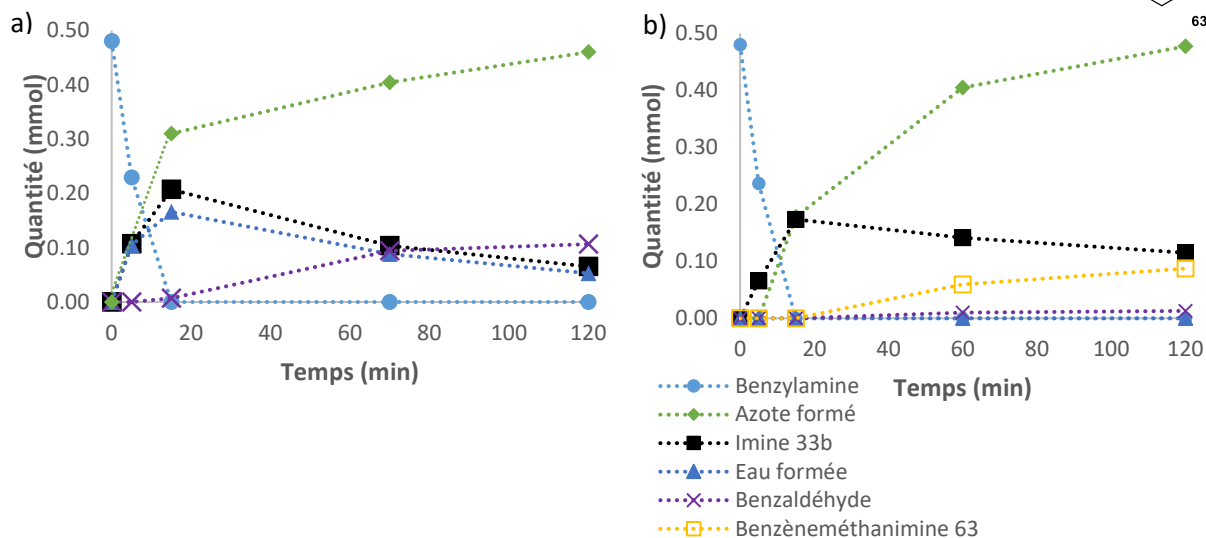
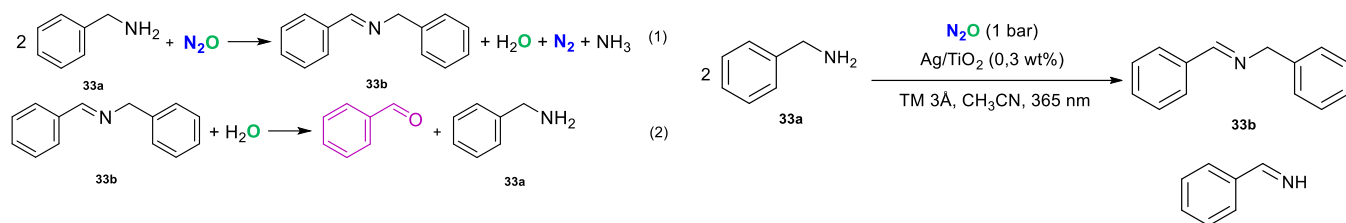


Figure 13 : Suivi cinétique des quantités de benzylamine, de N-benzyl-1-phenylmethanimine, benzaldéhyde, eau, azote et benzèneméthanimine formés au cours du temps, en conditions standards (a) et en milieu anhydre avec 300 mg de tamis moléculaire 3Å activé (b).

Conditions de réaction : benzylamine (0,48 mmol, 1 équiv.), CH₃CN (6 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N₂O (19 mL de phase gaz ; 0,78 mmol ; 1,6 équiv.), Ag/TiO₂ (200 mg ; 0,3 wt% Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100). Quantification par CPG (étalon interne chlorobenzène). N₂ quantifié par CPG-BID. H₂O quantifié par la méthode Karl-Fisher.

Enfin, la réaction d'HC de l'amine **33a** sous atmosphère N₂O avec une charge catalytique plus faible afin de mieux observer les différences de cinétique a été réalisée dans l'acétonitrile de qualité HPLC (Figure 14a) ou anhydre (Figure 14b). Une cinétique plus lente avec 71 % de conversion de la benzylamine en 25 min est observée dans le solvant anhydre (Figure 14b). Celle-ci est totale dans le solvant de qualité HPLC (Figure 14a), compte tenu de la présence d'eau de l'ordre de quelques centaines de ppm qui favorise l'étape d'hydrolyse de l'imine primaire **63** en aldéhyde. Ces résultats sont en accord avec les travaux de Li *et al.* qui ont observé que la présence d'eau favorisait la réaction d' homo-couplage d'amines primaires en milieu aérobie.⁸

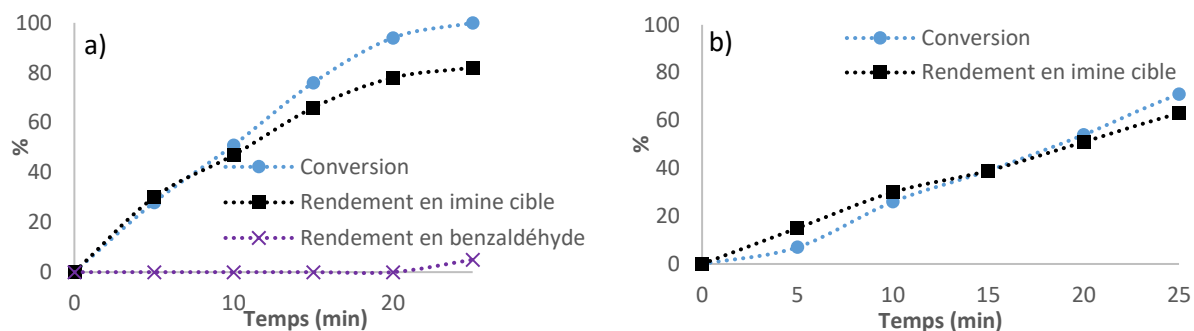


Figure 14 : Suivi cinétique de l'homo-couplage de la benzylamine en imine dans l'acétonitrile HPLC (a), et dans l'acétonitrile anhydre stocké sous « acroseal » (b).

Conditions de réaction : benzylamine (0,24 mmol, 1 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.), Ag/TiO₂ (10 mg ; 0,3 wt% Ag ; 0,297 μmol Ag ; 0,001 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 1000). Conversion et rendements déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène).

2.5.2. Couplage croisé d'amines et d'alcools

Pour le CC d'amines et d'alcools, le mécanisme repose sur la formation de l'aldéhyde, suivie de sa condensation avec l'amine pour former l'imine dissymétrique finale (Figure 15). Celui-ci est en accord avec ceux décrits avec le dioxygène où l'alcool est d'abord oxydé en aldéhyde par l'oxygène activé (O₂^{•-} ou ¹O₂).²³⁻²⁵ L'oxydation de l'alcool cinétiquement favorisée constitue la première étape du mécanisme.

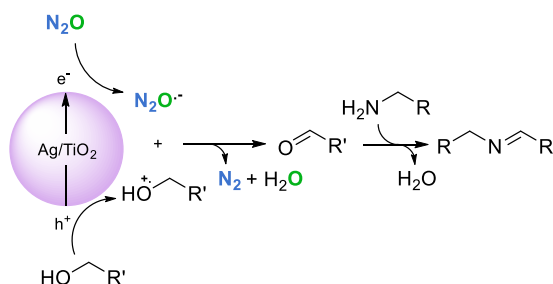


Figure 15 : Proposition de mécanisme pour le couplage croisé d'amines et d'alcools avec N₂O et Ag/TiO₂.

2.6. Sélectivité O₂ vs. N₂O

Afin de valider l'intérêt du protoxyde d'azote, une étude comparative avec le dioxygène a été réalisée à la fois sur la réaction d'homocouplage d'amines telles que la benzylamine (**33a**) ou l'hexylamine (**43a**), mais également pour le couplage croisé entre l'hexylamine (**43a**) et l'alcool benzylique (**19a**) en présence du matériau Ag/TiO₂ (Figure 16). Les résultats sont rassemblés dans le tableau 15. Il est intéressant de souligner que sous atmosphère d'oxygène les expériences ont aussi été réalisées avec TiO₂ non dopé qui suffit à activer le dioxygène.

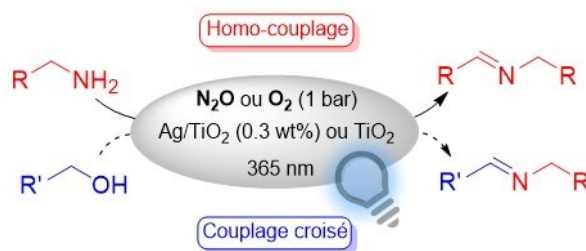
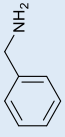
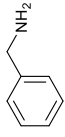
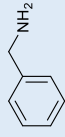



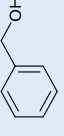
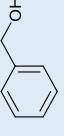
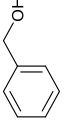
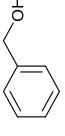
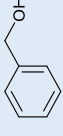
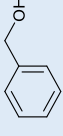


Figure 16 : Homo-couplage d'amines et couplage croisé d'amines et d'alcools sous atmosphère N_2O ou O_2 .

Après conversion complète de **33a** en imine **33b** sous atmosphère N_2O avec Ag/TiO_2 , la quantité de CO_2 mesurée dans la phase gaz du réacteur est négligeable, de l'ordre de 10^{-8} mol (Tableau 15, entrée 1). Elle s'explique par la présence de traces d'oxygène inévitablement présentes dans le milieu réactionnel étant donné que les expériences ne sont pas réalisées en boîte à gants et détectées dès le début de la réaction. En revanche, sous atmosphère O_2 , quel que soit le catalyseur Ag/TiO_2 ou TiO_2 non dopé (Entrées 2-3), la formation de CO_2 est beaucoup plus importante de l'ordre de 10^{-5} mol, et corrélée à une baisse de sélectivité pour l'imine cible **33b**. Ainsi, en présence de O_2 , le contrôle de la sélectivité est plus difficile avec une suroxydation de **33b** et minéralisation en CO_2 même à des temps de réaction très courts. Pour l'HC de l'hexylamine (**43a**) et avec un ratio S/M de 1000, l'imine symétrique **43b** est formée avec une sélectivité de 93 % et un taux de conversion de 80 % sous atmosphère de N_2O après 30 min de réaction (Entrée 4). Sous O_2 et après 15 min de réaction, l'amine **43a** est totalement convertie mais une quantité de CO_2 plus importante est formée, associée à une faible sélectivité en imine de 31 % (Entrée 5). Ainsi, les cinétiques sous O_2 sont certes plus rapides (Figure 17b) mais au détriment de la sélectivité. Les mêmes résultats sont obtenus sous atmosphère O_2 avec TiO_2 non dopé en seulement 5 minutes (Entrée 6) en raison d'un nombre de sites actifs plus important en l'absence de Ag .

Tableau 15 : Réactivité de N₂O vs. O₂ pour les réactions de couplages oxydants. ^a

Entrée	Amine	Alcool	Catalyseur	Temps (min)	N ₂ O ou O ₂	Conv. (%) ^b	Sél. (%) ^c	CO ₂ formé (mol) ^d
1	 33a	-	Ag/TiO ₂	15	N ₂ O	> 99	87	< 3,0.10 ⁻⁸
2	 33a	-	Ag/TiO ₂	15	O ₂	> 99	64	1,3.10 ⁻⁵
3	 33a	-	TiO ₂	15	O ₂	> 99	59	1,9.10 ⁻⁵
4 ^e	 43a	-	Ag/TiO ₂	30	N ₂ O	80	93	5,1.10 ⁻⁷
5 ^e	 43a	-	Ag/TiO ₂	15	O ₂	> 99	31	2,4.10 ⁻⁵
6 ^e	 43a	-	TiO ₂	5	O ₂	> 99	28	5,2.10 ⁻⁵
7	 43a 19a	 19a	Ag/TiO ₂	15	N ₂ O	96 ^f	73 ^g	1,3.10 ⁻⁶
8	 43a 19a	 19a	Ag/TiO ₂	15	O ₂	45 ^f	41 ^g	1,8.10 ⁻⁵
9	 43a 19a	 19a	TiO ₂	15	O ₂	50 ^f	64 ^g	1,0.10 ⁻⁵

^a Conditions de réaction: amine (0,24 mmol, 1 équiv.), alcool (0,24 mmol, 1 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.) ou O₂, Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, i.e. ratio S/M = 100) ou 100 mg de TiO₂ P25. ^b Conversion en amine déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Sélectivité en imine déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^d CO₂ en phase gaz quantifié par CPG-BID. ^e 10 mg de catalyseur. ^f Conversion en alcool déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène), avec conversion en amine > 99 %. ^g Calculé à partir du rendement relatif mesuré par CPG.

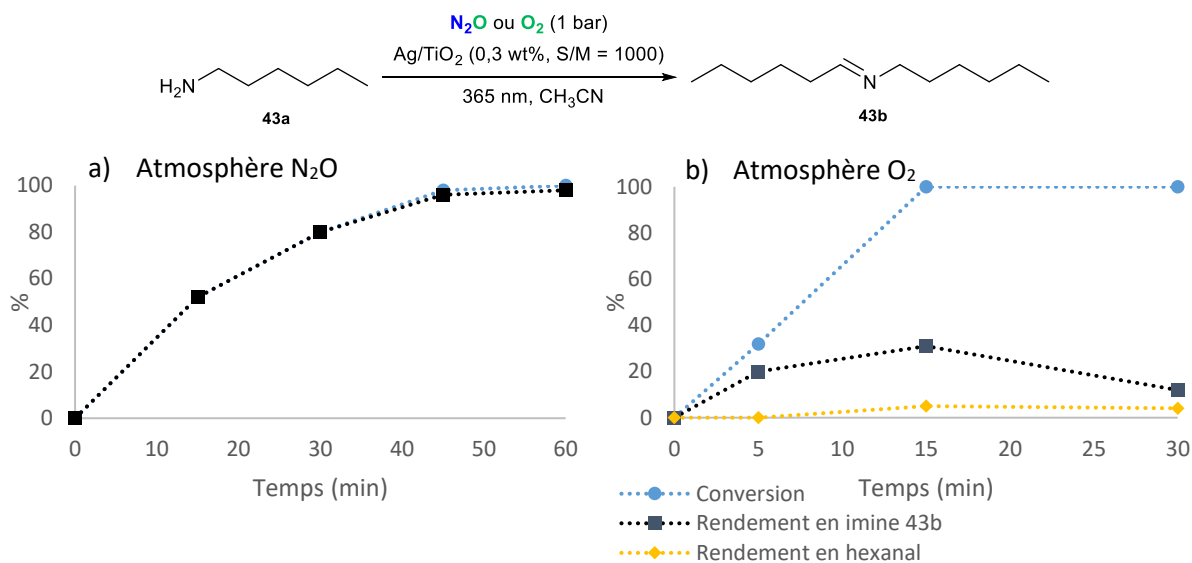


Figure 17 : Cinétique de l'homo-couplage de l'hexylamine sous atmosphère N₂O (a) et sous atmosphère O₂ (b). Conditions de réaction: hexylamine (0,24 mmol, 1 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.) ou O₂, Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,001 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 1000). Conversion et rendements déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène).

Ensuite, l'imine dissymétrique **50** est obtenue sous N₂O, avec un taux de conversion de 96 % et une sélectivité de 73 % en 15 min (Tableau 15, entrée 7), donc avec de meilleures performances (conv. et sél.) que sous O₂ (Entrées 7 vs. 8). Les études cinétiques (Figure 18) montrent que l'HC de l'amine **43a** est favorisé sous atmosphère O₂ avec un rendement de 21 % en **43b** (vs. 7 % sous N₂O) ainsi que la suroxydation des différents composés en CO₂.

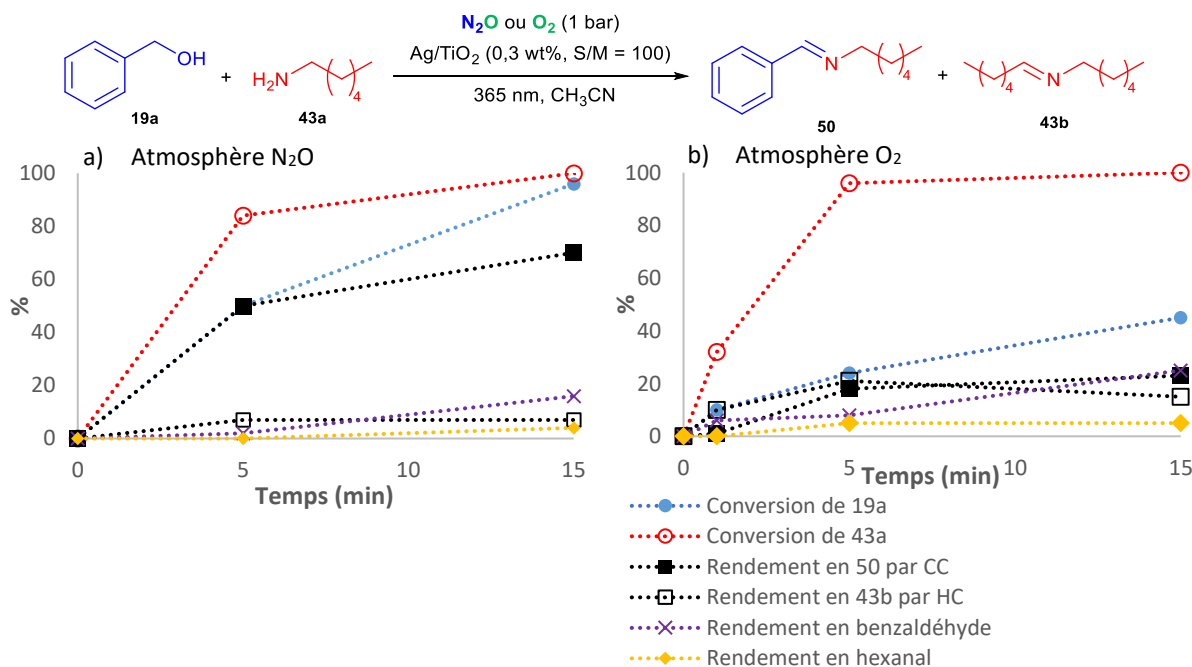


Figure 18 : Cinétique du couplage croisé de l'hexylamine et de l'alcool benzylique sous atmosphère N₂O (a) et sous atmosphère O₂ (b).

Conditions de réaction : amine (0,24 mmol, 1 équiv.), alcool (0,24 mmol, 1 équiv.), CH₃CN (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 équiv.) ou O₂, Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,97 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* ratio S/M = 100). Conversions et rendements déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène).

Conclusion

De façon innovante, la synthèse directe d'imines a été développée par des réactions d'homocouplage d'amines en valorisant le protoxyde d'azote, molécule environnementalement nocive, en agent oxydant efficace et sélectif. Ainsi, sous irradiation photocatalytique, des rendements bons à excellents associés à des valeurs de TOF élevées ont été obtenus en présence du matériau Ag/TiO₂ préparé par photodéposition. De façon remarquable, le protoxyde d'azote a permis, dans des conditions douces, d'obtenir un meilleur contrôle de la sélectivité que sous atmosphère de dioxygène, évitant les réactions de suroxydation notamment avec les amines aliphatiques. Ce procédé hautement efficace a été étendu aux imines dissymétriques, synthons à valeur ajoutée par des réactions de couplage croisé entre une amine et un alcool, ou encore aux benzimidazoles et benzothiazoles. Des mécanismes ont été proposés pour ces réactions et supportés par des analyses et études cinétiques. Cette nouvelle approche de production d'imines économique et efficace répond aux enjeux d'une chimie à empreinte environnementale améliorée, ne libérant que de l'eau et du diazote comme co-produits bénins.

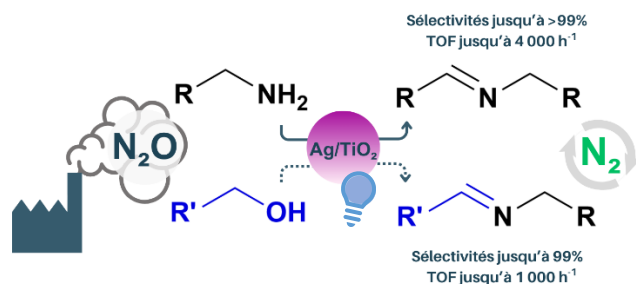


Figure 19 : Synthèse d'imines par couplage oxydant sous atmosphère N₂O.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont été valorisés dans la publication : Unprecedented Selective Synthesis of Imines by Photocatalytic Oxidative Coupling of Primary Amines under N₂O Atmosphere, Oriane Delaunay, Audrey Denicourt-Nowicki, Alain Roucoux, *ChemCatChem*, **2023**, 15, e202301269.

3. Partie expérimentale

3.1. General procedures

Materials

All the organic compounds were purchased from Acros Organics (Illkirch, France), TCI Europe N.V. (France), or Sigma-Aldrich-Fluka (Saint-Quentin-Fallavier, France). Silver nitrate (AgNO₃) was purchased from Acros Organics (Illkirch, France). The anatase titanium dioxide was obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). The titanium dioxide aeroxide P25 was obtained from Fisher Scientific (Illkirch, France). Nitrous oxide 99.99% purity was purchased from Air Liquide (Paris, France). Oxygen (Alphagaz™, O₂ ≥ 99.995 %) was purchased from Air Liquide (Paris, France). All these starting materials were used without further purification. Water was distilled twice before use by conventional method. Organic solvents were all HPLC grade.

All the glassware used was made of Pyrex®.

The LED lamps were purchased from HepatoChem (EvoluChem™ LED; wavelength: 365 nm; 18W). UV intensity, or surface power density, in mW/cm² unit at 365 nm was measured with a radiometer VLX-3W (Vilber) with a 365 nm sensor. The UVA lamp was a Philips high-pressure Hg lamp (reference PL-L 24W/10/4P; 350-400 nm with λ_{max} around 360 nm).

GC-FID analysis

Gas chromatography was performed using a Shimadzu apparatus (GC-2014) with an FID detector, equipped with a SH-Rtx-5 column (30 m × 0.25 mm × 1 μm). Parameters were as follows: isotherm temperature was maintained at 50 °C for 4.93 min, then increased to 72 °C with a ramp of 5 °C/min, then increased to 80 °C with a ramp of 2 °C/min, and finally increased to 250 °C with a ramp of 30 °C/min (maintained 5 min or 25 min for heavier compounds). Injector temperature, 250 °C; detector temperature, 280 °C; injection volume, 1 μL; split flow, 1.62 mL/min; carrier gas (He), 36.9 mL/min. The final chromatogram was recorded and treated using ChromQuest software. Products identification was performed by comparison of their retention times with commercial products. Conversion and yield were determined by standard calibration with chlorobenzene as an internal standard.

Calibration curve of 4-methoxybenzylamine was also used for quantification of 2-methoxybenzylamine and 3-methoxybenzylamine. Calibration curve of dihexylamine was used for quantification of *N*-Hexyl-1-hexanimine. Calibration curve of dibenzylamine was used for quantification of *N*-benzyl-1-phenylmethanimine. Calibration curve of benzyl alcohol was used for quantification of *m*-nitrobenzyl alcohol, *p*-nitrobenzyl alcohol, *o*-methoxybenzyl, *m*-methoxybenzyl and *p*-methoxybenzyl alcohols.

Water content

Evolution of water concentration during the reaction was determined with a Karl Fisher titrator equipped with a magnetic stirrer (890 Titrande, Metrohm), with analysis performed in duplicate.

TOF values

Turn over frequencies were calculated according to the following equation (*n*_i: initial substrate molar quantity; *n*_f: final substrate molar quantity, MS: metal active sites, *t*: time in hour), for values after a reaction time of 5 minutes (low substrate conversion) and with the true number of active sites:

$$\text{TOF (h}^{-1}\text{)} = \frac{n_i - n_f}{\text{MS} \times t}$$

For cross-coupling reactions, quantities of alcohol were considered.

Calculation of MS is detailed in the experimental section at the end of the manuscript.

3.2. Preparation of catalysts and photocatalytic tests

Preparation of Ag/TiO₂ by photodeposition

In a round bottom flask, 3 g of TiO₂ was added to 80 mL of an aqueous AgNO₃ solution (9.42 x 10⁻⁵ mol) under stirring, so as the silver amount is 0.3 wt% compared with the TiO₂ amount. The pH was adjusted to approximately 6.3 by addition of a few drops of a potassium hydroxide solution (0.1 mol.L⁻¹). After 15 min under stirring, 4 mL of methanol were added and the suspension was irradiated by a UVA lamp (Philips) for 4 hours, under continuous argon bubbling flow and vigorous stirring. The solid product was recovered by filtration of the suspension, washed several times with re-distilled water under air atmosphere, and dried under vacuum at 100 °C for 1 h30. The obtained Ag/TiO₂ (0.3 wt%) purplish photocatalyst was grinded manually, and stored in air and away from the light.

For a picture of the photodeposition set-up, see the experimental part in chapter 3, p.114.

Preparation of anatase TiO₂ by sol-gel methodology

After stirring 19.2 mL of isopropanol (0.251 mol; 3.8 equiv.) and 20 mL of titanium isopropoxide (6,59.10⁻² mol; 1 equiv.) for several minutes in a round bottom flask, 16.95 mL of ethyl acetoacetate (0,133 mol; 2 equiv.) were added slowly to avoid formation of agglomerates. For 1 h under continuous stirring, 9.5 mL of HNO₃ 0.1 M solution were added dropwise. After 10 to 20 min, a yellow gel is formed. This gel was dried at 80 °C overnight and the obtained solid crushed in a mortar and calcinated 2 h at 400 °C (2 °C/min ramp). The obtained brownish powder was calcinated again for 2 h at 480 °C (2 °C/min ramp), to obtain a white powder (m = 5.15 g).

Photocatalytic synthesis of imines

Photocatalytic experiments were performed at room temperature under nitrous oxide atmosphere (1 bar). A 10 mL Schlenk tube, closed by a septum and containing the right amount of photocatalyst, is filled with nitrous oxide (three vacuum-nitrous oxide cycles) while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. 3 mL of a solution of the amine (1 equivalent) in acetonitrile (containing also 1 equivalent of the alcohol for the cross-coupling reactions), that has been previously bubbled and stored under nitrous oxide atmosphere, was added with a syringe. The volume of the gas phase in the vessel was 1.2 equivalent of nitrous oxide (7 mL, 0.29 mmol). After stirring for 30 min in the dark to reach adsorption equilibrium conditions, the reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 150 mW/cm². Due to the light irradiation, the temperature of the media reached 38 °C after 15 min and remained stable afterwards. Before and after the reaction, gas phase samples were collected with a 100 µL (*i.e.* 1% of the total volume of the vessel) Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed by GC for quantification. The syringe was left open and purged three times with air between each sampling. After the reaction, the reactor was opened to air and the solution was filtered through a 0.20 µm syringe filter to remove the catalyst. The solution was then analyzed by GC for quantification with chlorobenzene as internal standard. Structure of imine products was confirmed by GC-MS analysis.

Isolated yields were obtained for conversion > 99 %, with the following steps: after the reaction, the reactor was opened to air and centrifuged (5 min; 4 000 rpm) to remove the catalyst. The supernatant was filtered through a 0.20 µm syringe filter to remove the remaining particles, and concentrated under reduced pressure.

Reactions with molecular sieves were performed with 100 mg of Ag/TiO₂ (0.3 wt%) and 150 mg of 3Å powder molecular sieves dried under vacuum at 150 °C for 20 h before running the reaction. Anhydrous extra dried acetonitrile (Acroseal™) was used as solvent.

For homo-coupling of amines, conversion, yield and selectivity were obtained according to the following equations (n_i : initial amine molar quantity; n_f : final amine molar quantity; n_p : product molar quantity).

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{n_p}{0.5 n_i} \times 100$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_p}{0.5(n_i - n_f)} \times 100$$

For cross-coupling of amines and alcohols, conversion, yield and selectivity were obtained according to the following equations (n_i : initial alcohol molar quantity; n_f : final alcohol molar quantity; n_p : product molar quantity).

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{n_p}{n_i} \times 100$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_p}{n_i - n_f} \times 100$$

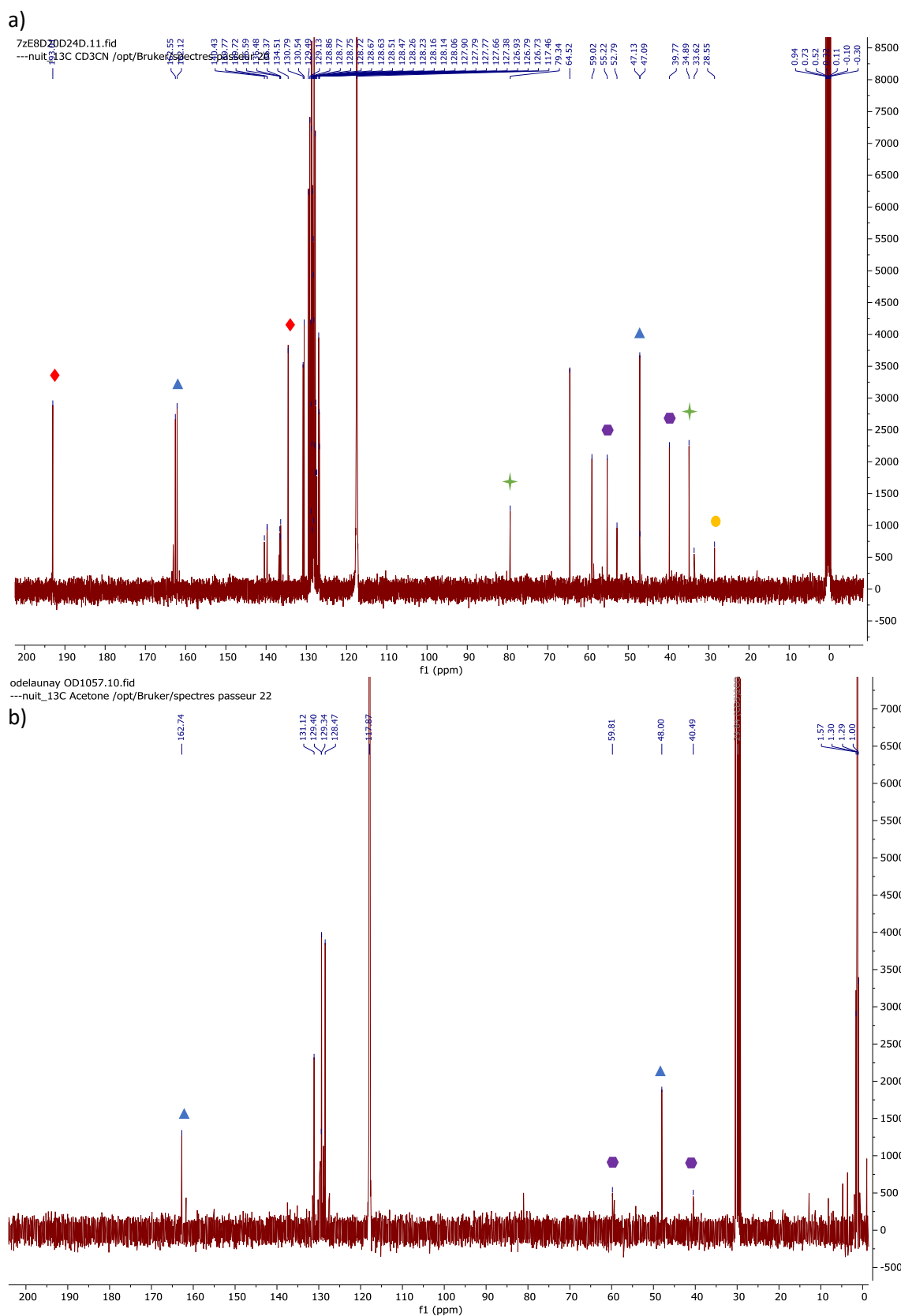


Figure S20: Photocatalytic set-up for imine synthesis under nitrous oxide atmosphere.

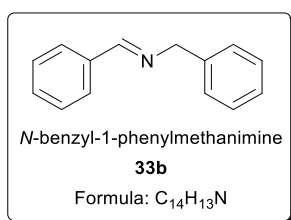
Recycling of Ag/TiO₂

After photo-oxidative homo-coupling of benzylamine at 400 mg of Ag/TiO₂ scale for the first experiment, the catalyst (which turned brownish during the reaction) was isolated by centrifugation (5 min; 4 000 rpm), washed 3 times with acetonitrile and dried at least one night in an oven at 80 °C. The recycled catalyst was then grinded manually to recover fine particles and weighed. Reactivation of the recycled catalyst was sometimes performed in a Schlenk tube at 130 °C for 4 h under continuous oxygen gas flow. Between 10 and 20 % of the mass of the catalyst was lost after each recycling, therefore quantities of benzylamine and solvent were adapted to keep the same conditions (1 mol% of silver; 80 mmol/L). For each run, the quantity of N₂ formed during the reaction was measured and was equivalent to the conversion rate of the starting amine.

3.3. NMR data with methylamine formation



3.4. Analytical data of imines products



83 % isolated yield, yellowish oil.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 8.38 (1 H, s, CH), 7.80-7.77 (2 H, m, ar, J = 4 Hz), 7.41-7.21 (8 H, m, ar, J = 4 Hz), 4.82 (2 H, s, CH₂).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ 162.06; 139.41; 136.27; 130.85; 128.69; 128.59; 128.37; 128.07; 127.08; 65.14.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* = 194 (100 %); 117 (50 %); 104 (26 %).

Analytical data are consistent with previously reported study.³⁶

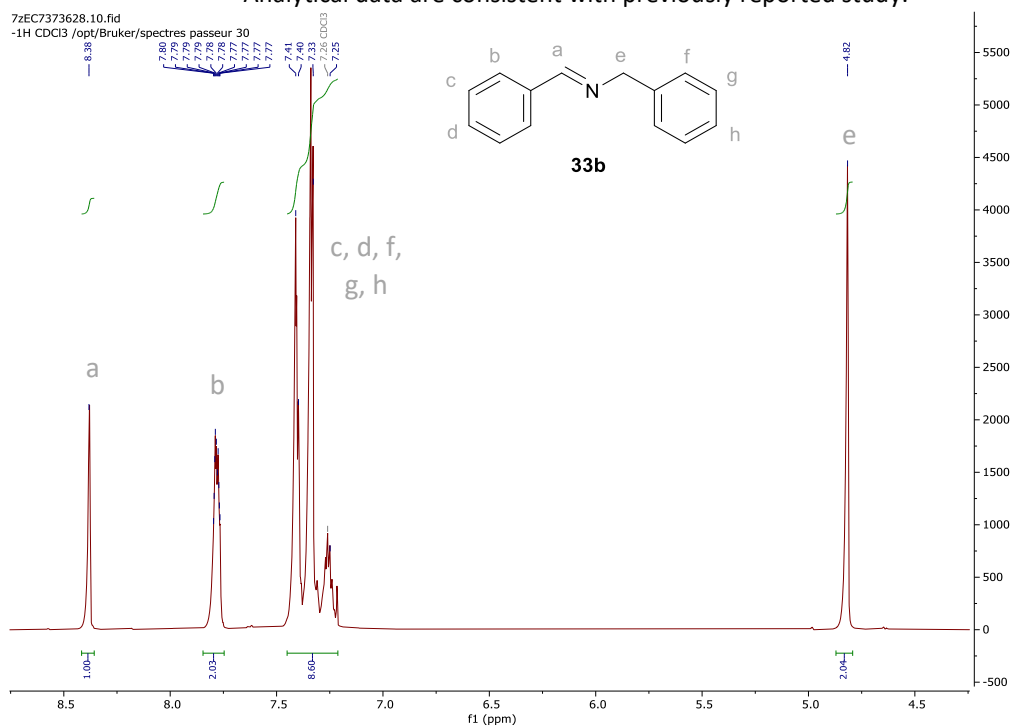


Figure S22: ¹H NMR spectrum of N-benzyl-1-phenylmethanimine (400 MHz, CD₃CN).

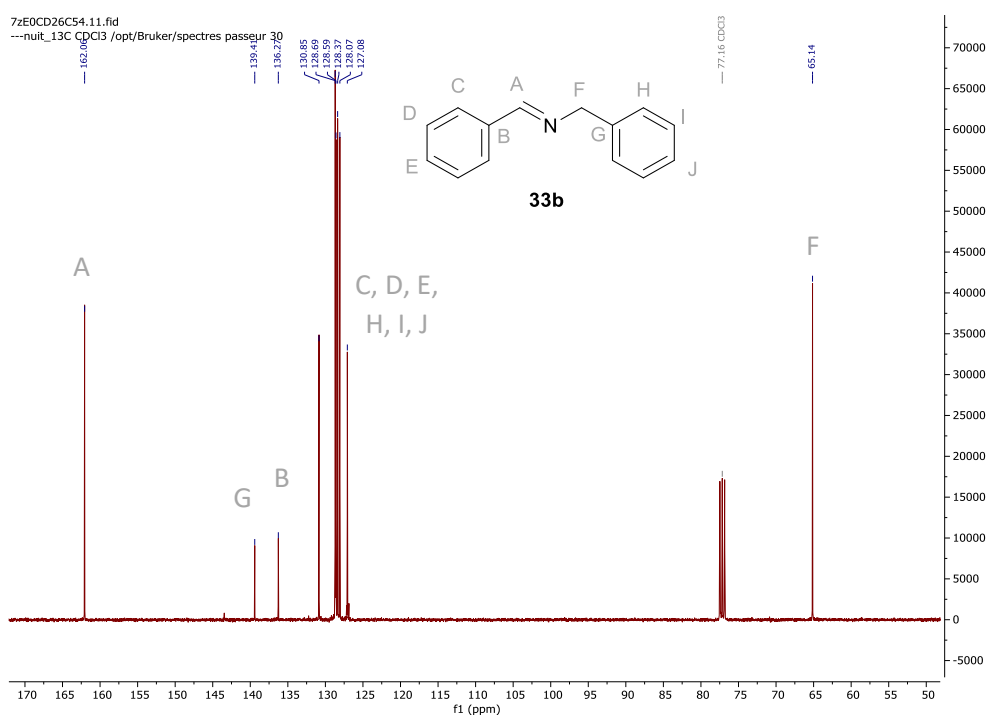
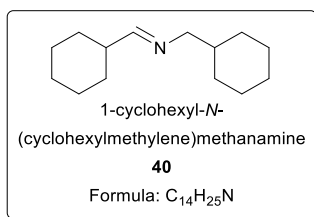


Figure S23: ¹³C NMR spectrum of N-benzyl-1-phenylmethanimine (100 MHz, CDCl₃).



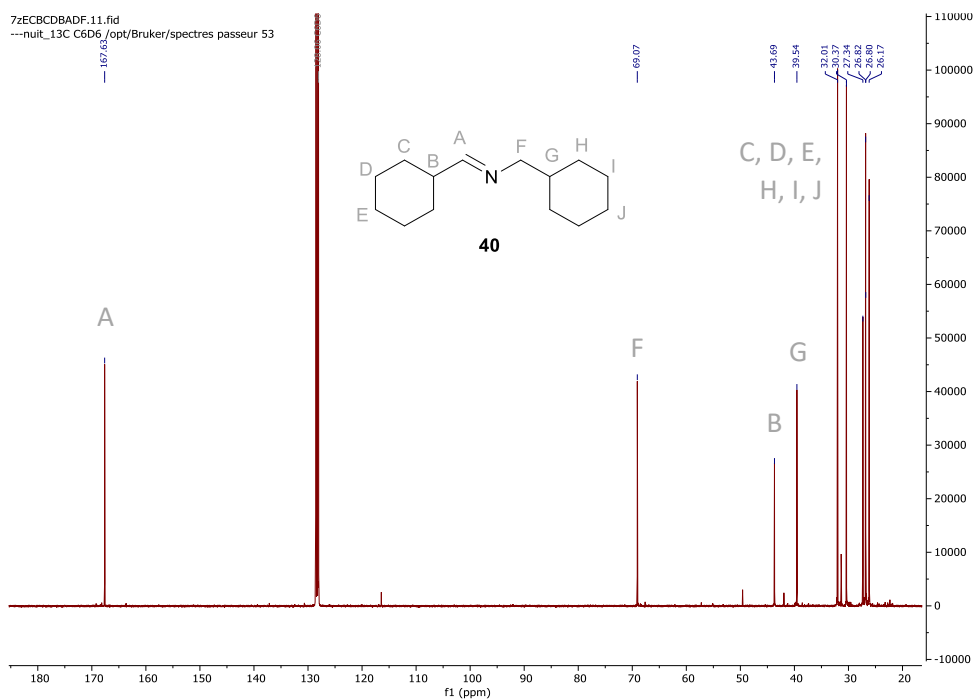
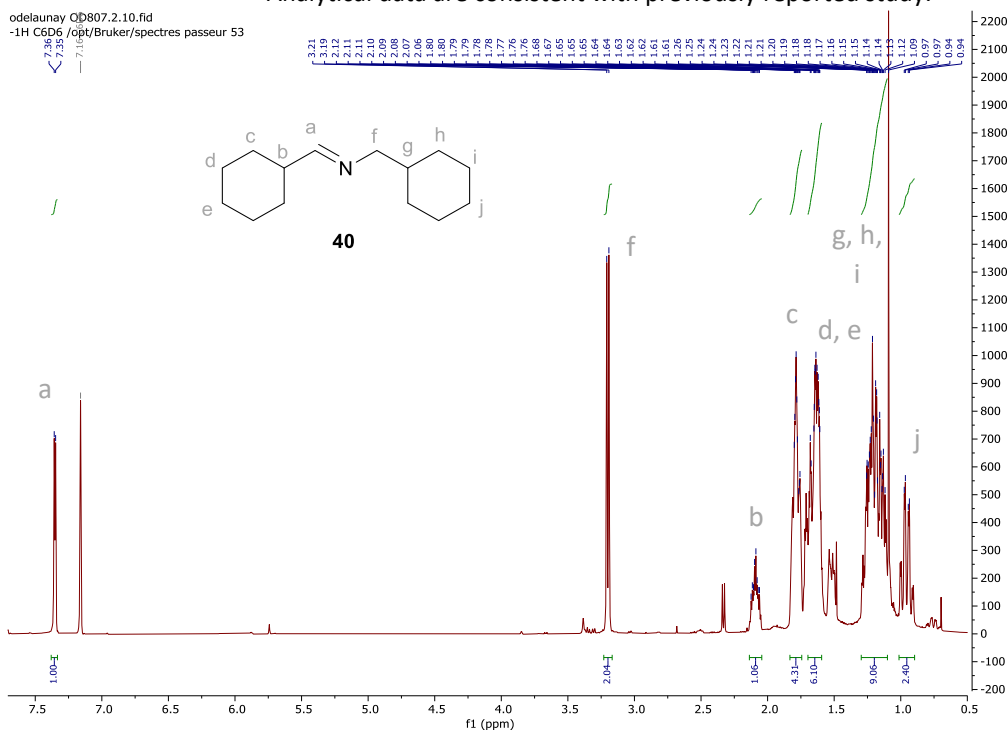
67 % isolated yield, yellowish oil.

¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 7.35 (1 H, s, CH), 3.20 (2 H, d, CH₂), 2.12-2.05 (1 H, m, CH), 1.81-1.76 (4 H, m, CH₂), 1.72-1.60 (6 H, m, CH₂), 1.29-1.11 (9 H, m, CH₂-CH), 1.00-0.91 (2 H, m, CH₂).

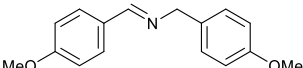
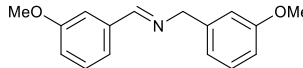
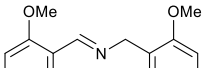
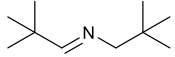
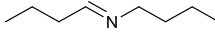
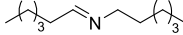
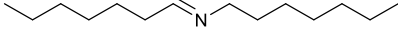
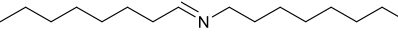
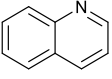
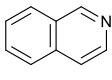
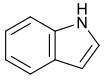
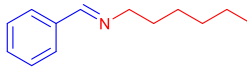
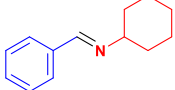
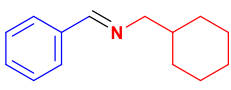
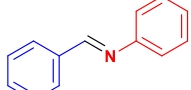
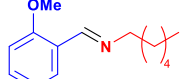
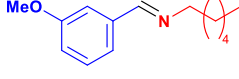
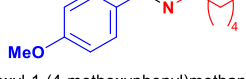
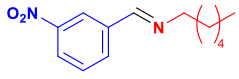
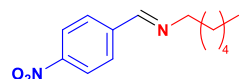
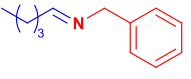
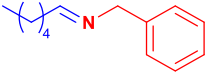
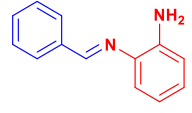
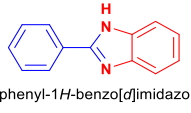
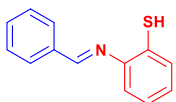
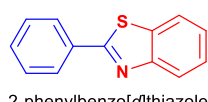
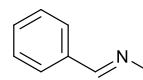
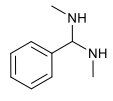
¹³C NMR (100 MHz, C₆D₆): δ 167.63; 69.07; 43.69; 39.54; 32.01; 30.37; 27.34; 26.82-26.80; 26.17; 13.80.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 124 (100 %); 152 (11 %); 139 (8 %).

Analytical data are consistent with previously reported study.³⁸



³⁸ A. Monopoli, *et al.*, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 5925–5931.

 <p><i>N</i>-(4-methoxybenzyl)-1-(4-methoxyphenyl)methanimine 37</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 121 (100 %); 255 (13 %); 147 (5 %).</p>	 <p><i>N</i>-(3-methoxybenzyl)-1-(3-methoxyphenyl)methanimine 38</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 122 (100 %); 255 (25 %); 107 (11 %).</p>	 <p><i>N</i>-(2-methoxybenzyl)-1-(2-methoxyphenyl)methanimine 39</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 134 (100 %); 121 (86 %); 107 (14 %); 148 (7.5 %).</p>
 <p>2,2-dimethyl-<i>N</i>-neopentylpropan-1-imine 41</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 140 (100 %); 155 (18 %).</p>	 <p><i>N</i>-butylbutan-1-imine 42</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 112 (100 %); 126 (15 %); 100 (9 %).</p>	 <p><i>N</i>-hexylidenehexan-1-amine 43b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 112 (100 %); 140 (13 %); 127 (7 %).</p>
 <p><i>N</i>-heptylheptan-1-imine 44</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 126 (100 %); 154 (12 %).</p>	 <p><i>N</i>-octyloctan-1-imine 45</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 140 (100 %); 112 (12.5 %); 168 (11 %).</p>	 <p>quinoline 47b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 129 (100 %); 102 (32 %).</p>
 <p>isoquinoline 48b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 129 (100 %); 102 (35 %).</p>	 <p>indole 49b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 117 (100 %).</p>	 <p><i>N</i>-hexyl-1-phenylmethanimine 50</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 160 (100 %); 118 (95 %); 132 (58 %); 104 (41 %).</p>
 <p><i>N</i>-cyclohexyl-1-phenylmethanimine 51</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 104 (100 %); 158 (72 %); 144 (70 %); 187 (42 %); 132 (35 %).</p>	 <p><i>N</i>-(cyclohexylmethyl)-1-phenylmethanimine 52</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 118 (100 %); 158 (34 %); 104 (10 %).</p>	 <p><i>N</i>,1-diphenylmethanimine 53</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 180 (100 %); 104 (17 %).</p>
 <p><i>N</i>-hexyl-1-(2-methoxyphenyl)methanimine 54</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 190 (100 %); 121 (92 %); 148 (74 %); 162 (57 %); 143 (52 %).</p>	 <p><i>N</i>-hexyl-1-(3-methoxyphenyl)methanimine 55</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 148 (100 %); 190 (95 %); 134 (60 %); 121 (45 %); 105 (44 %); 162 (42 %).</p>	 <p><i>N</i>-hexyl-1-(4-methoxyphenyl)methanimine 56</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 121 (100 %); 148 (72 %); 190 (66 %); 135 (47 %).</p>
 <p><i>N</i>-hexyl-1-(3-nitrophenyl)methanimine 57</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 205 (100 %); 117 (60 %); 163 (40 %); 177 (21 %).</p>	 <p><i>N</i>-hexyl-1-(4-nitrophenyl)methanimine 58</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 205 (100 %); 117 (75 %); 147 (23 %); 163 (22 %).</p>	 <p><i>N</i>-benzylpentan-1-imine 59</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 194 (100 %); 117 (43 %); 104 (16 %).</p>
 <p><i>N</i>-benzylhexan-1-imine 60</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 133 (100 %); 146 (20 %); 118 (13 %).</p>	 <p>2-(benzylideneamino)aniline</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 119 (100 %); 195 (19 %).</p>	 <p>2-phenyl-1<i>H</i>-benzo[<i>d</i>]imidazole</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 194 (100 %); 103 (11 %); 166 (8 %); 139 (4 %).</p>
 <p>2-(benzylideneamino)benzenethiol</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 106 (100 %); 118 (12 %); 196 (11 %).</p>	 <p>2-phenylbenzo[<i>d</i>]thiazole</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 211 (100 %); 108 (49 %); 184 (6 %).</p>	 <p><i>N</i>-methyl-1-phenylmethanimine 61b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 118 (100 %); 104 (6 %).</p>
 <p><i>N,N</i>-dimethyl-1-phenylmethanediamine 62</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 149 (100 %); 106 (52 %); 134 (10 %); 120 (10 %).</p>		

4. Références

- 1 R. D. Patil et S. Adimurthy, *Asian J. Org. Chem.*, 2013, **2**, 726–744.
- 2 L. H. Park, E. M. Leitao et C. C. Weber, *OBC*, 2024, **22**, 202–227.
- 3 M. E. Belowich et J. Fraser Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 2003–2024.
- 4 S. Kobayashi et H. Ishitani, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 1069–1094.
- 5 B. Chen, L. Wang et S. Gao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 5851–5876.
- 6 T. Chutimasakul, W. Tirdtrakool, P. Na Nakhonpanom, H. Kreethatorn, P. Jaruwatee, T. Bunchuay et J. Tantirungrotechai, *ChemistrySelect*, 2022, **7**, e202203028.
- 7 B. Ohtani, H. Osaki, S. Nishimoto et T. Kagiya, *Chem. Lett.*, 1985, **14**, 1075–1078.
- 8 N. Li, X. Lang, W. Ma, H. Ji, C. Chen et J. Zhao, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 5034–5036.
- 9 X. Lang, W. Ma, Y. Zhao, C. Chen, H. Ji et J. Zhao, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 2624–2631.
- 10 S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura et T. Tanaka, *ACS Catal.*, 2011, **1**, 1150–1153.
- 11 F. Su, S. C. Mathew, L. Möhlmann, M. Antonietti, X. Wang et S. Blechert, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 657–660.
- 12 Y. R. Girish, R. Biswas et M. De, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 13871–13878.
- 13 F. Chu, Y. Hu, K. Zhang, X. Li, G. Zhao, X. Huang et G. Wang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2023, **634**, 159–168.
- 14 S. Wu, Y.-F. Zhang, H. Ding, X. Li et X. Lang, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, **610**, 446–454.
- 15 F. Huang, X. Zhang, Y. Chang, W. Chen, H. Wu, L. Li et J. Jia, *Mol. catalysis.*, 2024, **556**, 113928.
- 16 H. Chen, C. Liu, M. Wang, C. Zhang, N. Luo, Y. Wang, H. Abroshan, G. Li et F. Wang, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 3632–3638.
- 17 S. I. Mogal, D. O. Shah, T. Mukherjee, T. Shripathi et M. K. Mishra, *ACS Omega*, 2018, **3**, 12802–12812.
- 18 W. Chen, H. Li, J. Song, Y. Zhao, P. Ma, J. Niu et J. Wang, *Inorg. Chem.*, 2022, **61**, 2076–2085.
- 19 X. Lang, H. Ji, C. Chen, W. Ma et J. Zhao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 3934–3937.
- 20 R. Kumar, E. H. Gleißner, E. G. V. Tiu et Y. Yamakoshi, *Org. Lett.*, 2016, **18**, 184–187.
- 21 J. Ma, X. Yu, X. Liu, H. Li, X. Hao et J. Li, *Mol. Catal.*, 2019, **476**, 110533.
- 22 X. Yu, Z. Wang, E. Li, X. Li, M. Cui et C. Guo, *Catal. Lett.*, 2022, **152**, 1244–1255.
- 23 J. Ma, F. Zhang, Y. Tan, S. Wang, H. Chen, L. Zheng, H. Liu et R. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 18383–18392.
- 24 X.-P. Tan, L. Chen, S. Shen, J.-K. Guo, C.-T. Au et S.-F. Yin, *Appl. Catal., A*, 2022, **640**, 118660.
- 25 F. Sun, J. Song, H. Wen, X. Cao, F. Zhao, J. Qin, W. Mao, X. Tang, L. Dong et Y. Long, *Inorg. Chem.*, 2023, **62**, 17961–17971.
- 26 B. Narasimhan, D. Sharma et P. Kumar, *Med Chem Res*, 2012, **21**, 269–283.
- 27 Y. Qin, M. Hao, Z. Ding et Z. Li, *J. Catal.*, 2022, **410**, 156–163.
- 28 A. Bermejo-López, S. Carrasco, P. J. Tortajada, K. P. M. Kopf, A. Sanz-Marco, M. S. Hvid, N. Lock et B. Martín-Matute, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2021, **9**, 14405–14415.
- 29 Z. Mirzapour et M. Jafarzadeh, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024, **63**, 7673–7687.
- 30 B. A. L. Sacchelli, R. S. M. Almeida, A. G. Mahmoud, D. S. Nesterov, L. H. Andrade, A. M. M. F. Phillips, E. C. B. A. Alegria et M. H. G. Prechtel, *Catal. Sci. Technol.*, 2024, **14**, 1512–1523.
- 31 N. M. Gray, B. K. Cheng, S. J. Mick, C. M. Lair et P. C. Contreras, *J. Med. Chem.*, 1989, **32**, 1242–1248.
- 32 A. Tlahuext-Aca, O. Hernández-Fajardo, A. Arévalo et J. J. García, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 15997–16005.
- 33 J. Tsuji, K. Sakai, H. Nemoto et H. Nagashima, *J. Mol. Catal.*, 1983, **18**, 169–176.
- 34 J. S. Zhu, N. Kraemer, C. J. Li, M. J. Haddadin et M. J. Kurth, *J. Org. Chem.*, 2018, **83**, 15493–15498.
- 35 D. Dissanayake, L. A. Achola, P. Kerns, D. Rathnayake, J. He, J. Macharia et S. L. Suib, *Appl. Catal., B*, 2019, **249**, 32–41.
- 36 S. Hazra, P. Pilania, M. Deb, A. K. Kushawaha et A. J. Elias, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 15766–15771.
- 37 R. D. Patil et S. Adimurthy, *Adv. Synth. Catal.*, 2011, **353**, 1695–1700.
- 38 A. Monopoli, P. Cotugno, F. Iannone, F. Ciminale, M. M. Dell’Anna, P. Mastroilli et A. Nacci, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 5925–5931.

Chapitre V

De la production d'hydrogène par photocatalyse à son transfert

Table des matières

Introduction.....	162
1. Production photocatalytique d'hydrogène (H ₂).....	164
1.1. Etat de l'art.....	164
1.2. Production d'hydrogène par déshydrogénation d'alcools légers	167
1.2.1. Influence de la préparation du catalyseur.....	167
1.2.2. Synergie du métal et du support.....	168
1.2.3. Influence de la charge métallique	169
1.2.4. Influence du donneur d'hydrogène.....	170
1.2.5. Recyclage du catalyseur	171
1.3. Caractérisations physico-chimiques de Pt/TiO ₂	172
1.3.1. Analyse élémentaire par ICP-OES.....	172
1.3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	172
1.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX).....	173
1.3.4. Spectroscopie UV-visible	174
1.3.5. Surface spécifique	175
2. Transfert d'hydrogène par voie photocatalytique	175
2.1. Etat de l'art.....	175
2.2. Transfert d'hydrogène par Pt/TiO ₂ sous UV.....	178
2.2.1. Transfert d'hydrogène vers le linalool : validation du concept et optimisation	178
2.2.2. Recyclage du catalyseur	182
2.2.3. Hydrogénation de liaisons carbone-carbone	183
2.2.4. Hydrogénation de dérivés carbonylés.....	185
3. N-alkylation de dérivés nitrés sous irradiation.....	186
3.1. Etat de l'art.....	187
3.2. Alkylation de dérivés nitrés par Pt/TiO ₂	188
3.3. Alkylation d'une imine préparée sous atmosphère N ₂ O.....	192
Conclusion	193
4. Partie expérimentale.....	195
4.1. General procedures.....	195
4.2. Preparation of catalysts.....	196
4.3. Bandgap determination.....	197
4.4. Photocatalytic tests	197
4.5. Analytical data	198
5. Références.....	205

Introduction

L'hydrogène (H_2) est considéré comme un vecteur énergétique important et un carburant alternatif propre, de plus en plus utilisé dans les transports. En effet, la combustion de H_2 par les moteurs libère de l'eau¹ et évite ainsi la formation de CO ou CO_2 observée avec des carburants carbonés comme le gasoil. Son pouvoir calorifique de 142 kJ/g est plus élevé que celui de l'essence et du gaz naturel d'un facteur 3 et 2,6 respectivement. Toutefois, l'hydrogène utilisé dans les moteurs n'est pas totalement décarboné, puisque 96 % de sa production mondiale provient de ressources fossiles.^{1,2} Le vaporeformage, ou reformage à la vapeur, consiste en la décomposition du gaz naturel (CH_4) en présence de vapeur d'eau à très hautes températures (700-1000 °C) et sous pression (3-25 bar), avec généralement un catalyseur de Ni pour générer H_2 , CO et CO_2 .² Cette production d'hydrogène « gris » (Figure 1) à empreinte carbone élevée entraîne donc la formation de gaz à effet de serre et dépend de stocks épuisables de gaz naturel.^{1,2}

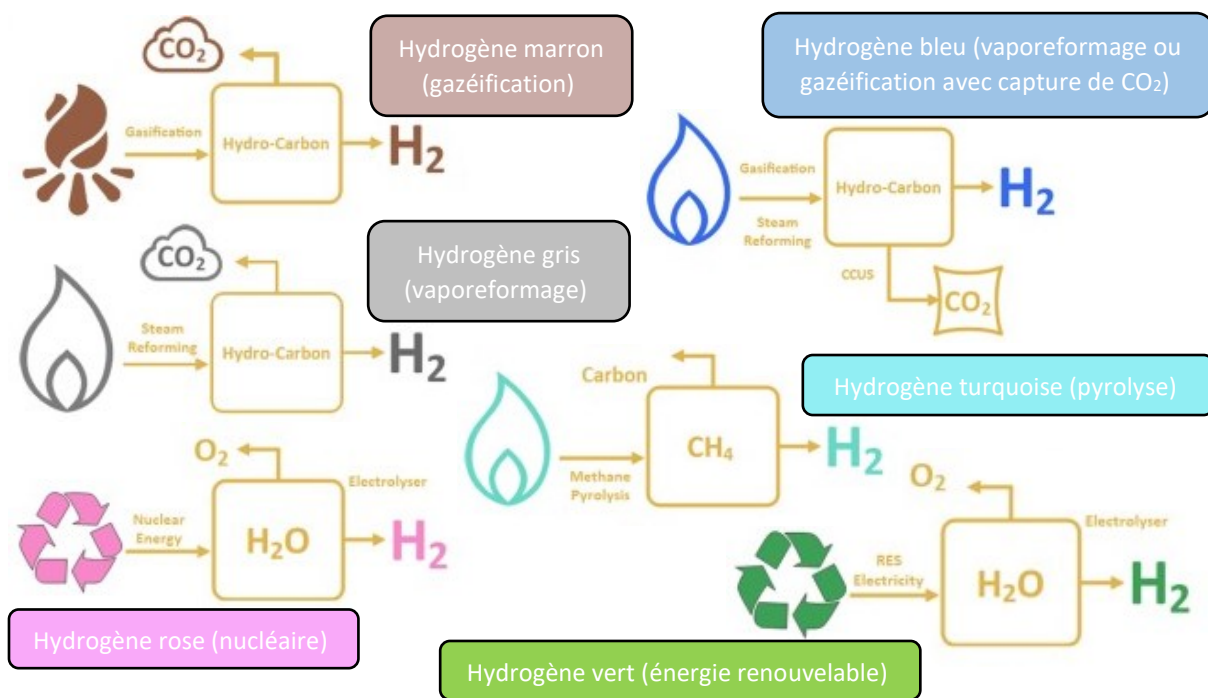


Figure 1 : Les différentes couleurs de l'hydrogène, adaptée de Huang et al.³

Seul 4 % de la production mondiale d'hydrogène est générée par électrolyse de l'eau avec formation simultanée de O_2 (rapport molaire H_2/O_2 : 2/1). Cette production d'hydrogène par « craquage » de l'eau est à empreinte carbone nulle si l'énergie alimentant l'électrolyseur est renouvelable.² On parle

¹ S. Nanda, R. Rana, Y. Zheng, J. A. Kozinski et A. K. Dalai, *Sustain. Energy Fuels.*, 2017, **1**, 1232–1245.

² A. Pareek, R. Dom, J. Gupta, J. Chandran, V. Adepu et P. H. Borse, *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2020, **3**, 319–327.

³ J. Huang, P. Balcombe et Z. Feng, *Fuel*, 2023, **337**, 127227.

dans ce cas d'hydrogène « vert ». ⁴ La production d'hydrogène par photocatalyse représente une autre alternative intéressante utilisant la lumière du soleil comme source d'énergie. ⁵ Pour qu'une production d'hydrogène « vert » par photocatalyse devienne compétitive par rapport aux procédés traditionnels à énergies fossiles, des matériaux catalytiques efficaces et bon marché doivent être développés.

L'hydrogène produit du craquage de l'eau sous irradiation ou par photodéshydrogénation d'alcools peut également présenter un intérêt en synthèse organique. En effet, les réactions d'hydrogénation sont essentielles pour la production industrielle de dérivés pharmaceutiques, cosmétiques ou agroalimentaires. ⁶ On estime que 25 % des procédés industriels reposent sur au moins une étape d'hydrogénation. ⁷ Sous irradiation, l'hydrogène formé à la surface d'un semi-conducteur pourrait transformer un substrat organique insaturé en un produit à valeur ajoutée sans utiliser de l'hydrogène synthétisé par vaporeformage par exemple. Dans ce cas, le transfert d'hydrogène s'effectue d'un donneur (molécule contenant des atomes d'hydrogène) vers un receveur (molécule organique insaturée). Cette méthode encore peu développée permettrait la réduction en conditions douces de composés organiques, alternative aux procédés d'hydrogénation traditionnels pouvant nécessiter des hautes températures et pressions.

Dans la première partie de ce chapitre, des matériaux à base de dioxyde de titane dopé par des nanoparticules métalliques seront évalués pour la production d'hydrogène sous irradiation. Après optimisation des conditions, le catalyseur le plus actif sera entièrement caractérisé et son activité évaluée pour la réaction de transfert d'hydrogène vers différents substrats insaturés. Le cas spécifique des dérivés nitrés sera abordé dans un dernier temps.

⁴ X. Chen, S. Shen, L. Guo et S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6503–6570.

⁵ G. Colón, *Appl. Catal. Gen.*, 2016, **518**, 48–59.

⁶ D. Ma, S. Zhai, Y. Wang, A. Liu et C. Chen, *Molecules*, 2019, **24**, 330.

⁷ G. Vilé, D. Albani, N. Almora-Barrios, N. López et J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 21–33.

1. Production photocatalytique d'hydrogène (H₂)

1.1. Etat de l'art

La production d'hydrogène par photocatalyse a été décrite pour la première fois par Fujishima et Honda en 1972 par photo-électrolyse de l'eau avec une anode recouverte de dioxyde de titane (TiO₂) et une cathode de platine.⁸ Depuis, différentes voies de production d'hydrogène ont été développées, avec d'autres semiconducteurs tels que le sulfure de cadmium (CdS), l'oxyde de zinc (ZnO), le nitrure de carbone (C₃N₄), etc. Pour garantir une production d'hydrogène efficace, le dopage de la surface du semi-conducteur par des NPs métalliques est essentiel.⁹ En effet, des dopants tels que le platine, l'or, ou le cuivre sont généralement utilisés,¹⁰ et permettent non seulement de piéger les électrons pour éviter la recombinaison des charges, mais servent également de sites de réduction des ions H⁺ en H₂ (Figure 2).

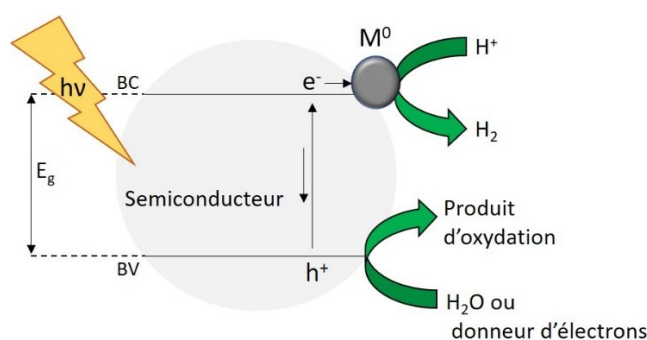


Figure 2 : Production d'hydrogène par photocatalyse.

Etant donné le potentiel d'oxydation important du couple O₂/H₂O, la production d'hydrogène est généralement décrite en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel tel que le glycérol, l'éthanol, voire le méthanol. Ce dernier possède un potentiel d'oxydation plus faible que H₂O (Figure 3) et sera plus facilement oxydé par les trous h⁺, facilitant ainsi la formation de H₂ par accumulation des électrons sur la bande de conduction.⁵

⁸ A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37–38.

⁹ M. Bowker, *Catal. Lett.*, 2012, **142**, 923–929.

¹⁰ V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett et S. C. Pillai, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **244**, 1021–1064.

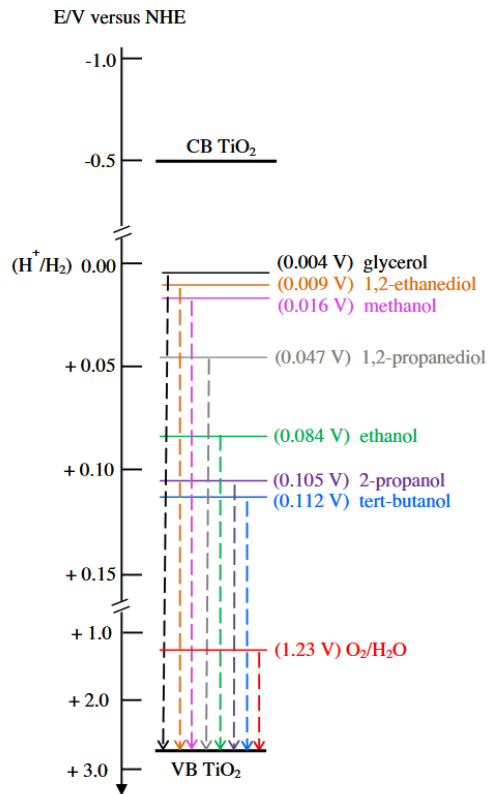
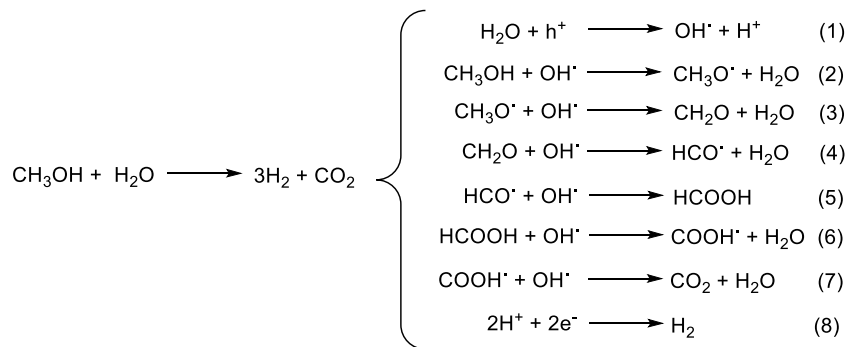
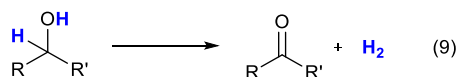


Figure 3 : Potentiels d'oxydation de différents alcools utilisés comme donneur d'électrons pour la production d'hydrogène, d'après Al-Azri et al.¹¹

Dans ce contexte, le méthanol est le donneur d'électrons le plus utilisé.⁴ Les équations 1 à 8 illustrent le mécanisme de production d'hydrogène en solution aqueuse par « photoreforming » pouvant aller jusqu'à l'oxydation totale du méthanol en CO₂.¹⁰



La production d'hydrogène peut également être envisagée à partir d'un alcool pur *via* sa déshydrogénation (Eq. 9).

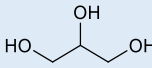
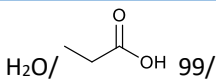

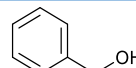


En partant d'un alcool primaire ou secondaire, un dérivé carbonyle est formé avec un ratio 1/1 par rapport à H₂ généré, évitant la formation de mélanges complexes comme dans le cas du « photoreforming » en solution aqueuse.

¹¹ Z. H. N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss et G. I. N. Waterhouse, *J. Catal.*, 2015, **329**, 355–367.

Quelques systèmes de production d'hydrogène par photolyse de l'eau (Entrées 1-2), en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel (Entrées 3-6) ou par déshydrogénation d'alcools (Entrées 7-8) sont représentés dans le tableau 1.

Tableau 1 : Production photocatalytique d'hydrogène par différents systèmes catalytiques.

Entrée	Catalyseur	Longueur d'onde	Donneur d'hydrogène	Production d'hydrogène ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$) ^a
1 ⁴	Pt/TiO ₂ (0,1 wt%)	300-400 nm	H ₂ O	353
2 ⁴	NiO _x /Sr ₄ Ti ₃ O ₁₀ (2,7 wt%)	360 nm	H ₂ O	170
3 ¹²	Pt/TiO ₂ (1 wt%)	300-800 nm	H ₂ O/  97/3	2600
4 ¹³	Au/TiO ₂ (1 wt%)	200-600 nm	H ₂ O/EtOH 1/1	11 242
5 ¹⁴	CuO/TiO ₂ (7 wt%)	300-450 nm	H ₂ O/MeOH 95/5	47 000
6 ¹⁵	Pt/TiO ₂ (1 wt%)	300-450 nm	H ₂ O/  99/1	67 800
7 ¹⁶	Ni/CdS (1,6 wt%)	450 nm	 Propan-2-ol	22 039
8 ¹⁷	Ni/ZnCdS (2,5 wt%)	420 nm	 Alcool benzylique	130 000

^a Quantité d'hydrogène formée (μmol) par gramme de matériau catalytique et par heure.

La production d'hydrogène à partir de l'eau est certes décarbonée, mais conduit généralement à de faibles productivités comme avec les matériaux catalytiques Pt/TiO₂ et NiO_x/Sr₄Ti₃O₁₀ (Entrées 1 et 2).⁴ Des productivités plus importantes peuvent être obtenues en présence d'un donneur d'électrons sacrificiel, comme le glycérol,¹² l'éthanol,¹³ le méthanol¹⁴ ou l'acide propionique¹⁵ en solution aqueuse par du TiO₂ dopé au platine, à l'or ou au cuivre (Entrées 3 à 6). Enfin, la déshydrogénation du propan-2-ol¹⁶ ou de l'alcool benzylique¹⁷ a conduit à de bonnes productivités avec des catalyseurs de sulfure de cadmium (CdS) dopés au nickel, sous lumière visible (Entrées 7 et 8).

Le dioxyde de titane dopé par des NPs métalliques est connu pour son importante production d'hydrogène. Toutefois, cette production d'hydrogène « vert » par photolyse de l'eau conduit à des productivités trop faibles pour un développement à grande échelle. L'utilisation de composés organiques abondants et peu coûteux permet d'augmenter cette productivité tout en valorisant des déchets industriels ou des composés issus de la biomasse comme le glycérol ou l'acide lactique.¹⁸ En

¹² X. Jiang, X. Fu, L. Zhang, S. Meng et S. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2271–2282.

¹³ A. V. Puga, A. Forneli, H. García et A. Corma, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 241–248.

¹⁴ J. Bandara, C. P. K. Udawatta et C. S. K. Rajapakse, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 857–861.

¹⁵ L.-F. Wei, X.-J. Zheng, Z.-H. Zhang, Y.-J. Wei, B. Xie, M.-B. Wei et X.-L. Sun, *Int. J. Energy Res.*, 2012, **36**, 75–86.

¹⁶ Z. Chai, T.-T. Zeng, Q. Li, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao et D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10128–10131.

¹⁷ L. Zhang, D. Jiang, R. M. Irfan, S. Tang, X. Chen et P. Du, *J. Energy Chem.*, 2019, **30**, 71–77.

¹⁸ D. Y. C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M. K. H. Leung, X. Wang et X. Fu, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 681–694.

effet, la production d'hydrogène par déshydrogénation des alcools tels que le méthanol ou l'éthanol conduit à la formation sélective de dérivés carbonylés valorisables tels que le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde respectivement.

1.2. Production d'hydrogène par déshydrogénation d'alcools légers

Au cours de cette thèse, des catalyseurs à base de TiO_2 dopé par des métaux ont été évalués dans la réaction de production d'hydrogène (H_2) sous UV. Différents paramètres ont été étudiés et la préparation du catalyseur a été optimisée afin de maximiser la quantité d' H_2 formée.

1.2.1. Influence de la préparation du catalyseur

Dans un premier temps, le dioxyde de titane dopé au platine (Pt/TiO_2) a été choisi comme catalyseur de référence, car souvent décrit dans la littérature pour son activité accrue en production d'hydrogène. Différentes voies de synthèse telles que la photo-déposition, l'imprégnation du sel suivie de la réduction, et l'imprégnation humide à partir de particules préformées ont été étudiées sur le TiO_2 P25 (Tableau 2).

Tableau 2 : Influence de la préparation de Pt/TiO_2 sur la production d'hydrogène en solution aqueuse d'éthanol. ^a

Entrée	Préparation du catalyseur	Production d'hydrogène ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	Photo-déposition	3420
2	Imprégnation-réduction	2420
3	Imprégnation humide	1970

^a Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 10 mL, éthanol en solution aqueuse à 0,5 M (3 mL, $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ 35/1), Pt/TiO_2 (100 mg, 0,3 wt%), milieu réactionnel purgé sous Ar, LEDs à 365 nm (150 mW/cm^2), temps de réaction 1 h. Hydrogène quantifié en phase gaz par CPG-BID.

Pour la même quantité de métal déposé et avec l'acide hexachloroplatinique hexahydraté ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) comme précurseur, le catalyseur préparé par photo-déposition montre la meilleure productivité en solution éthanolique avec $3420 \mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ (Entrée 1), et 2420 et 1970 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ avec ceux respectivement préparés par imprégnation-réduction et imprégnation humide (Entrées 2 et 3). La photo-déposition de platine sur un semi-conducteur conduit généralement à la présence exclusive de NPs zérovalentes, tandis que la présence d'espèces $\text{Pt}^{(0)}$, $\text{Pt}^{(+II)}$ et $\text{Pt}^{(+IV)}$ en mélange est parfois observée après imprégnation, conduisant à une baisse de l'activité de la production d'hydrogène sous irradiation.¹⁹ Par ailleurs, le précurseur $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le plus utilisé dans la littérature, conduit au catalyseur le plus actif après photo-déposition comparé aux précurseurs tétrachloroplatinate de potassium (K_2PtCl_4) et chlorure de platine (PtCl_2).

¹⁹ K. Wenderich et G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.

1.2.2. Synergie du métal et du support

Dans une deuxième série d'expériences, différents métaux ont été photodéposés sur TiO_2 et évalués en photodéshydrogénation du propan-2-ol, sachant que le TiO_2 non dopé a une activité quasi nulle (Figure 4). Les catalyseurs dopés au platine et au cuivre, métaux connus pour leur activité en production d'hydrogène se sont avérés efficaces avec respectivement une productivité de 4960 et 4300 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ suivi du palladium avec 3420 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Par ailleurs, des activités similaires ont été observées par déshydrogénation de l'éthanol. Le dopage au rhodium, or, nickel, argent, ou ruthénium conduit à des activités plus faibles avec des valeurs entre 2440 et 1540 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2}\cdot\text{g}_{\text{cata}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Enfin, le cobalt et le fer se comportent comme du TiO_2 non dopé. Au vu de l'activité supérieure mesurée avec le platine comme dopant, il sera utilisé pour la suite de l'étude.

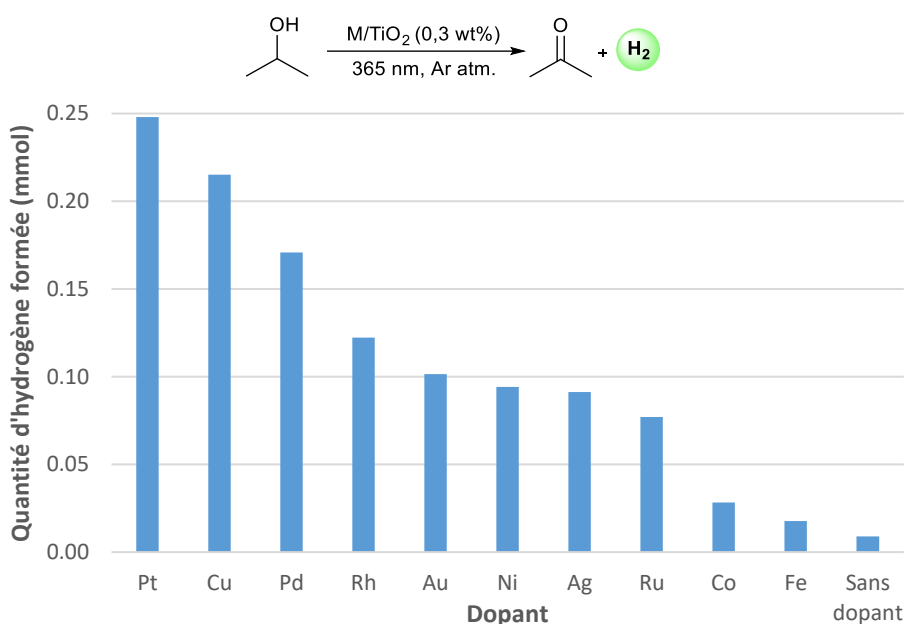


Figure 4 : Influence du métal photodéposé sur TiO_2 sur la production d'hydrogène à partir du 2-propanol.

Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 10 mL, 2-propanol (3 mL), TiO_2 P25 dopé par un métal (100 mg), charge métallique 0,3 wt% (0,5 wt% avec Au), milieu réactionnel purgé sous Ar, deux LEDs à 365 nm ($150 \text{ mW}/\text{cm}^2$), temps de réaction 30 min. Hydrogène quantifié en phase gaz par CPG-BID.

Différents matériaux dopés au platine par photo-déposition, tels que différentes formes du dioxyde du titane, un oxyde de zinc et un carbure de silicium ont également été comparés en évaluant leur activité en solution aqueuse d'éthanol (Tableau 3).

Tableau 3 : Influence de la nature du semi-conducteur sur la production d'hydrogène en solution aqueuse d'éthanol avec des NPs de Pt. ^a

Entrée	Catalyseur	Production d'hydrogène ($\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$)
1	Pt/TiO ₂ P25 (0,3 wt%)	3420
2	Pt/TiO ₂ anatase sol-gel (0,3 wt%)	2570
3	Pt/TiO ₂ anatase commercial (0,3 wt%)	2260
4	Pt/ZnO (0,3 wt%)	113
5	Pt/SiC pellets (0,45 wt%)	107

^a Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 10 mL, éthanol en solution aqueuse à 0,5 M (3 mL, H₂O/EtOH 35/1), Pt/support (100 mg), milieu réactionnel purgé sous Ar, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), temps de réaction 1 h. Hydrogène quantifié en phase gaz par CPG-BID.

Le catalyseur préparé à partir de TiO₂ P25 (mélange des phases anatase/rutile en proportion 80/20) a montré une performance supérieure au regard de TiO₂ sous sa forme anatase d'origine commerciale ou synthétisée par voie sol-gel (Entrée 1 vs. 2 et 3). Le dioxyde de titane P25 est en effet connu pour son activité photocatalytique accrue car il combine les avantages des deux phases à savoir la stabilité du rutile et la photo-activité de l'anatase,²⁰ avec également une meilleure séparation des charges par une hétérojonction (Chapitre 2, Figure 3).²¹ Les catalyseurs préparés à partir d'oxyde de zinc (ZnO) ou de pellets de carbure de silicium (SiC) n'ont en revanche pas conduit à des productions d'hydrogène suffisantes pour être retenus (Entrées 4 et 5).

1.2.3. Influence de la charge métallique

Compte tenu de son coût, la quantité de platine photodéposée sur TiO₂ doit aussi être étudiée afin de trouver un optimum pour garantir une production d'H₂ conséquente et assurer la viabilité économique du procédé, tout en évitant un empoisonnement des sites actifs. Le catalyseur Pt/TiO₂ a été préparé avec des charges métalliques de 0,1 à 1 wt% (Figure 5). La production d'hydrogène augmente d'abord avec la quantité de Pt déposée, jusqu'à atteindre une valeur maximale de 28 500 $\mu\text{mol}_{\text{H}_2} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cata}} \cdot \text{h}^{-1}$ pour 0,3 wt% de métal. L'activité diminue ensuite pour des charges métalliques plus élevées. Le pourcentage de platine à 0,3 wt% est choisi comme charge métallique optimale pour la suite de l'étude.

²⁰ R. Thiruvenkatachari, S. Vigneswaran et I. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, **25**, 64–72.

²¹ J. Wang, Z. Wang, W. Wang, Y. Wang, X. Hu, J. Liu, X. Gong, W. Miao, L. Ding, X. Li et J. Tang, *Nanoscale*, 2022, **14**, 6709–6734.

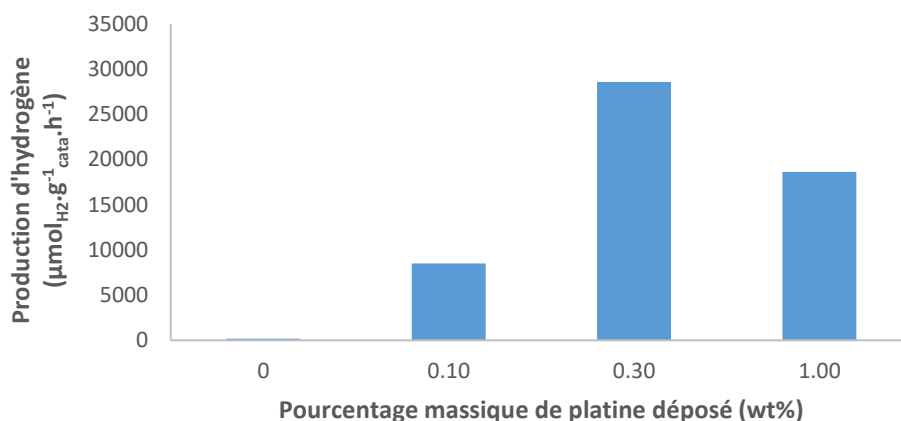


Figure 5 : Influence de la quantité de Pt déposé sur TiO₂ sur la production d'hydrogène en solution aqueuse d'éthanol.

Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 55 mL, éthanol en solution aqueuse à 0,5 M (3 mL, H₂O/EtOH 35/1), Pt/TiO₂ (100 mg), milieu réactionnel purgé sous Ar, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), temps de réaction 30 min. Hydrogène quantifié en phase gaz par CPG-BID.

1.2.4. Influence du donneur d'hydrogène

Le catalyseur Pt/TiO₂ (0,3 wt%) le plus performant a été évalué pour la production d'H₂ à partir de différents donneurs connus dans la littérature tels que les alcools, l'eau, le lactate d'éthyle et l'acide acétique (Figure 6). En effet, la déshydrogénation de substrats organiques s'effectue plus ou moins facilement en fonction de leur structure et du catalyseur.¹¹ Les différents suivis cinétiques montrent une activité voisine quelles que soient la longueur de chaîne carbonée (méthanol, éthanol, propan-1-ol) et la classe de l'alcool (propan-2-ol vs. propan-1-ol). Elle semble également peu impactée par la présence d'un groupement trifluoré (éthanol vs. trifluoroéthanol (TFE)). Après 15 min d'irradiation, il apparaît que l'éthanol présente une production d'hydrogène légèrement supérieure au propan-2-ol ou au méthanol (0,23 mmol vs. 0,21 mmol et 0,19 mmol).

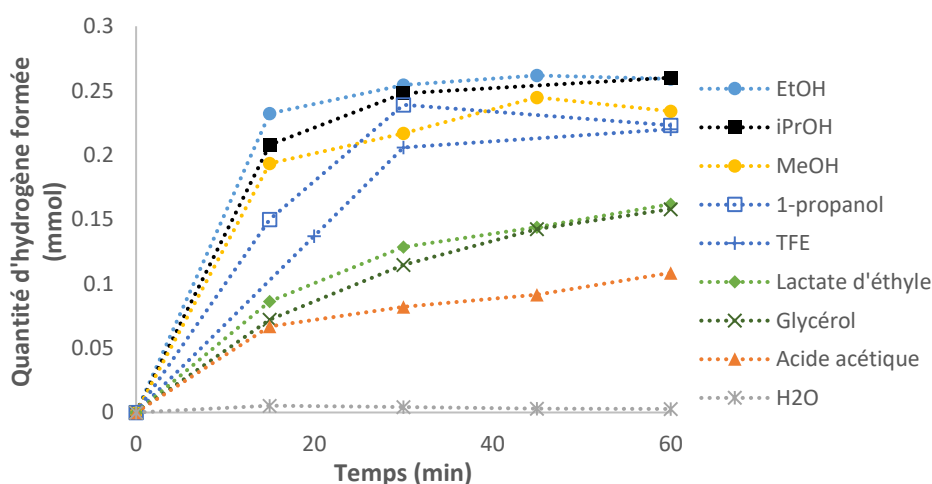


Figure 6 : Influence de la structure du donneur sur la production d'hydrogène.

Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 10 mL, 3 mL de donneur, Pt/TiO₂ (100 mg, 0,3 wt%), milieu réactionnel purgé sous Ar, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), temps de réaction 1 h. Hydrogène quantifié en phase gaz par CPG-BID.

L'éthanol est un alcool abondant notamment issu de la fermentation de la biomasse. Sa déshydrogénation est une voie d'accès à l'acétaldéhyde qui constitue un synthon clé pour la synthèse de l'acétate d'éthyle, du crotonaldéhyde et de la pyridine.²² La production d'hydrogène est alors neutre en carbone, avec la formation d'un aldéhyde valorisable issu d'un alcool biosourcé. En revanche, le lactate d'éthyle et l'acide acétique semblent moins facilement déshydrogénés sous irradiation. Les résultats obtenus dans le glycérol peuvent être difficiles à interpréter puisque sa viscosité importante a fortement limité l'agitation et donc la dispersion du catalyseur dans le milieu réactionnel.

L'optimisation de ces conditions ainsi que d'autres paramètres réactionnels (volume du réacteur, quantité de catalyseur) ont permis d'optimiser la production d'hydrogène jusqu'à atteindre une valeur maximale de $78\,200\ \mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$, une performance remarquable comparé aux résultats de la littérature (Tableau 1).

1.2.5. Recyclage du catalyseur

La photocatalyse hétérogène permet une séparation facile du catalyseur en fin de réaction et sa réutilisation. La durabilité du catalyseur Pt/TiO₂ (0,3 wt%) a été vérifiée sur plusieurs cycles de production d'hydrogène par déshydrogénation de l'éthanol (Figure 7).

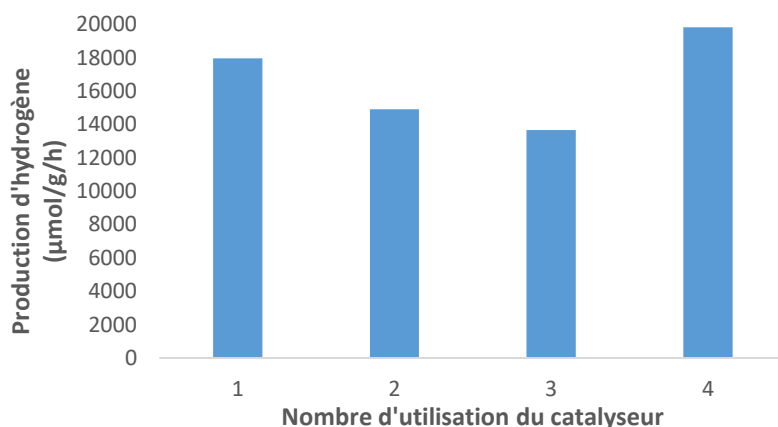


Figure 7 : Recyclage de Pt/TiO₂ pour la production d'hydrogène à partir d'éthanol.

Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 50 mL, éthanol (3 mL), Pt/TiO₂ (100 mg, 0,3 wt%), milieu réactionnel purgé sous Ar, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), temps de réaction 1 h. Hydrogène quantifié en phase gaz par CPG-BID.

Une baisse de la production d'hydrogène est observée lors des deux premiers recyclages, par rapport à la première réaction de $18\,000\ \mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$. Toutefois, lors du 4^{ème} cycle une activité accrue est mesurée avec une production d'hydrogène proche de $20\,000\ \mu\text{mol}_{\text{H}_2}/\text{g}_{\text{cata}}/\text{h}$. Ces différences d'activité peuvent s'expliquer par un dépôt non homogène du platine sur TiO₂, comme démontré par analyse MET et donc des quantités de métal différentes pour chaque cycle catalytique.

²² G. Pampararo, G. Garbarino, A. Comite, G. Busca et P. Riani, *Chem. Eng. Sci.*, 2022, **261**, 117937.

1.3. Caractérisations physico-chimiques de Pt/TiO₂

Le système Pt/TiO₂ préparé par photo-déposition a été caractérisé par différentes techniques telles que la MET-HR, l'UV, l'ICP-OES. Ces caractérisations sont comparées à TiO₂ P25 afin d'étudier l'influence du platine.

1.3.1. Analyse élémentaire par ICP-OES

La charge métallique optimale, déterminée expérimentalement à 0,3 wt% (valeur théorique), a été vérifiée par dosage ICP (Tableau 4). L'analyse après dispersion de Pt/TiO₂ dans l'eau régale (mélange HCl/HNO₃) a donné un résultat peu satisfaisant (0,15 wt%) qui peut s'expliquer par une minéralisation incomplète du matériau. La mesure par analyse ICP du platine restant en solution après photo-déposition permet une quantification plus fiable de la masse initiale déposée.¹⁹ Cette technique a permis de déterminer une teneur en métal de 0,33 wt%, conforme à la valeur théorique.

Tableau 4 : Quantification du platine déposé sur TiO₂ par ICP-OES.

Quantité de platine théorique (wt%)	Platine dosé par minéralisation (wt%)	Platine dosé en solution après préparation (wt%)
0,30	0,15	0,33

1.3.2. Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (MET-HR) a permis de visualiser les particules de platine déposées à la surface du dioxyde de titane et de déterminer leur morphologie, leur taille, et leur dispersion (Figure 8). Sur les clichés a-c, un nombre important de NPs de platine sphériques et de taille homogène sont présentes à la surface du support. En revanche, la dispersion n'est pas uniforme puisque certaines particules de TiO₂ ne montrent pas de NPs de platine à leur surface (d). La faible masse de platine et une agitation insuffisante lors de la préparation du matériau pourraient expliquer cette observation.

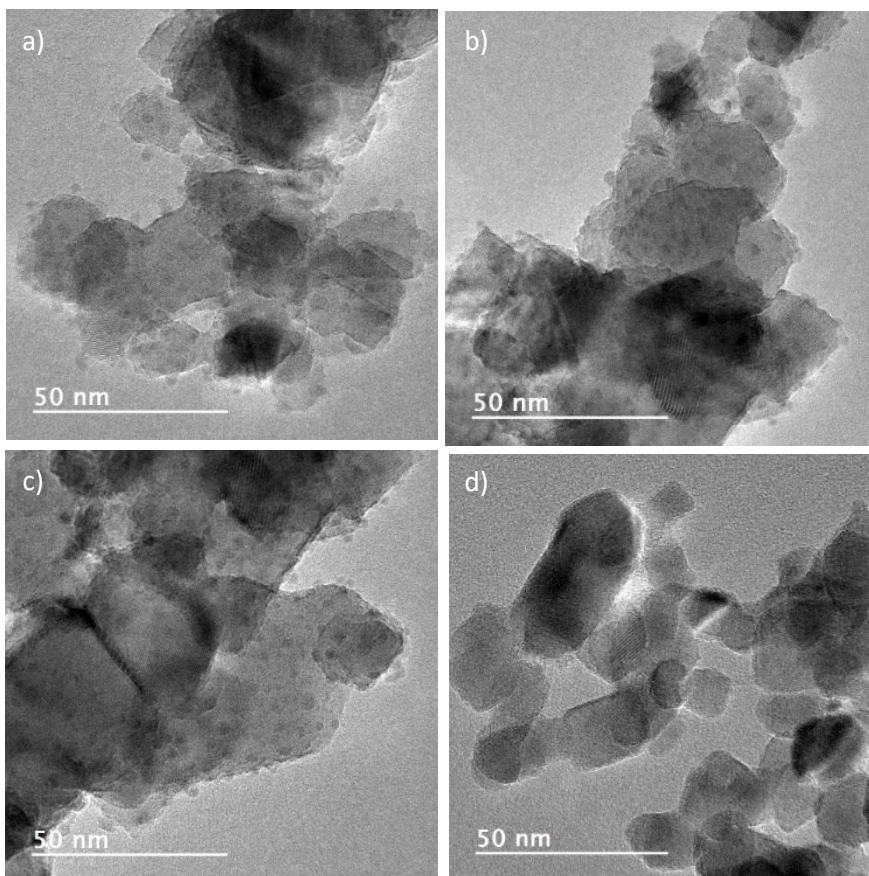


Figure 8 : Clichés MET-HR du matériau Pt/TiO₂ (0,3 wt%). a-c) NPs de platine visibles. d) Pas de platine visible.

Compte tenu du nombre important de NPs de platine observées, la distribution de taille réalisée à partir du comptage de 200 particules montre un diamètre centré sur 2,35 nm (Figure 9).

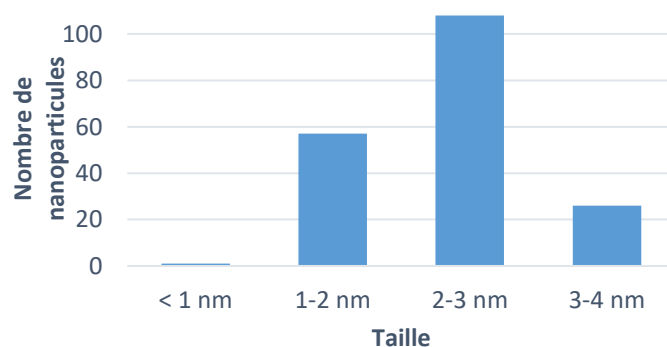


Figure 9 : Distribution en taille des NPs de platine supportées.

1.3.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

L'analyse structurale du catalyseur Pt/TiO₂ par DRX sur poudre confirme la présence des phases anatase (plans réticulaires (101), (103), (004), (112) et (200), JCPDS 01-073-1764) et rutile (plans réticulaires (110), (101) et (111), JCPDS 03-065-0190) (Figure 10) comme attendu pour TiO₂ P25. Les diffractogrammes enregistrés pour TiO₂ P25 et Pt/TiO₂ 0,3 wt% sont identiques, et ne montrent aucun

pic de diffraction du platine en raison de la faible teneur ou des particules trop petites pour être diffractées.

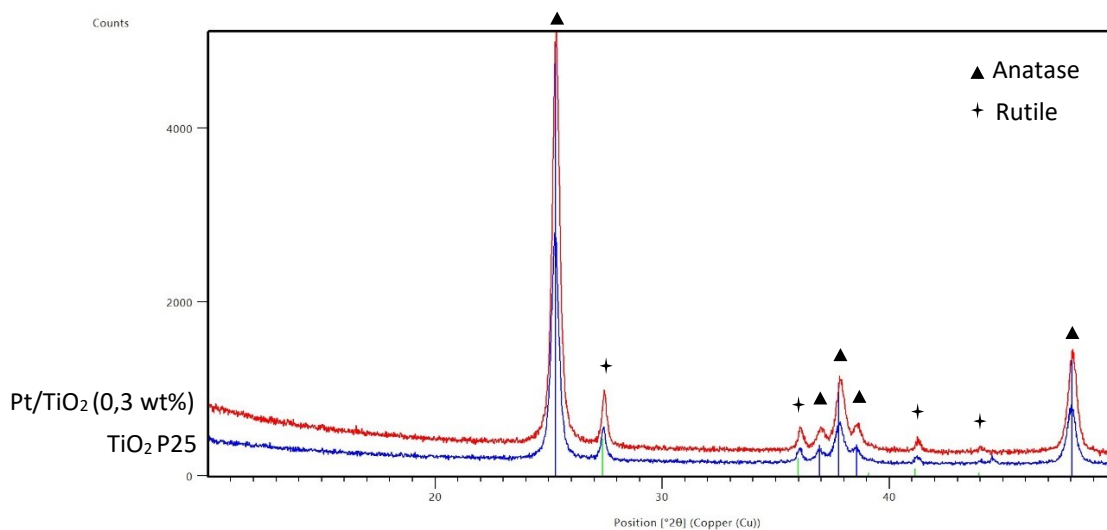


Figure 10 : Diffractogrammes DRX de TiO_2 P25 (bleu) et Pt/TiO_2 (0,3 wt%) (rouge).

1.3.4. Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorbance de Pt/TiO_2 (0,3 wt%) et TiO_2 P25 ont été enregistrés en UV-visible (Figure 11). Le dopage du dioxyde de titane par le platine ne montre pas de différence au niveau du spectre d'absorbance, avec une absorbance maximale autour de 360 nm.

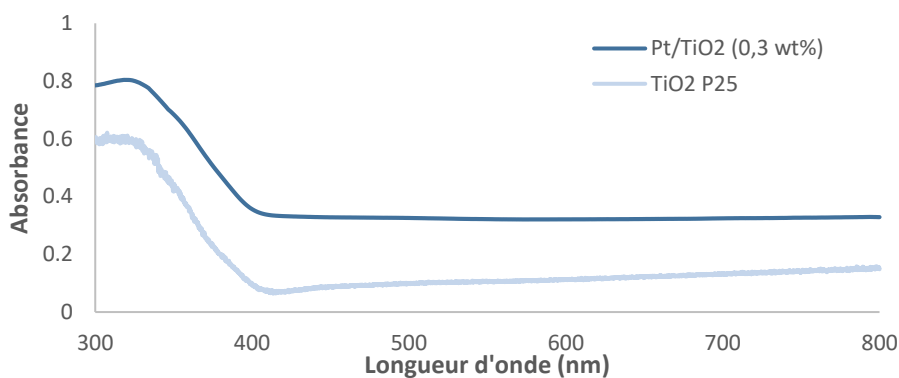


Figure 11 : Spectres d'absorbance UV-visible de Pt/TiO_2 (0,3 wt%) et TiO_2 P25.

L'énergie de gap a été déterminée à partir des analyses UV-visibles (Tableau 5). Le dopage du TiO_2 avec une charge métallique de 0,3 wt% en platine permet de diminuer l'énergie de gap (E_g) de 3,30 eV à 3,06 eV, favorisant la formation des charges e^-/h^+ et donc l'activité photocatalytique du matériau Pt/TiO_2 par rapport au TiO_2 P25.

Tableau 5 : Energie de gap de TiO_2 P25 et Pt/TiO_2 (0,3 wt%).

Entrée	Catalyseur	E_g (eV)
1	Pt/TiO_2 (0,3 wt%)	3,06
2	TiO_2 P25	3,30

1.3.5. Surface spécifique

La surface spécifique des matériaux est un paramètre pouvant influencer l'activité catalytique. Elle est déterminée par adsorption de N₂ selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Le dopage par le platine à 0,3 wt% ne montre pas de variation significative de la surface spécifique de TiO₂ (Tableau 6), et donc sans impact notable vis-à-vis des sites actifs du semi-conducteur.

Tableau 6 : Mesure de surface spécifique de TiO₂ P25 et Pt/TiO₂ (0,3 wt%).

Entrée	Catalyseur	Surface spécifique (BET) (m ² /g)
1	TiO ₂ P25	54,00
2	Pt/TiO ₂ (0,3 wt%)	56,15

2. Transfert d'hydrogène par voie photocatalytique

Le matériau Pt/TiO₂ a montré une bonne activité vis-à-vis de la production d'hydrogène à partir de l'éthanol, à la teneur massique en atome d'hydrogène de 7 %.²³ Le dihydrogène formé par photodéshydrogénation peut être valorisé pour la synthèse organique, en permettant l'hydrogénation de différents substrats insaturés. L'objectif de cette étude consiste à valider le transfert d'hydrogène de l'éthanol vers des composés insaturés d'intérêt. Le catalyseur Pt/TiO₂ optimisé est choisi comme système photocatalytique modèle.

2.1. Etat de l'art

Des procédés permettant de combiner la production d'hydrogène et sa consommation pour réduire des substrats organiques ont déjà été rapportés dans la littérature. García *et al.* ont par exemple décrit l'hydrogénation de l'acide lévulinique en γ -valérolactone, en présence d'un catalyseur au ruthénium et de H₂ produit par photoélectrolyse de l'eau entre une anode de Pt et une cathode à base de TiO₂ sous UV (Figure 12).²⁴ Ce montage sophistiqué semble cependant difficilement transposable à une échelle industrielle et nécessite l'utilisation de deux systèmes catalytiques distincts.

²³ V. Arora, S. Dhole et A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.*, 2023, **13**, 6699–6711.

²⁴ A. García, E. Da Silva, M. Erans, R. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar et B. Solsona, *Biomass Bioenergy*, 2024, **180**, 107020.

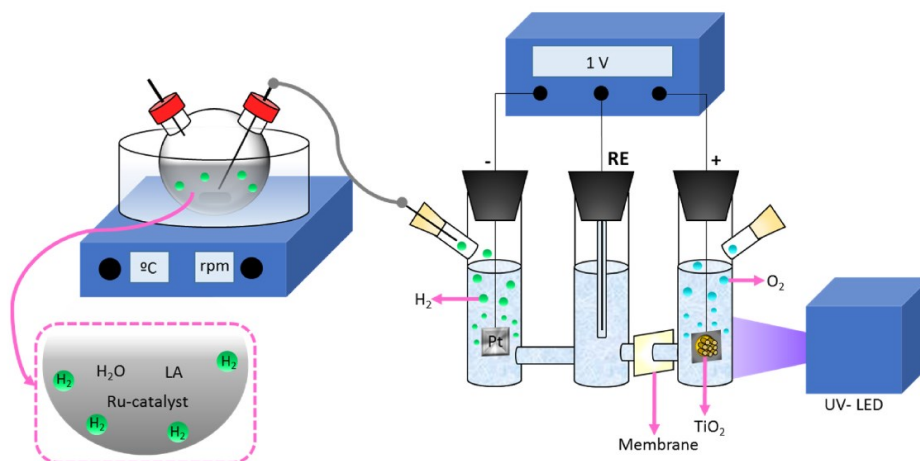


Figure 12 : Montage de production d'hydrogène par photoélectrolyse de l'eau, et de son utilisation pour l'hydrogénation de l'acide lévulinique (LA), reproduit de García et al.²⁴

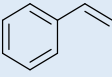
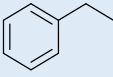
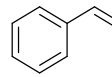
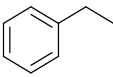
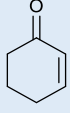
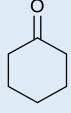
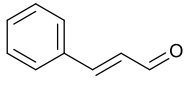
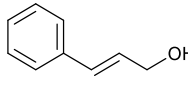
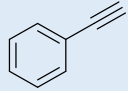
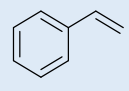

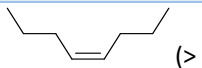


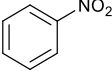
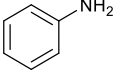


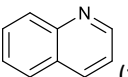
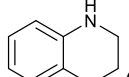
Les procédés alternatifs reposent sur le transfert d'atomes d'hydrogène d'un donneur, comme les alcools ou les amines,⁶ vers un receveur insaturé (molécule à hydrogéner) et permettent ainsi de s'affranchir de l'utilisation d'H₂ conditionné sous pression qui génère des contraintes en termes de transport, de stockage et de sécurité.^{25,26} Malgré la formation potentielle de déchets issus de la transformation du donneur, le transfert d'hydrogène reste intéressant au niveau industriel pour des raisons de sécurité. A cette fin, l'utilisation des alcools primaires conduit à la formation d'aldéhydes par déshydrogénation.

Des catalyseurs homogènes ou hétérogènes sont utilisés pour des réactions de transfert d'hydrogène généralement sous activation thermique et en milieu basique.²⁵ En 2024, peu d'exemples sont décrits par photocatalyse. Les études les plus significatives sont résumées dans le tableau 7.

²⁵ D. Wang et D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6621–6686.

²⁶ G. Chen, J. Ma, W. Gong, J. Li, Z. Li, R. Long et Y. Xiong, *Nanoscale*, 2024, **16**, 1038–1057.

Tableau 7 : Exemples de transferts d'hydrogène par photocatalyse.

Entrée	Catalyseur	Conditions ^a	Substrat (conv.)	Produit (sél.)
1 ²⁷	Pd/TiO ₂ (0,1 wt%)	MeOH, 25 °C, 30 min, 300-600 nm	 (> 99 %)	 (> 99 %)
2 ²⁸	Pd ₁ /mpg-C ₃ N ₄ ^b (0,54 wt%)	1,4-dioxane, H ₂ O, triéthanolamine, 35 °C, 8 h, 427 nm	 (90 %)	 (> 99 %)
3 ²⁹	Pd/g-C ₃ N ₄ (0,8 wt%)	Mg (1,5 équiv.), NiCl ₂ (10 mol%), H ₂ O, t.a., 12 h, 400-800 nm	 (> 99 %)	 (> 99 %)
4 ³⁰	Au/SiC (1 wt%)	iPrOH, KOH, 20 °C, 2 h, 400-800 nm	 (> 99 %)	 (> 99 %)
5 ³¹	Pt/Nb ₂ O ₅ (1 wt%)	EtOH, 25 °C, 14 h, 365 nm	 (90 %)	 (78 %)
6 ³²	Pd@Cu/TiO ₂ (0,2 et 1 wt%)	iPrOH, 20 °C, 2 h, 300-600 nm	 (> 99 %)	 (> 99 % (Z))
7 ³³	Pd/TiO ₂ (0,3 wt%)	HCl aq. 0,1 M, acide oxalique (4 équiv.), 25 °C, 30 min, 300-600 nm	 (99 %)	 (74 %)
8 ³⁴	Au-Ag/TiO ₂ (2 et 0,5 wt%)	iPrOH, 25 °C, 10 h, 450-600 nm	 (> 99 %)	 (> 99 %)
9 ³⁵	Pd/TiO ₂ (1 wt%)	MeOH, 25 °C, 25 min, 300-600 nm	 (> 99 %)	 (90 %)
10 ³⁶	Cu/TiO ₂ (2 wt%)	iPrOH, 25 °C, 40 min, 360 nm	 (> 99 %)	 (> 99 %)

^a Réactions purgées sous atmosphère inerte (Ar ou N₂). ^b Pd₁ : atomes de Pd isolés sur le support.

Le dopage d'un semi-conducteur par le palladium est souvent utilisé pour permettre le transfert d'hydrogène, comme avec l'hydrogénation du styrène en éthylbenzène par Pd/TiO₂ dans le méthanol (Entrée 1).²⁷ La formation sélective de l'éthylbenzène à partir du styrène a également été décrite avec un catalyseur Pd/C₃N₄, l'eau comme donneur d'hydrogène (Entrée 2)²⁸ et la triéthanolamine comme donneur d'électrons sacrificiel pour la coupure de la molécule d'eau. D'autres systèmes photocatalytiques complexes ont été développés pour le transfert d'hydrogène à partir d'eau pour

²⁷ K. Imamura, Y. Okubo, T. Ito, A. Tanaka, K. Hashimoto et H. Kominami, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 19883–19886.

²⁸ E. Zhao, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202207410.

²⁹ P. Sharma et Y. Sasson, *Green Chem.*, 2019, **21**, 261–268.

³⁰ C.-H. Hao, X.-N. Guo, Y.-T. Pan, S. Chen, Z.-F. Jiao, H. Yang et X.-Y. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9361–9364.

³¹ K. Su, Y. Wang, C. Zhang, Z. Gao, J. Han et F. Wang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2021, **298**, 120554.

³² S. Imai, K. Nakanishi, A. Tanaka et H. Kominami, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 1609–1616.

³³ K. Imamura, T. Yoshikawa, K. Nakanishi, K. Hashimoto et H. Kominami, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10911–10913.

³⁴ A. Tanaka, *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2551–2553.

³⁵ K. Nakanishi, A. Tanaka, K. Hashimoto et H. Kominami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 20206–20212.

³⁶ H. Kominami, R. Yato et A. Tanaka, *ChemCatChem*, 2022, **14**, e202200674.

l'hydrogénation d'alcènes avec Pd/g-C₃N₄ en présence de tournures de magnésium et de chlorure de nickel (NiCl₂) (Entrée 3).²⁹ L'oxydation du magnésium par l'eau permet de former H₂ et Mg(OH)₂ qui est ensuite réduit par NiCl₂ pour régénérer le magnésium. De même, le dopage du carbure de silicium (SiC) par des NPs d'or a montré une chimio-sélectivité vis-à-vis du transfert d'hydrogène de l'isopropanol vers le cinnamaldéhyde, avec l'hydrogénation de la double liaison C=O sans réduction de la double liaison C=C en milieu basique (Entrée 4).³⁰ Les alcynes peuvent aussi être sélectivement hydrogénés en alcènes par transfert d'hydrogène catalysé par des particules de platine déposées sur un oxyde de niobium Nb₂O₅ par exemple (Entrées 5).³¹ Un excellent contrôle de la sélectivité en Z-oct-4-ène a été obtenu par un système cœur-coquille de Pd@Cu/TiO₂ lors de l'hydrogénation de l'oct-4-yne (Entrée 6).³² La réduction d'une fonction nitrile en amine est également connue dans l'eau avec un système palladié en présence d'acide oxalique comme donneur d'hydrogène et d'HCl pour activer le système (Entrée 7).³³ Les dérivés nitro peuvent aussi être sélectivement réduits en amine dans l'isopropanol et sous lumière visible par un système bimétallique Au-Ag/TiO₂ (Entrée 8).³⁴ Enfin, des catalyseurs de Pd³⁵ et de Cu³⁶ sur TiO₂ ont montré une bonne activité en hydrogénation de composés hétéroaromatiques (Entrées 9 et 10).

2.2. Transfert d'hydrogène par Pt/TiO₂ sous UV

La production d'hydrogène démontrée, l'activité du photocatalyseur optimisé Pt/TiO₂ a été évaluée en hydrogénation de différents substrats organiques par transfert d'hydrogène de l'éthanol, solvant de la réaction.

2.2.1. Transfert d'hydrogène vers le linalool : validation du concept et optimisation

- Suivi cinétique

Le linalool (**5.1a**), alcool terpénique naturel comportant deux insaturations, a été choisi comme substrat modèle afin d'optimiser les conditions opératoires. Le suivi cinétique de la réaction (Figure 13) montre une conversion totale du linalool en seulement 15 min avec la formation successive des deux produits d'hydrogénation : le dihydrolinalool (**5.1b**) majoritaire à t < 15min, suivi du tétrahydrolinalool (**5.1c**) avec un rendement de 90 % à 1 h.

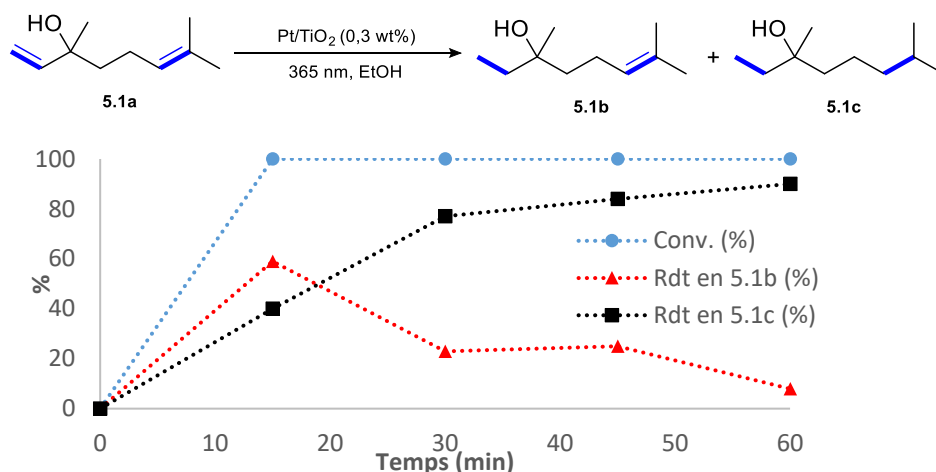
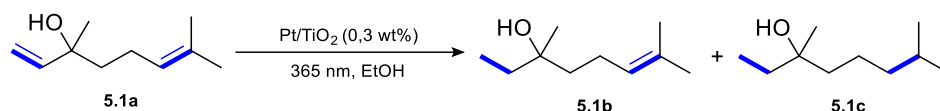


Figure 13 : Suivi cinétique du transfert d'hydrogène par photocatalyse de l'éthanol vers le linalool par Pt/TiO₂. Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 50 mL, linalool (0,278 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; ratio S/Pt = 180), EtOH (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). Rendement et conversion déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène).

• Expériences témoins

Des expériences témoins ont permis de vérifier l'activité photocatalytique du matériau Pt/TiO₂ (Tableau 8). Ainsi, en absence de catalyseur, le linalool n'est pas hydrogéné (Entrée 2). Par ailleurs, la présence de platine est essentielle à la formation du dihydrolinalool (5.1b) et du tétrahydrolinalool (5.1c), au regard de TiO₂ non dopé sans activité (Entrée 3). Le catalyseur Cu/TiO₂, bien qu'actif pour la production d'hydrogène comme mentionné dans la première partie de ce chapitre, se révèle l'être peu en hydrogénation avec un taux de conversion de seulement 19 % en 1 h (Entrée 4). De même, en absence d'irradiation aucune activité n'est observée (Entrée 5). Par ailleurs, l'activité s'avère proportionnelle à l'intensité lumineuse avec un rendement de 65 % en dihydrolinalool obtenu avec une seule lampe (Entrée 6), tandis que le tétrahydrolinalool est prépondérant (90 %) avec deux lampes (Entrée 1).

Tableau 8 : Expériences témoin pour le transfert photocatalytique d'hydrogène de l'éthanol vers le linalool par Pt/TiO₂.^a



Entrée	Témoin	Temps	Conversion (%) ^b	Rendement en 5.1b (%) ^b	Rendement en 5.1c (%) ^b
1	Conditions standards ^a	1 h	> 99	8	90
2	Sans Pt/TiO ₂	2 h	0	0	0
3	TiO ₂ non dopé	2 h	< 3	0	0
4	Catalyseur Cu/TiO ₂ (0,3 wt%)	1 h	19	14	n.d.
5	Sans irradiation lumineuse	2 h	0	0	0
6	Une LED ^c	1 h	> 99	65	26
7	Réaction en Fisher-Porter	1 h	> 99	0	> 99

^a Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 50 mL, linalool (0,278 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; ratio S/Pt = 180), EtOH (3 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c une LED à 365 nm (80 mW/cm²).

Enfin, l'utilisation d'un réacteur de Fisher-Porter résistant à la pression jusqu'à une dizaine de bar (Figure 14) permet d'augmenter la cinétique avec une sélectivité totale en tétrahydrolinalool après 1 h (Entrée 7). La formation d'hydrogène dans le milieu réactionnel peut générer une montée de la pression de 7 à 8 bar après plusieurs heures (vs. 3-4 bar de résistance en tube de Schlenk avec une fuite du système pour une pression supérieure), favorable à l'hydrogénation du substrat de départ.

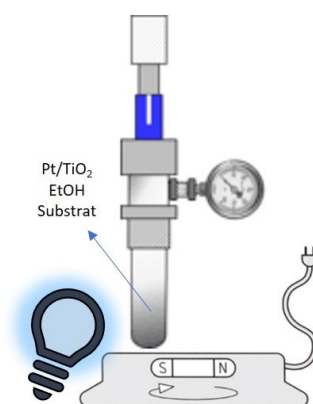


Figure 14 : Montage de production-consommation d'hydrogène one-pot » par Pt/TiO₂ sous UV en réacteur Fisher-Porter.

• Influence du solvant

La littérature reporte la possibilité de mélange eau-alcool pour la production d'hydrogène. Ainsi l'influence de la proportion d'eau dans le solvant a été étudiée dans les conditions optimisées (Tableau 9). Les résultats montrent que l'augmentation de la quantité d'eau par rapport à l'éthanol entraîne une baisse du taux de conversion et de la sélectivité en tétrahydrolinalool (**5.1c**) (Entrées 2 & 3 vs. 1). Comme attendu, la conversion du linalool est très faible dans l'eau comme solvant avec une production d'hydrogène négligeable (Entrée 4).

Tableau 9 : Influence du solvant sur le transfert photocatalytique d'hydrogène vers le linalool.

Entrée	Solvant	Conversion (%) ^b	Sél. en 5.1b (%) ^c	Sél. en 5.1c (%) ^c
1	EtOH	>99	1	99
2	EtOH/H ₂ O 1/1	95	2	93
3	EtOH/H ₂ O 1/2	89	7	82
4	H ₂ O	30 ^d	4	0

^a Conditions de réaction : réacteur tube de Schlenk de 50 mL, linalool (0,278 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; ratio S/Pt = 180), solvant (5 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t = 45 min. ^b Déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Sélectivité = rendement/conversion. ^d Extraction dans l'acétate d'éthyle avant analyse CPG.

• Mécanisme

Le mécanisme de transfert d'hydrogène de l'éthanol vers le substrat insaturé a été vérifié en utilisant l'éthanol deutérié comme solvant de réaction (Figure 15).

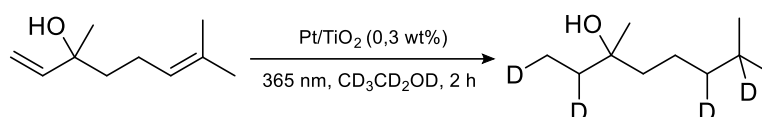


Figure 15 : Transfert du deutérium de EtOH-d₆ vers le linalool.

Après 2 h d'irradiation, l'analyse RMN¹H montre la formation du tétrahydrolinalool deutérié. L'intégration caractérise la présence de 4 atomes de deutérium (Figure 16) et démontre le mécanisme de transfert d'hydrogène du solvant vers le substrat de départ. Les résultats ne permettent pas de mettre en évidence un échange isotopique hydrogène-deutérium au niveau de la fonction OH.

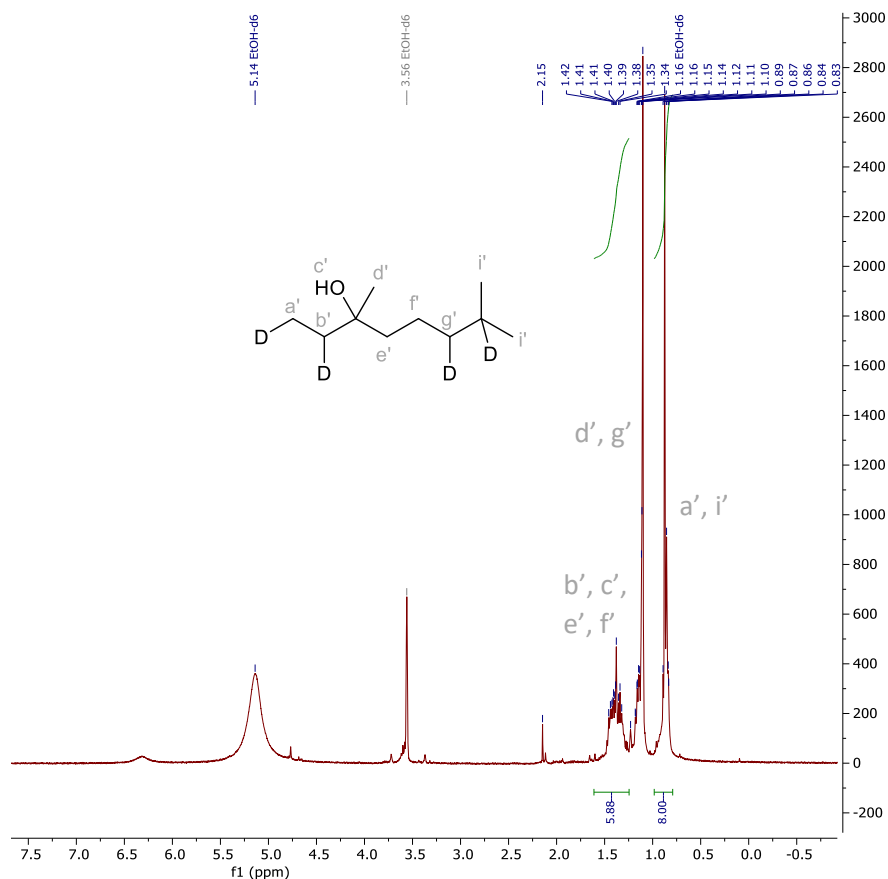


Figure 16 : Spectre RMN¹H après transfert d'atomes de deutérium de EtOH-d₆ vers le linalool (400 MHz, EtOH-d₆).

Les diverses études permettent de proposer un mécanisme (Figure 17) précisant le transfert des atomes d'hydrogène issus de la photodéshydrogénation de l'éthanol, de la surface du catalyseur vers un substrat organique insaturé.

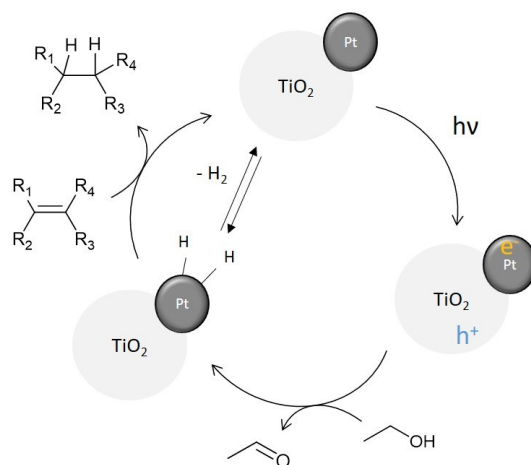


Figure 17 : Mécanisme proposé pour l'hydrogénation d'un alcène sous irradiation.

2.2.2. Recyclage du catalyseur

La recyclabilité du matériau Pt/TiO₂ a été vérifiée après plusieurs cycles d'utilisation dans la réaction de transfert d'hydrogène de l'éthanol vers le linalool (Figure 18).

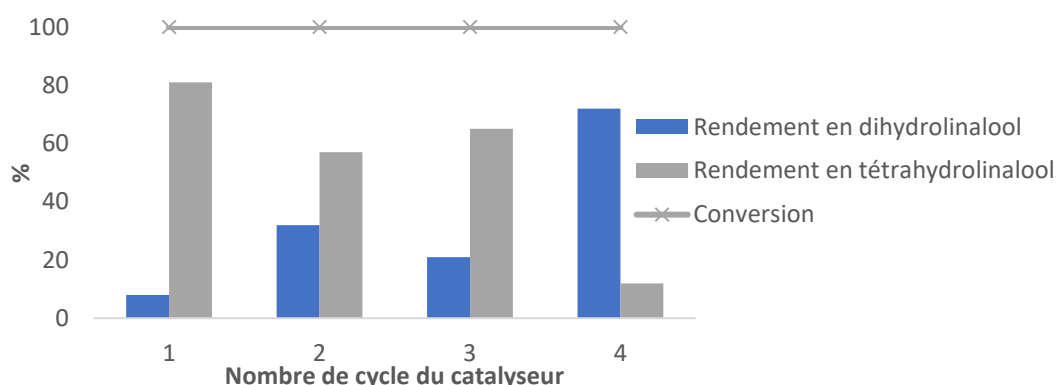


Figure 18 : Recyclage de Pt/TiO₂ pour l'hydrogénation du linalool.

Conditions de réaction : réacteur de Fisher-Porter, linalool (0,278 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; ratio S/Pt = 180), EtOH (5 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), t = 45 min. Conversion et rendements déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène).

Dès le deuxième cycle, une baisse d'activité est observée se traduisant par une augmentation du rendement en dihydrolinalool et donc une chute de la sélectivité en tétrahydrolinalool. A partir du 4^{ème} cycle, le dihydrolinalool est formé majoritairement avec une sélectivité de 72 %. Cette désactivation du catalyseur au fil des cycles peut s'expliquer par un empoisonnement de la surface par l'adsorption de molécules organiques (« coke deposition ») ou à une perte du métal dans le milieu réactionnel. Une analyse ICP du milieu réactionnel après une première utilisation du catalyseur a permis de conforter cette dernière hypothèse. En effet, la présence de platine en solution a été quantifiée à hauteur de 57 % de la quantité initiale de platine supportée. Le lavage du catalyseur dans l'eau n'a, en revanche, pas

entraîné de décrochage du métal de la surface du semi-conducteur ce qui laisse penser à une perte de métal sous conditions d'irradiation.

2.2.3. Hydrogénation de liaisons carbone-carbone

Sur la base des travaux préliminaires sur le linalool, la réaction a été étendue à d'autres molécules comportant des liaisons carbone-carbone insaturées, telles que les alcènes et alcynes (Tableau 10). Les résultats sont décrits dans les conditions réactionnelles favorisant l'activité et la sélectivité (concentration de 55 mM, solvant éthanol, 100 mg de catalyseur, temps optimisé, etc.).

Tableau 10 : Transfert d'hydrogène à des liaisons C-C insaturées. ^a

 Activation photocatalytique conversion ^b , sélectivité ^c (rendement isolé) temps, TOF ^d		 Sous atmosphère H₂ conversion ^b , sélectivité ^c temps, TOF ^d	
 5.1b > 99 %, 81 % 5 min, 3572 h ⁻¹	 5.1c > 99 %, 99 % (73 %) 45 min, 898 h ⁻¹	 5.6a 83 %, 84 % 10 min, 1840 h ⁻¹	 5.6b >99 %, >99 % 15 min, 2726 h ⁻¹
 5.2b 82 %, 96 % 5 min, 3353 h ⁻¹	 5.2c ^f >99 %, 99 % 1 h, 450 h ⁻¹	 5.7b > 99 %, 86 %, Z/E 86/14 10 min, 2862 h ⁻¹	 5.7c > 99 %, > 99 % 15 min, 2726 h ⁻¹
 5.3b > 99 %, 72 % 3 min, 4906 h ⁻¹	 5.3c > 99 %, 91 % 30 min, 1240 h ⁻¹	 5.8b 76 %, 53 %, Z/E 80/20 10 min, 2065 h ⁻¹	 5.8c > 99 %, 94 % (91 %) 30 min, 1322 h ⁻¹
 5.4b 79 %, 92 % 30 min, 495 h ⁻¹	 5.5b > 99 %, > 99 % (86%) 30 min, 681 h ⁻¹	 5.9b 66 %, 70 %, Z/E 89/11 5 min, 2093 h ⁻¹	 5.9c > 99 %, 80 % 15 min, 2181 h ⁻¹
 5.6b > 99 %, 94 % 5 min, 3843 h ⁻¹	 5.7b > 99 %, 89 % 15 min, 1213 h ⁻¹	 5.10b 54 %, 65 % 5 min, 1431 h ⁻¹	 5.10c > 99 %, 98 % 30 min, 668 h ⁻¹
 5.6b > 99 %, 96 % 1 h, 663 h ⁻¹	 5.7c 79 %, 78 %, Z/E 94/6 15 min, 1336 h ⁻¹	 5.9c > 99 %, > 99 % 30 min, 1240 h ⁻¹	 5.10c > 99 %, > 99 % 10 min, 2044 h ⁻¹

^a Conditions de réaction : alcène ou alcyne (0,28 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; rapport S/Pt = 180), EtOH (5 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Sélectivité = rendement/conversion. ^d « Turn-over Frequency » calculé au temps indiqué, défini comme le rapport molaire de la quantité d'H₂ consommée sur le nombre d'atomes de Pt de surface et par heure. ^e Réaction sous atmosphère H₂ sans irradiation. ^f Rapport S/Pt = 121.

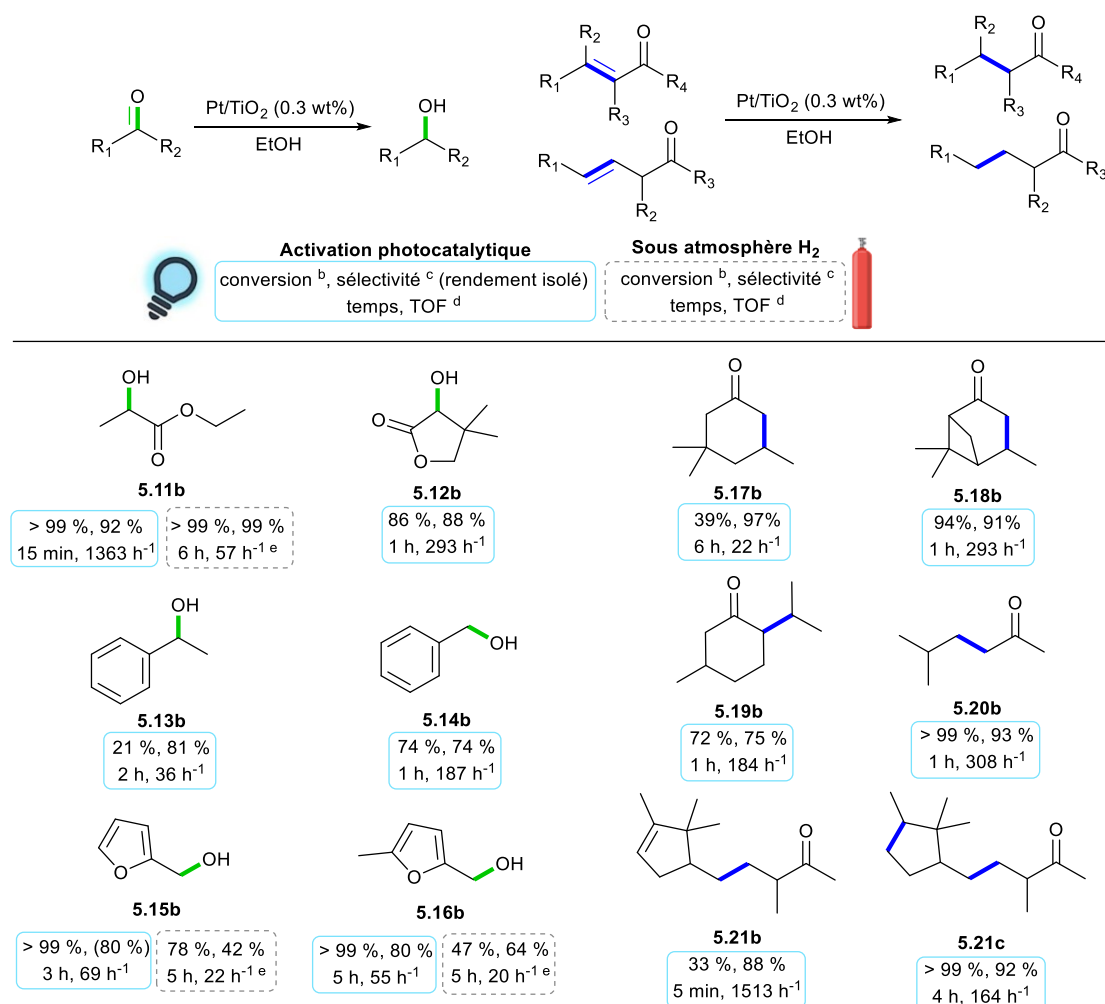
Après l'hydrogénation du linalool pour former sélectivement le dihydrolinalool (**5.1b**) en 5 min et le tétrahydrolinalool (**5.1c**) en 45 min, d'autres terpènes ont été hydrogénés dans les mêmes conditions avec la réduction successive de chacune des insaturations en fonction de l'avancement de la réaction. Ainsi, la double liaison carbone-carbone exo du limonène est facilement hydrogénée pour former le *p*-menthène (**5.2b**) avec 96 % de sélectivité en 5 minutes, suivie de la double liaison endocyclique plus encombrée pour former le menthane (**5.2c**). Le caryophyllène présentant également deux insaturations forme le composé **5.3b** en quelques minutes, puis le caryophyllane **5.3c** (mélange *cis* et *trans*) suite à l'hydrogénation de la liaison C=C intracyclique. Le transfert d'hydrogène de l'éthanol vers l' α -pinène conduit à la formation du *cis*-pinane (**5.4b**) avec une sélectivité de 92 % en 30 min. Les doubles liaisons carbone-carbone de molécules multifonctionnalisées peuvent aussi être sélectivement hydrogénées tel que l'itaconate de diméthyle totalement converti en **5.5b** en 30 minutes. Des composés aromatiques tels que le styrène et l'allylbenzène sont sélectivement hydrogénés en éthylbenzène (**5.6b**) et propylbenzène (**5.7b**), sans réduction du cycle aromatique. L'hydrogénation de ces substrats en conditions photocatalytiques a été comparée à la réduction sous atmosphère H₂ et sans irradiation UV, avec le même catalyseur Pt/TiO₂. Si pour certains substrats les deux approches offrent des résultats identiques, une hydrogénation plus rapide par photocatalyse que sous atmosphère d'hydrogène a été observée pour d'autres substrats comme le caryophyllène, totalement hydrogéné en caryophyllane (**5.3c**) en 30 min sous UV vs. 1 h sous atmosphère H₂. Ainsi, l'activité horaire (valeur de TOF) passe de 1240 h⁻¹ sous UV à 654 h⁻¹ sous H₂ démontrant l'intérêt de l'approche production-consommation sous irradiation.

Le transfert d'hydrogène sous irradiation a ensuite été évalué sur les alcynes réduits en alcènes et/ou alcanes. En début de réaction, le phénylacétylène est hydrogéné en styrène (**5.6a**), puis en éthylbenzène (**5.6b**) avec une sélectivité > 99 % après 15 min. Dans le cas des alcynes disubstitués, la sélectivité reste difficile à contrôler avec la formation dans un premier temps des alcènes de conformation *Z* (**5.7b**, **5.8b** et **5.9b**) rapidement hydrogénés en composés **5.7c**, **5.8c** et **5.9c**. Des résultats similaires ont été observés avec les alcynes vrais aliphatiques avec notamment 65 % de sélectivité en oct-1-ène (**5.10b**) après 5 min et une conversion de 54 %, avant la formation majoritaire de l'octane (**5.10c**) après 30 min. L'hydrogénation sous atmosphère H₂ a également montré une activité plus faible pour certains alcynes, comparé à l'approche photocatalytique. Toutefois, un meilleur contrôle de la sélectivité vis-à-vis de l'isomère *Z* est observée dans le cas des alcynes disubstitués sous atmosphère H₂ comme avec la formation de l'alcène **5.7b**. En effet, l'irradiation UV peut entraîner une isomérisation de configuration, et donc une diminution des proportions *Z/E*.

2.2.4. Hydrogénation de dérivés carbonyles

La réduction de fonctions carbonyles, cinétiquement et thermodynamiquement plus difficile que celle des doubles carbone-carbone,³⁷ a également été évaluée dans l'éthanol dans les conditions optimisées (Tableau 11).

Tableau 11 : Transfert d'hydrogène à des dérivés carbonyles.^a



^a Conditions de réaction : dérivé carbonyle (0,28 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; rapport S/Pt = 180), EtOH (5 mL), deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). ^b Déterminée par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Sélectivité = rendement/conversion. ^d « Turn-over Frequency » calculé au temps indiqué, défini comme le rapport molaire de la quantité d'H₂ consommée sur le nombre d'atomes de Pt de surface et par heure. ^e Réaction sous atmosphère H₂ sans irradiation.

Deux α-cétoesters, le pyruvate d'éthyle et la *cétopantoyllactone* ont été réduits avec succès en lactate d'éthyle (**5.11b**) et pantolactone (**5.12b**) respectivement. Cependant, pour d'autres dérivés carbonyles non activés comme le benzaldéhyde ou l'acétophénone, des conversions plus faibles de 74 et 21 % en alcool benzylique (**5.14b**) et 1-phényléthanol (**5.13b**) ont été obtenues. Les sélectivités également plus faibles (74 et 81 %) s'expliquent par la formation d'hémiacétals et d'éthers identifiés par GC-MS dans

³⁷ G. Ertl, H. Knözinger et J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley., 1997, vol. 5.

le milieu réactionnel. La formation de ces co-produits est d'autant plus importante lorsqu'un alcool primaire est utilisé comme solvant de réaction.³⁸ Des dérivés du furfural ont aussi été réduits en alcool furfurylique (**5.15b**) et en alcool 5-méthylfurfurylique (**5.16b**) avec des conversions totales en 3 et 5 h. Enfin, menée sur le pyruvate d'éthyle, la comparaison avec l'hydrogénation sous une atmosphère H₂ montre l'intérêt cinétique de notre approche photocatalytique puisque le lactate d'éthyle (**5.11b**) est obtenu en 15 min sous UV (TOF = 1363 h⁻¹) contre 6 h (TOF = 293 h⁻¹).

Dans un second temps, la réactivité de cétones α,β - et β,γ -insaturées a également été évaluée. Leur intérêt réside souvent dans l'obtention d'alcools insaturés, intermédiaires clé dans la production de composés pharmaceutiques ou cosmétiques.³⁹ Dans cette étude, aucun alcool allylique n'a été obtenu et seule la liaison C=C a été réduite en présence de Pt/TiO₂ qui démontre ainsi une très bonne chimio-sélectivité. L'isophorone a par exemple été hydrogénée en 3,3,5-triméthylcyclohexan-1-one (**5.17b**) en 6 h avec une sélectivité de 97 %. L'hydrogénation de la double liaison C-C de la verbénone est plus rapide (**5.18b**), probablement en raison d'une meilleure interaction avec la surface du catalyseur. La pulégone, autre produit naturel, et la 5-méthyl-3-hexèn-2-one sont hydrogénées en menthone (**5.19b**) et en 5-méthylhexan-2-one (**5.20b**) en 1 h. Enfin, quels que soient les temps de réaction étudiés, les deux doubles liaisons C-C de la matsunone sont successivement réduites pour d'abord former le composé **5.21b**, puis le composé **5.21c** avec une sélectivité > 90 % sans réduction de la fonction carbonyle. La matsunone se présente comme un substrat modèle de choix et d'intérêt industriel pour évaluer des systèmes catalytiques à l'égard de ses deux liaisons C=C (endo et exo) de réactivité différente et de sa double liaison C=O.

3. N-alkylation de dérivés nitrés sous irradiation

Le champ d'application de la réaction d'hydrogénation a été étendu sous irradiation et en milieu éthanolique aux dérivés nitrés tels que le nitrobenzène afin de synthétiser des amines primaires d'intérêt. Il est apparu que sans un contrôle de la conversion du nitrobenzène, l'aniline n'est pas obtenue aisément. En effet, les conditions réactionnelles favorisent non seulement la réduction de la fonction nitro en amine, mais également l'alkylation de celle-ci en amine tertiaire (Figure 19).

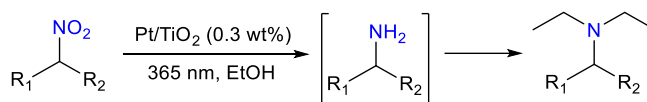


Figure 19 : N,N-dialkylation de dérivés nitrés par photocatalyse avec Pt/TiO₂.

³⁸ S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley., 2001.

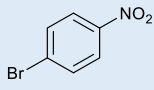
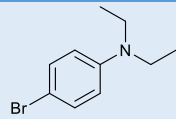
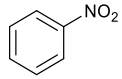
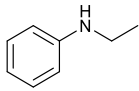
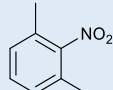
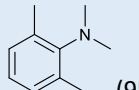
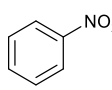
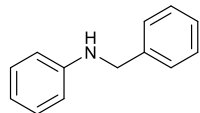
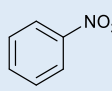
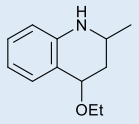
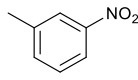
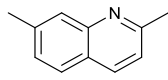
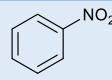
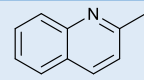
³⁹ M. S. Ide, B. Hao, M. Neurock et R. J. Davis, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 671–683.

Après un bref état de l'art sur l'alkylation des dérivés nitrés par photocatalyse, cette partie décrira les résultats obtenus avec le système Pt/TiO₂ préparé par photo-déposition. Une dernière étude abordera l'alkylation d'imines préparées *in situ* sous atmosphère N₂O.

3.1. Etat de l'art

De nombreux exemples de la littérature décrivent la synthèse, principalement sous activation thermique, de *N*-alkylamines et *N,N*-dialkylamines en catalyse hétérogène. Les exemples d'activation photocatalytique sont peu décrits, et généralement à partir d'amines primaires. Or la synthèse monotopie d'alkylamines à partir de dérivés nitrés comme substrat de départ est pertinente car elle nécessite moins d'étapes de synthèse. Quelques systèmes photocatalytiques à base d'oxyde de titane ont permis la mono ou la di-alkylation de dérivés du nitrobenzène en présence d'un alcool primaire donneur d'alkyle (Tableau 12).

Tableau 12 : Photo-réduction et alkylation de dérivés nitrés.

Entrée	Catalyseur	Conditions ^a	Substrat (conv. %)	Produit (sél. %)
1 ⁴⁰	Au/TiO ₂ (0,82 wt%)	EtOH, 300-400 nm, 4 h	 (> 99)	 (57)
2 ⁴¹	Pd/TiO ₂ (2 wt%)	H ₂ O/EtOH 9/1, 300-400 nm, 2 h	 (> 99)	 (99)
3 ⁴²	Pd/TiO ₂ (0,8 wt%)	MeOH, 365 nm, 15-20 h	 (n.d.)	 (95) ^b
4 ⁴³	Pd/H _{1,07} Ti _{1,73} O ₄ •H ₂ O	Alcool benzylique, 400-700 nm, 8 h	 (99)	 (85)
5 ⁴⁴	TiO ₂	EtOH, acide tosylique (0,1 equiv.), 365 nm, 5 h	 (99)	 (90)
6 ⁴⁵	TiO ₂ -SiO ₂ -ArSO ₃ H	EtOH, 300-400 nm, 4 h	 (98)	 (54)
7 ⁴⁶	N-TiO ₂	EtOH, 365 nm, 5 h	 (99)	 (70)

^a Milieu réactionnel purgé sous atmosphère inerte (Ar ou N₂) avant réaction. ^b Rendement.

⁴⁰ D. Stíbal, J. Sá et J. A. van Bokhoven, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **3**, 94–98.

⁴¹ K. Selvam, H. Sakamoto, Y. Shiraishi et T. Hirai, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2467–2473.

⁴² L. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng et F. Shi, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 14514–14521.

⁴³ Y. Song, H. Wang, S. Liang, Y. Yu, L. Li et L. Wu, *J. Catal.*, 2018, **361**, 105–115.

⁴⁴ J. Patzsch, B. Berg et J. Z. Bloh, *Front. Chem.*, 2019, **7**.

⁴⁵ A. Hakki, R. Dillert et D. W. Bahnemann, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 565–572.

⁴⁶ K. Selvam et M. Swaminathan, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2848–2855.

Ainsi, la formation de dérivés *N,N*-diéthylaniline à partir des dérivés nitrés correspondants a été étudiée sous UV-A en présence de TiO₂ dopé à l'or dans l'éthanol (Entrée 1).⁴⁰ Des sélectivités moyennes ont cependant été obtenues en raison de la formation d'amines secondaires mono-alkylées. De même, des catalyseurs Pd/TiO₂ ont également permis la réduction de dérivés du nitrobenzène en présence d'éthanol avec la formation sélective de *N*-éthylaniline favorisée par une concentration en alcool plus faible (Entrée 2)⁴¹ ou de *N,N*-diméthylaniline dans le méthanol (Entrée 3).⁴² Un autre catalyseur au palladium a été décrit pour l'alkylation de dérivés du nitrobenzène en présence d'alcool benzylique, avec formation minoritaire du composé di-alkylé compte tenu de l'encombrement de l'alcool utilisé (Entrée 4).⁴³ Par ailleurs, certains travaux décrivent l'alkylation de nitroarènes suivie de leur cyclisation en dérivés quinoléiques (Entrées 5-7)⁴⁴⁻⁴⁶ favorisée par les sites acides du TiO₂ ou par l'ajout de fonctions acides dans le milieu réactionnel.

Enfin, selon une voie appelée « azo », la formation d'aniline (**5.22b**) à partir du nitrobenzène (**5.22a**) peut également s'envisager à partir de l'azobenzène obtenu après une condensation de la phénylhydroxylamine et du nitrosobenzène. Le mécanisme de réduction du nitrobenzène dans l'éthanol catalysé par TiO₂ avec les différentes voies réactionnelles est ainsi représenté en figure 20.

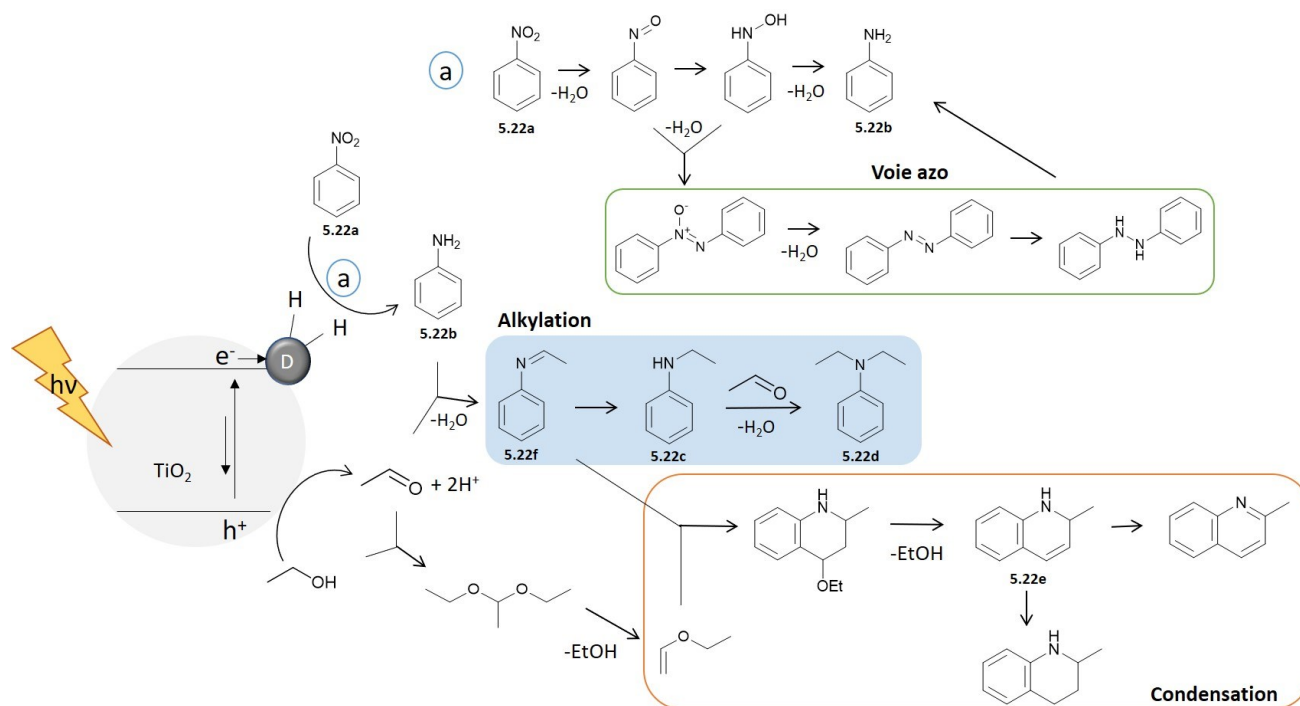


Figure 20 : Voies réactionnelles proposées pour la réduction photocatalytique du nitrobenzène dans l'éthanol.^{44,47}

3.2. Alkylation de dérivés nitrés par Pt/TiO₂

La réduction-alkylation du nitrobenzène par Pt/TiO₂ dans l'éthanol et sous irradiation a été suivie cinétiquement (Figure 21). Une purge du réacteur sous atmosphère argon est réalisée afin d'éviter la

⁴⁷ A. Hakki, R. Dillert et D. W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2992–3002.

présence d'oxygène responsable de réactions secondaires impactant la sélectivité. Une concentration de 55 mM en substrat de départ permet également de favoriser l'alkylation en évitant la voie « azo » prépondérante avec l'augmentation de la concentration.

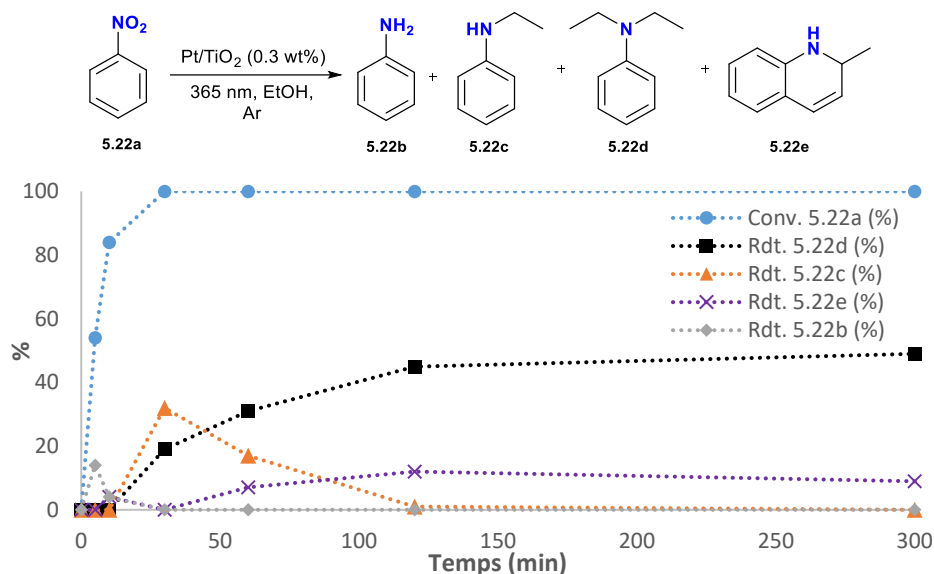


Figure 21 : Suivi cinétique de l'alkylation du nitrobenzène sous UV par Pt/TiO₂ (0,3 wt%) dans l'éthanol.

Conditions de réaction : nitrobenzène (0,28 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; rapport S/Pt = 180), EtOH (5 mL), Ar atm. à t₀, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²). Conversion et rendement déterminés par CPG (étalon interne chlorobenzène ou aire relative).

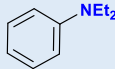
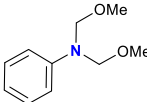
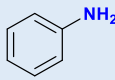
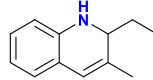
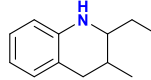
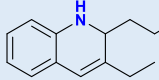
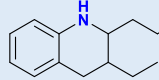
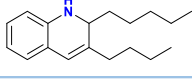
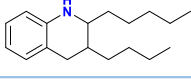
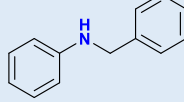
Le nitrobenzène (**5.22a**) est converti en aniline (**5.22b**) qui est ensuite rapidement alkylée en *N*-phényléthanamine (**5.22f**), elle-même hydrogénée en *N*-éthylaniline (**5.22c**). Enfin, après une nouvelle condensation avec l'éthanal, la *N,N*-diéthylaniline (**5.22d**) est majoritairement obtenue après 2 h de réaction. La 2-méthyl-1,2-dihydroquinoline (**5.22e**), produit de cyclisation formé par condensation (Figure 19) est obtenu avec un rendement relatif < 10 %, même après plusieurs heures de réaction, et la sélectivité en **5.22d** reste inférieure à 50 %. En effet, la réaction conduit à de nombreux co-produits parfois non identifiables, en accord avec les mécanismes proposés (Figure 20). Ainsi le suivi cinétique (Figure 21) ne conduit pas à un rendement de 100 %, conformément à certains travaux de la littérature.⁴⁰

L'influence de l'alcool, à la fois solvant et agent d'alkylation, a également été étudiée sous UV (Tableau 13). Ainsi, la réaction dans le méthanol ne conduit pas comme attendu à la dialkyl-amine correspondante, mais à l'amine tertiaire **5.23** (Entrée 2) dont la formation à partir d'un dérivé du nitrobenzène a déjà été reportée dans des conditions similaires avec le catalyseur Cu/TiO₂.⁴⁸ Avec un alcool secondaire comme l'isopropanol, la réaction de couplage avec l'acétone pour former la *N*-isopropylaniline s'est avérée plus difficile. L'aniline est en effet le seul produit observé quel que soit le temps de réaction avec une sélectivité optimale de 70 % en 45 min (Entrée 3). Des alcools primaires à

⁴⁸ L. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng et F. Shi, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, 5, 3226–3234.

longue chaîne conduisent majoritairement à la formation de dérivés de la quinaldine tels que les composés **5.24**, **5.25** et **5.26** observés respectivement dans le 1-propanol, le 1-butanol et le 1-hexanol (Entrées 4-6) mais en mélange avec leurs analogues mono hydrogénés au niveau de l'hétérocycle. Même pour des temps de réaction plus courts, les alkyl- ou dialkylamines ne sont pas formées en raison des produits de cyclisation (voie de condensation, Figure 20) favorisés, comme usuellement reporté avec TiO₂.^{45,46,47} Enfin, dans l'alcool benzylique, la formation majoritaire de la benzylaniline (**5.27**) est observée avec un rendement modeste de 29 % en raison de l'encombrement stérique prépondérant du substituant benzyle (Entrée 7).

Tableau 13 : Influence de l'alcool sur l'alkylation du nitrobenzène. ^a

Entrée	Alcool	Temps de réaction	Produit majoritaire (rdt.) ^b
1	Ethanol	5 h	 5.22d (49 %)
2	Méthanol	1 h	 5.23 (92 %) ^c
3	Propan-2-ol	45 min	 5.22b (70 %)
4	Propan-1-ol	1 h	 5.24 (n.d.) +  (n.d.)
5	Butan-1-ol	2 h	 5.25 (n.d.) +  (n.d.)
6	Hexan-1-ol	2 h	 5.26 (n.d.) +  (n.d.)
7	Alcool benzylique	3 h	 5.27 (29 %)

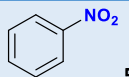
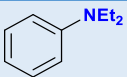
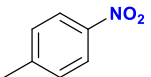
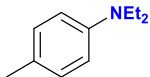
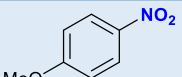
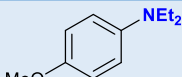
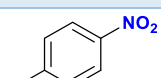
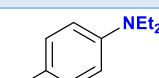
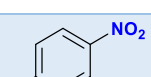
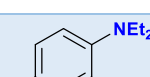
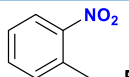
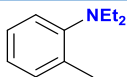
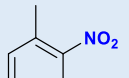
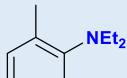
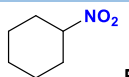
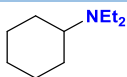
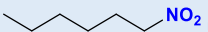
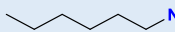
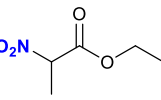
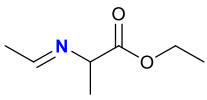
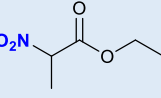
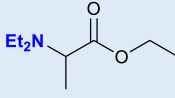
^a Conditions de réaction : nitrobenzène (0,28 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; rapport S/Pt = 180), alcool (5 mL), Ar atm. à t₀, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), conversion du nitrobenzène > 99 %. ^b Rendement déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Rendement relatif.

D'autres composés nitrés ont été alkylés dans l'éthanol avec Pt/TiO₂ sous UV (Tableau 14). L'influence de substituants sur le cycle en *para* du groupement nitro a d'abord été étudiée. La présence de groupements donneurs méthyle et méthoxy, ou d'halogènes attracteurs (chlore et fluor) ne semble pas avoir d'effets électroniques et/ou stériques significatifs sur la réaction réductrice d'alkylation. Des rendements entre 36 et 51 %, vs. 45 % en **5.22d** en 2 h sont obtenus (Entrées 2-5 vs. 1). En revanche, la présence d'un méthyle en *ortho* du nitro conduit à un rendement en dérivé diéthylaniline **5.32b** de 65 % (Entrée 6). Cette sélectivité plus importante peut s'expliquer par l'encombrement autour de la fonction nitro qui défavorise la voie de condensation (Figure 20) et évite ainsi la formation du dérivé quinaldinique comme produit secondaire. Par ailleurs, la présence de deux groupements méthyles en

ortho du nitro nécessite une augmentation du temps de réaction de 2 à 4 h pour former l'amine **5.33b**, en raison de l'encombrement stérique accru (Entrée 7).

Notre système catalytique s'est également montré actif pour l'alkylation réductrice de dérivés nitrés aliphatiques généralement peu réactifs (Entrées 8-9). La *N,N*-diéthylcyclohexylamine (**5.34b**) et la *N,N*-diéthylhexylamine (**5.35b**) ont ainsi été obtenues avec des rendements respectifs de 35 % en 4h et 29 % en 3h. Quel que soit le temps de réaction, le 2-nitropropionate d'éthyle (**5.36a**) conduit à la formation majoritaire de l'imine **5.36b** sans détection de l'amine tertiaire attendue (Entrée 10). Par ailleurs, le choix du métal peut dans le cas de composés nitrés non aromatiques et peu réactifs influencer la sélectivité. En effet, l'utilisation de Pd/TiO₂ conduit à la formation de la dialkylamine **5.36c** avec un rendement relatif > 99 % en 2 h (Entrée 11).

Tableau 14: Alkylation des dérivés du nitrobenzène dans l'éthanol par Pt/TiO₂. ^a

Entrée	Substrat	Temps de réaction	Produit (rdt.) ^b
1	 5.22a	2 h	 5.22d (45 %)
2	 5.28a	2 h	 5.28b (39 %)
3	 5.29a	2 h	 5.29b (36 %)
4	 5.30a	2 h	 5.30b (36 %)
5	 5.31a	2 h	 5.31b (51 %)
6	 5.32a	2 h	 5.32b (65 %)
7	 5.33a	4 h	 5.33b (52 %)
8	 5.34a	4 h	 5.34b (35 %)
9	 5.35a	3 h	 5.35b (29 %)
10	 5.36a	2 h	 5.36b (67 %) ^c
11 ^d	 5.36a	2 h	 5.36c (> 99 %) ^c

^a Conditions de réaction : nitrobenzène (0,28 mmol ; 1 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,0055 équiv. métal ; rapport S/Pt = 180), EtOH (5 mL), Ar atm. à t₀, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²), conversion du substrat de départ > 99 %. ^b Rendement déterminé par CPG (étalon interne chlorobenzène). ^c Rendement relatif. ^d Pd/TiO₂ (0,3 wt% ; 100 mg).

3.3. Alkylation d'une imine préparée sous atmosphère N₂O

De la même manière que les dérivés nitrés, les amines peuvent être alkylées dans les mêmes conditions *via* une première étape d'hydrogénation de la double liaison carbone-azote des imines intermédiaires. Ainsi, l'amine tertiaire **5.37** peut être préparée à partir de la benzylamine **33a** (Figure 22). Dans cette synthèse en cascade, l'homo-couplage de la benzylamine en imine **33b** peut être obtenu rapidement sous atmosphère N₂O grâce au catalyseur Ag/TiO₂ (voir le chapitre 4). Cette imine intermédiaire peut ensuite conduire à la *N,N*-dibenzyléthylamine (**5.37**) avec le catalyseur Pt/TiO₂ en présence d'éthanol comme agent éthylant. La présence de tamis moléculaire activé permet l'obtention du produit final avec un rendement relatif de 79 % en évitant l'hydrolyse de l'imine intermédiaire **33b**. L'étude de ces réactions domino suggère qu'il est possible d'utiliser un même semi-conducteur pour combiner à la fois le couplage oxydant de la benzylamine en milieu N₂O et la production-consommation d'hydrogène pour l'obtention d'une amine tertiaire. Dans ce contexte, il serait intéressant d'évaluer le TiO₂ dopé à la fois par l'argent et le platine afin de réaliser cette réaction avec un même catalyseur.

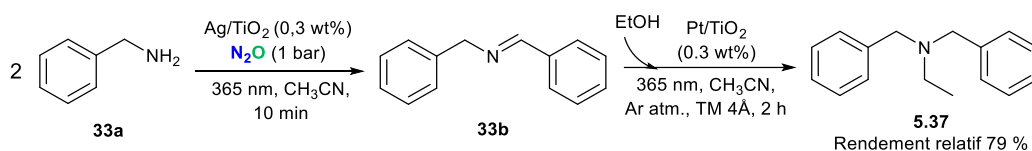


Figure 22 : Préparation en cascade de la *N,N*-dibenzyl-*N*-éthylamine par homo-couplage de la dibenzylamine sous atmosphère N₂O puis alkylation avec l'éthanol.

Conditions de réaction : benzylamine (0,24 mmol, 1 équiv.), Ag/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Ag ; 2,78 μmol Ag ; 0,01 équiv. métal, *i.e.* rapport S/Ag = 100), 1 bar N₂O (7 mL de phase gaz ; 0,29 mmol ; 1,2 equiv.), CH₃CN (3 mL), t = 10 min ; puis éthanol (2,4 mmol, 10 équiv.), Pt/TiO₂ (100 mg ; 0,3 wt% Pt ; 1,54 μmol Pt ; 0,006 équiv. métal, *i.e.* rapport S/Pt = 156), 200 mg tamis moléculaire 4 Å activé, 1 bar Ar, t = 2 h, deux LEDs à 365 nm (150 mW/cm²).

Conclusion

Le catalyseur Pt/TiO₂ a montré une activité remarquable pour la production d'hydrogène « vert » sous irradiation d'un milieu alcoolique. L'éthanol, ressource renouvelable et abondante, est efficacement transformé en aldéhyde par déshydrogénation sous lumière UV. Ainsi, deux composés d'intérêt que sont l'hydrogène et l'acétaldéhyde sont formés simultanément. L'activité catalytique observée est importante avec une production en hydrogène de 78 200 μmol/g_{cata}/h qui se révèle très compétitive dans des conditions similaires, et compte tenu de la faible charge métallique de 0,3 wt%, en regard des nombreux systèmes de la littérature.

Sachant que les catalyseurs de platine supportés sont connus pour leur importante activité en réduction, la réaction de production d'H₂ a été combinée à l'hydrogénation de substrats organiques *via* un transfert photocatalytique à partir de l'éthanol. Cette voie d'hydrogénation novatrice et peu décrite dans la littérature représente une alternative aux réactions d'hydrogénation traditionnelles sous activation thermique et pression d'hydrogène. Différents substrats insaturés (alcènes, alcynes, dérivés carbonylés) ont ainsi été hydrogénés avec succès à pression atmosphérique et température ambiante (Figure 23). Sachant que les systèmes de transfert d'hydrogène par photocatalyse avaient un champ d'application étroit avec en général des charges catalytiques élevées, le catalyseur Pt/TiO₂ préparé par photo-déposition a démontré son efficacité pour la réduction d'un large spectre de molécules d'intérêt. De manière originale, des amines tertiaires ont également été obtenues à partir de dérivés nitrés *via* plusieurs réactions monotopes d'hydrogénation sans avoir à isoler les amines primaires intermédiaires. L'universalité du matériau Pt/TiO₂ est donc démontrée vis-à-vis de l'activation de l'hydrogène et son transfert (production et/ou consommation) avec des valeurs de TOF > 4000 h⁻¹.

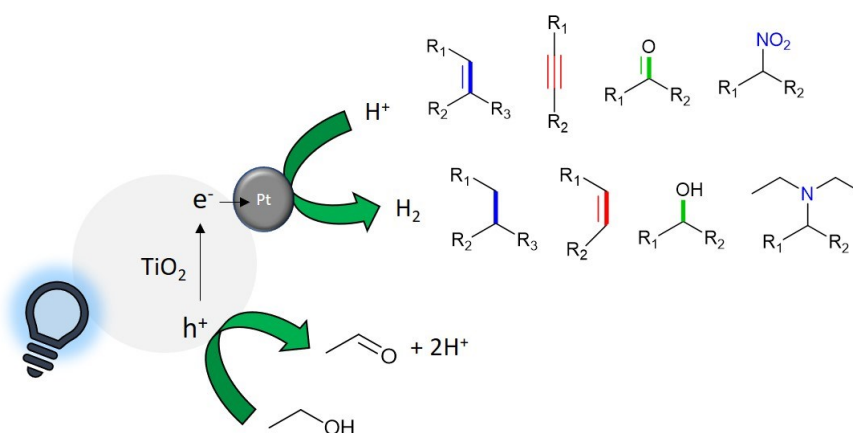


Figure 23 : Production et consommation d'hydrogène par photocatalyse avec Pt/TiO₂.

4. Partie expérimentale

4.1. General procedures

Materials

All the reagents were purchased from Acros Organics (Illkirch, France), Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France), Fisher Scientific (Illkirch, France), or TCI Europe N.V. (Paris, France). Platinum salts ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2PtCl_4 and PtCl_2) were purchased from Strem (Bischheim, France), Acros Organics (Illkirch, France) or Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). Anatase titanium dioxide and zinc oxide were obtained from Sigma-Aldrich (Saint-Quentin-Fallavier, France). The titanium dioxide aerioxide P25 was obtained from Fisher Scientific (Illkirch, France). Cylindric pellets of silicon carbide (SiC) (2.2mm x 2 mm) were obtained from Saint-Gobain (Courbevoie, France). Hydrogen (ALPHAGAZ™ 1, $\text{H}_2 \geq 99.999\%$ purity) was purchased from Air Liquide (Paris, France). All these starting materials were used without further purification. Water was distilled twice before use by conventional method. Organic solvents were all HPLC grade.

All the glassware used was made of Pyrex®.

The LED lamps were purchased from HepatoChem (EvoluChem™ LED; wavelength: 365 nm; 18W). UV intensity, or surface power density, in mW/cm^2 at 365 nm was measured with a radiometer VLX-3W (Vilber) with a 365 nm sensor. The UVA lamp was a Philips high-pressure Hg lamp (reference PL-L 24W/10/4P; 350-400 nm with λ_{max} around 360 nm). The UVC lamp was obtained from Osram (Puritec®; 9W; $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm).

GC-FID analysis

Gas chromatography was performed using a Shimadzu apparatus (GC-2014) with an FID detector, equipped with a SH-Rtx-5 column (30 m × 0.25 mm × 1 μm). Oven program was adapted depending on substrate. Injector temperature, 250 °C; detector temperature, 280 °C; injection volume, 1 μL ; split flow, 1.62 mL/min; carrier gas (He), 36.9 mL/min. The final chromatogram was recorded and treated using ChromQuest software. Products identification was performed by comparison of their retention times with commercial products, or by GC-MS analysis. Conversion and yield were determined by standard calibration with chlorobenzene as an internal standard.

For quantification of linalool, caryophyllene, matsunone and the corresponding products: isotherm temperature was maintained at 130 °C for 4 min, then increased to 166 °C with a ramp of 2 °C/min, then increased to 250 °C with a ramp of 25 °C/min (maintained 4.64 min).

For quantification of octyne, hexyne, and the corresponding products: isotherm temperature was maintained at 40 °C for 3 min, then increased to 70 °C with a ramp of 1 °C/min, and finally increased to 250 °C with a ramp of 30 °C/min (maintained 1 min).

For quantification of limonene and the corresponding products: isotherm temperature was maintained at 120 °C for 3 min, then increased to 125 °C with a ramp of 0.5 °C/min.

For quantification of nitrobenzene, 1-phenyl-1-propyne, phenylacetylene, stilbene, acetophenone, ketopantoylactone, and the corresponding products: isotherm temperature was maintained at 80 °C for 2 min, then increased to 250 °C with a ramp of 10 °C/min (maintained 3 min).

For other compounds: isotherm temperature was maintained at 50 °C for 4.93 min, then increased to 72 °C with a ramp of 5 °C/min, then increased to 80 °C with a ramp of 2 °C/min, and finally increased to 250 °C with a ramp of 30 °C/min (maintained 5 min).

When the hydrogenation product was not available as pure commercial reagent, calibration curve of the starting molecule was used for quantification. Calibration curve of furfural was also used for quantification of 5-methylfurfural. Calibration curve of dibenzylamine was used for quantification of benzylaniline. Calibration curve

of *N,N*-diethylaniline was also used for quantification of *N,N*-diethyl-4-chloroaniline, *N,N*-diethyl-4-methylaniline, *N,N*-diethyl-4-methoxyaniline, *N,N*-diethyl-2,6-dimethylaniline, and *N,N*-diethyl-4-fluoroaniline.

TOF values

Turn over frequencies were calculated according to the following equation (n_{H_2} : molar quantity of H_2 consumed, MS: metal active sites, t: time in hour), with the true number of active sites:

$$TOF (h^{-1}) = \frac{n_{H_2}}{MS \times t}$$

Calculation of MS is detailed in the experimental section at the end of the manuscript.

4.2. Preparation of catalysts

Preparation of M/TiO₂ by photodeposition

In a round bottom flask, 3 g of TiO₂ (or of an other semiconductor material), was added under stirring to 80 mL of an aqueous H₂PtCl₆•6H₂O solution (4.63×10^{-5} mol) for instance for the synthesis of Pt/TiO₂, so as the metal amount is 0.3 wt% compared with the semiconductor amount. The pH was adjusted to approximately 6.3 by addition of a few drops of a potassium hydroxide solution (0.1 mol.L⁻¹). After 15 min under stirring, 4 mL of methanol were added and the suspension was irradiated by a UVA lamp (Philips) for 4 hours, under continuous argon bubbling flow and vigorous stirring. The solid product was recovered by filtration of the suspension, washed several times with re-distilled water under air atmosphere, and dried under vacuum at 100 °C for 1h30. The obtained Pt/TiO₂ (0.3 wt%) greyish photocatalyst was grinded manually, and stored in air and away from the light. For a picture of the photodeposition set-up, see the experimental part in chapter 3, p.114.

Preparation of Pt/TiO₂ by impregnation-reduction

This procedure was adapted from a synthesis of Ru/TiO₂ from the literature.⁴⁹ The Pt⁰/TiO₂ catalyst was prepared by wet-impregnation method dissolving H₂PtCl₆•6H₂O (1.54×10^{-5} mol, 1 equiv., 8 mg Pt⁴⁺, 0.30% Pt wt.) in 5 mL of ultra-pure water containing 1 g of TiO₂ (aeroxide P25). The resulting slurry was agitated for 24 h. Pt⁴⁺ ions were reduced by addition of 10 mL of freshly prepared NaBH₄ solution at 7.7 mM (7.7×10^{-5} mol, 5 equiv.). After the reduction process the solid powder was separated by centrifugation at 6000 rpm for 10 min. The active catalyst Pt⁰/TiO₂, was washed with water more than 10 times and dried under vacuum for 12 h at room temperature and stored in an argon gas atmosphere until reused.

Preparation of Pt/TiO₂ by wet impregnation

After dissolution of 49 mg of H₂PtCl₆•6H₂O (9.5×10^{-5} mol, 1 equiv.) in 25 mL of re-distilled water, 9 mg of NaBH₄ (2.38×10^{-4} mol, 2.5 equiv.) and 69 mg of *N,N*-dimethyl-*N*-hexadecyl-*N*-(2-hydroxyethyl)ammonium chloride (HEA16Cl, 1.9×10^{-4} mol, 2 equiv.) were added in the suspension and stirred for 15 h. 6.15 g of TiO₂ P25 were stirred for 2 h in 20 mL of re-distilled water. The Pt suspension was added to the titanium suspension, and stirred for an other 3 h. The final suspension was centrifuged for 7 min at 6 000 rpm, the supernatant was removed and the deposit was filtered and abundantly washed with re-distilled water to remove the excess of surfactant. The greyish powder was dried one night at 80 °C (m = 5.26 g).

Preparation of anatase TiO₂ by sol-gel methodology

After stirring 19.2 mL of isopropanol (0.251 mol; 3.8 équiv.) and 20 mL of titanium isopropoxide ($6.59 \cdot 10^{-2}$ mol; 1 équiv.) for several minutes in a round bottom flask, 16.95 mL of ethyl acetoacetate (0,133 mol; 2 équiv.) were added slowly to avoid formation of agglomerates. For 1 h under continuous stirring, 9.5 mL of HNO₃ 0.1 M solution were added dropwise. After 10 to 20 min, a yellow gel is formed. This gel was dried at 80 °C overnight and the obtained solid crushed in a mortar and calcinated 2 h at 400 °C (2 °C/min ramp). The obtained brownish powder was calcinated again for 2 h at 480 °C (2 °C/min ramp), to obtain a white powder (m = 5.15 g).

⁴⁹ A. Hammoodi Yousif Al-Areedhee, S. Karaboğa, İ. A. Morkan and S. Özkaz, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2024, **51**, 1097–1108.

4.3. Bandgap determination

Band gap energies were determined by means of the Kubelka–Munk (K/M) transformation directly calculated by the software used (JASCO Spectra Manager) from the UV-vis absorbance spectra, by the Tauc plot method (K/M versus photon energy in eV). The bandgap energy corresponds to the intercept of the tangent.

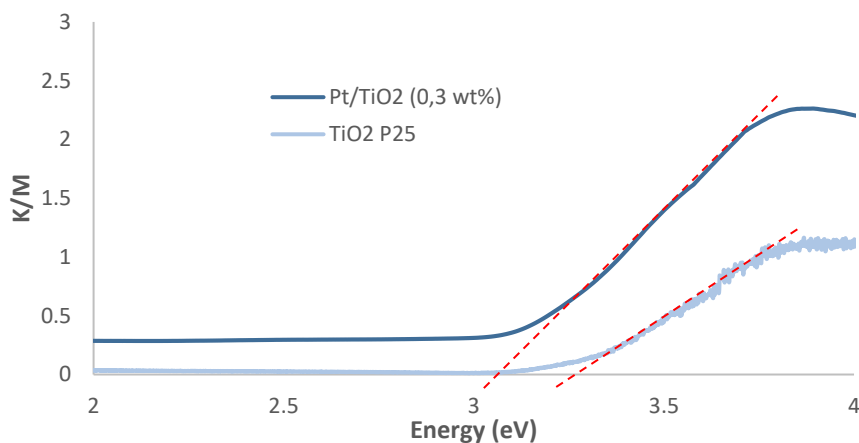


Figure S24: Kubelka–Munk (K/M) model, obtained from the UV-visible spectra, versus photon energy (eV) of titanium dioxide P25 and synthesized Pt/TiO₂ (0.3 wt%). Red dotted lines: tangent of the Tauc plot.

4.4. Photocatalytic tests

Hydrogen production

In a typical experiment, a Schlenk tube containing 100 mg of Pt/TiO₂ (0.3 wt%) and closed by a septum is put under argon atmosphere (three vacuum-Ar cycles) while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. 3 mL of pure alcohol or of an alcoholic solution, that has been previously bubbled and stored under argon atmosphere, was added with a syringe. The reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 150 mW/cm². Before and after the reaction, gas phase samples were collected with a 100 μL Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed by GC-BID for quantification of hydrogen. The syringe was left open and purged three times with air between each sampling.

Hydrogen transfer

In a typical experiment, a Fisher-Porter glass tube containing 100 mg of Pt/TiO₂ (0.3 wt%), 0.28 mmol of the substrate and 5 mL of ethanol was connected to the set-up, and irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 150 mW/cm², while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. After the reaction, the reactor was opened to air and the solution was filtered through a 0.20 μm syringe filter to remove the catalyst. The solution was then analyzed by GC for quantification with chlorobenzene as internal standard or by ¹H NMR with trimethoxybenzene as internal standard.

The same protocol was used for alkylation of nitro compounds, with purge of the reactor under argon atmosphere before irradiation.

Conversion, yield and selectivity were obtained according to the following equations (n_i : initial substrate molar quantity; n_f : final substrate molar quantity; n_p : product molar quantity).

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{n_i - n_f}{n_i} \times 100$$

$$\text{Yield (\%)} = \frac{n_p}{n_i} \times 100$$

$$\text{Selectivity (\%)} = \frac{n_p}{n_i - n_f} \times 100$$

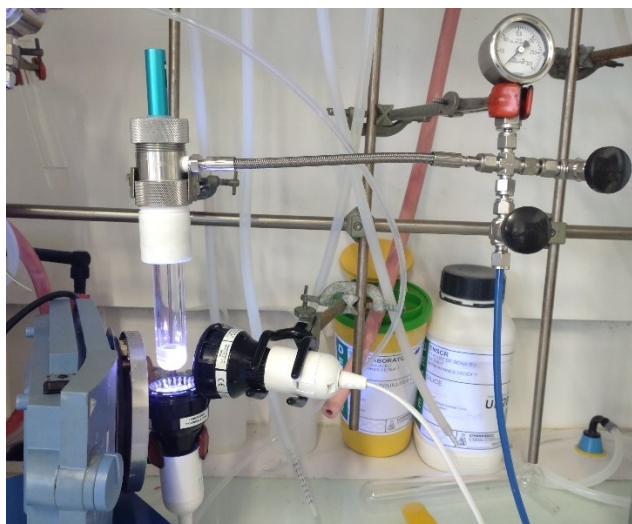


Figure S25: Photocatalytic set-up for hydrogen transfer with a Fisher-Porter device.

Recycling of Pt/TiO₂

After hydrogen production or hydrogen transfer experiment with 100 mg of Pt/TiO₂, instead of filtration through a 0.20 μm syringe filter, the catalyst was isolated by centrifugation (5 min; 6 000 rpm), washed 2 times with ethanol and 2 times with re-distilled water, and dried at least one night in an oven at 80 °C. The recycled catalyst was then grinded manually to recover fine particles and weighed. The same protocol was repeated for the next recycling tests. Due to some losses after each experiment, 6 experiments were first done in succession, then 4, then 2, and eventually 1. The amount of catalyst was finally not enough for the fifth use.

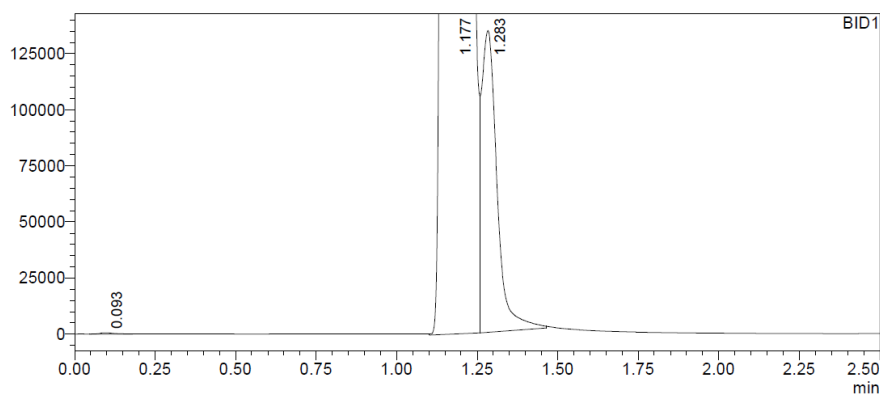
One-pot synthesis of *N,N*-dibenzylethanamine from homo-coupling of benzylamine under N₂O atmosphere with Ag/TiO₂ and alkylation with ethanol by Pt/TiO₂

A 10 mL Schlenk tube, closed by a septum and containing the right amount of photocatalyst, is filled with nitrous oxide (three vacuum-nitrous oxide cycles) while stirring with a cross-shape magnetic stirrer. 3 mL of a benzylamine solution (0.24 mmol, 1 equiv.) in acetonitrile, that has been previously bubbled and stored under nitrous oxide atmosphere, was added with a syringe. The volume of the gas phase in the vessel was 1.2 equivalent of nitrous oxide (7 mL, 0.29 mmol). After stirring for 30 min in the dark to reach adsorption equilibrium conditions, the reactor was irradiated by two LED lamps at 365 nm with an average intensity around the reactor of 160 mW/cm² for 10 min. The total volume of the suspension was then sampled with a syringe, and added into an other Schlenk tube under argon atmosphere, containing 100 mg of Pt/TiO₂ (0.3 wt%) and 200 mg of 4 Å activated molecular sieves. 140 μL of ethanol (2.4 mmol, 10 equiv.) were added and the suspension was irradiated for 2 h under stirring. At t₀, t = 10 min and t_f, gas phase samples were collected with a 100 μL (*i.e.* 1% of the total volume of the vessel) Hamilton Gastight SampleLock syringe, equipped with a syringe guide, and analyzed by GC-BID for quantification. The syringe was left open and purged three times with air between each sampling. After the reaction, the reactor was opened to air and the solution was filtered through a 0.20 μm syringe filter to remove the catalyst. The solution was then analyzed by GC for quantification with chlorobenzene as internal standard.

4.5. Analytical data

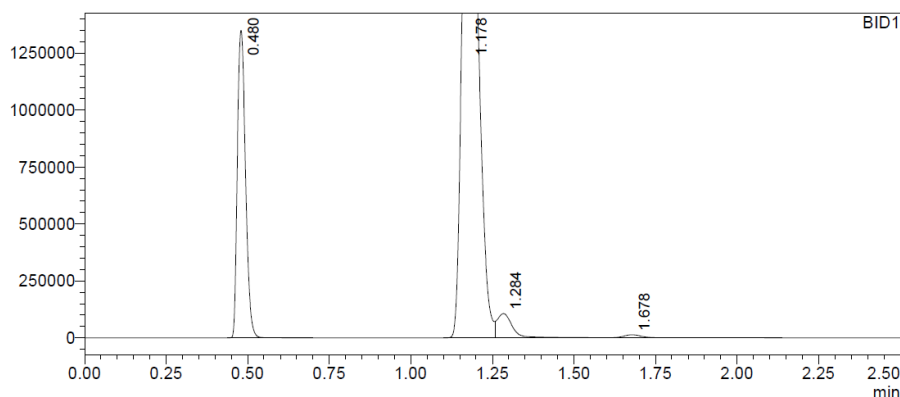
Chromatograms of gas phase for quantification of H₂ production

Gas phase was quantified by GC-BID, according to analytic details described at the end of the manuscript. Analyses were performed in duplicate at t₀ and at t_f, and quantification made from the mean value of the two measures.



<Peak Table>

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.093	1731	577	0.016			
2	1.177	10136255	2305675	95.808		M	
3	1.283	441727	133773	4.175		M	
Total		10579713	2440025				



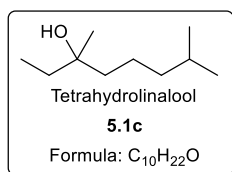
<Peak Table>

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.480	2347608	1337762	0.000			
2	1.178	7924052	2214693	0.000			
3	1.284	353665	106466	0.000		V	
4	1.678	57344	13577	0.000		SV	
Total		10682669	3672498				

Peak indexation: 0.48 min, H₂; 1.18 min, Ar + O₂; 1.28 min, N₂; 1.68 min, CO.

Figure S26: Gas phase analysis by GC-BID for hydrogen production from aqueous ethanol solution at t₀ (a) and t = 1 h (b).

NMR data



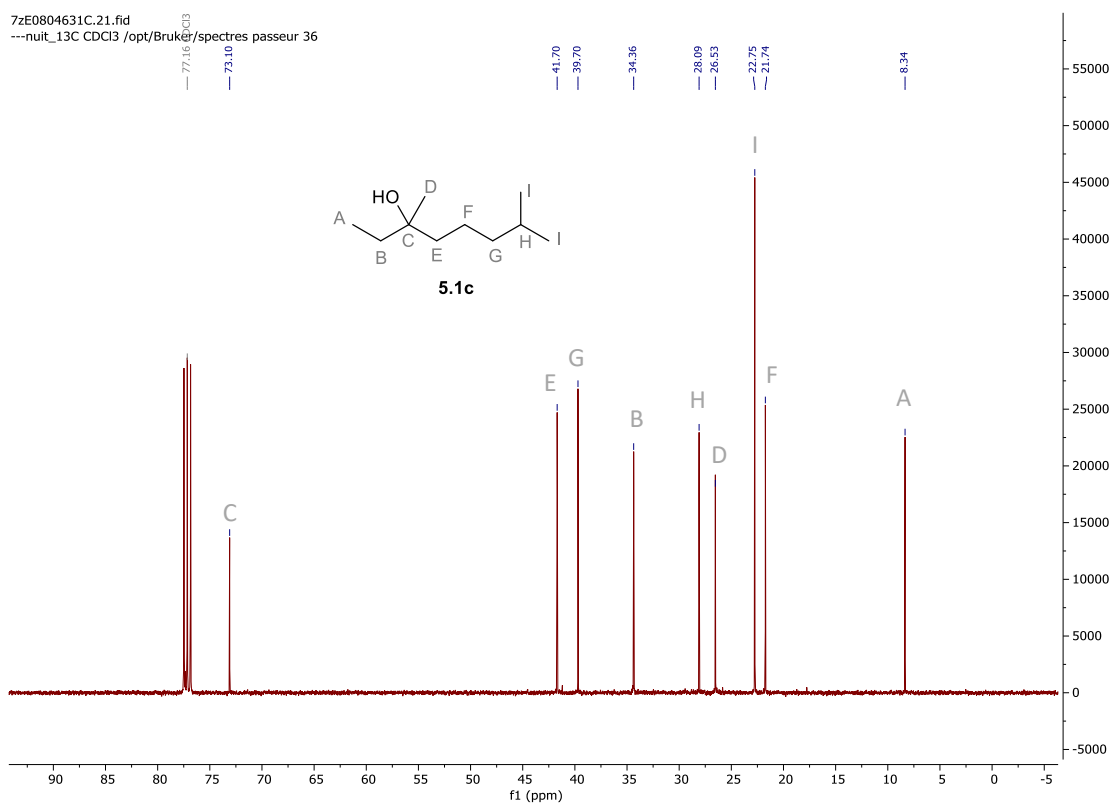
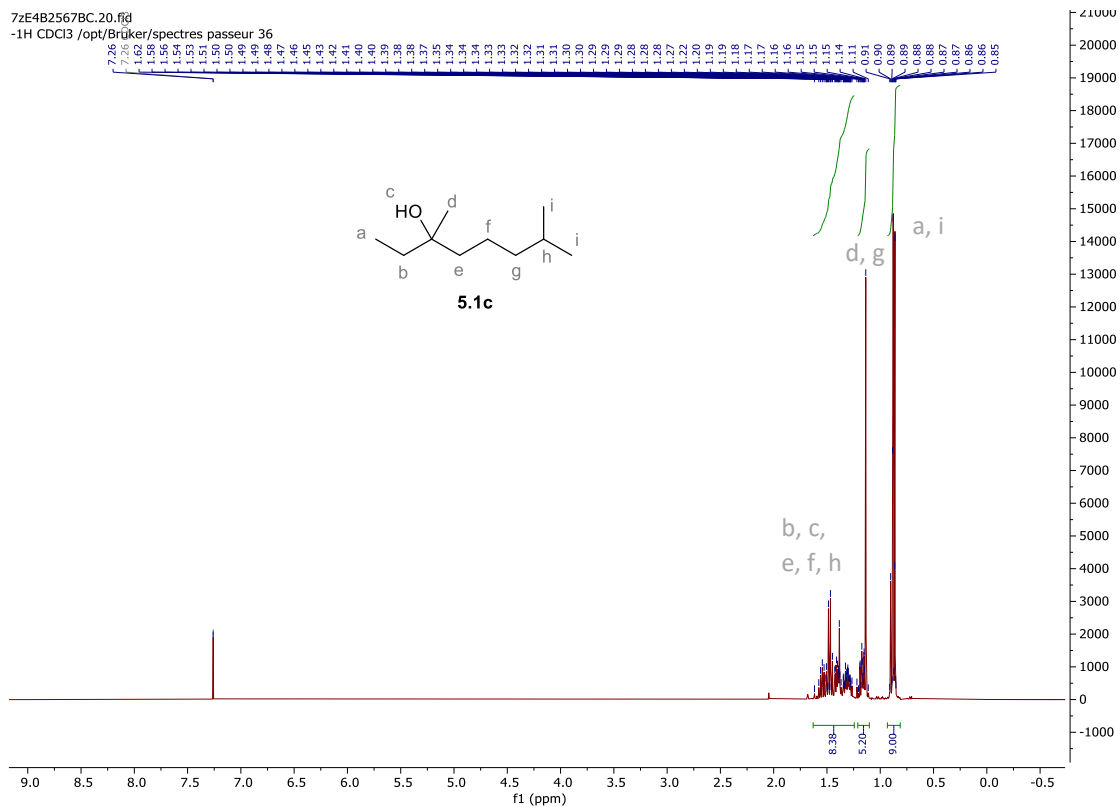
73 % isolated yield, colorless oil.

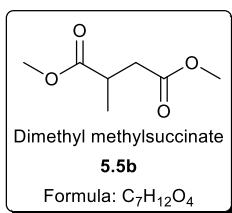
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 1.62-1.27 (8 H, m, CH, CH₂, CH₃), 1.22-1.11 (5 H, m, CH₂, CH₃), 0.91-0.85 (9 H, s, CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 73.10, 41.70, 39.70, 34.36, 28.09, 26.53, 22.75, 21.74, 8.34.

Analytical data are consistent with previously reported study.⁵⁰

⁵⁰ M. R. Friedfeld, G. W. Margulieux, B. A. Schaefer et P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13178–13181.



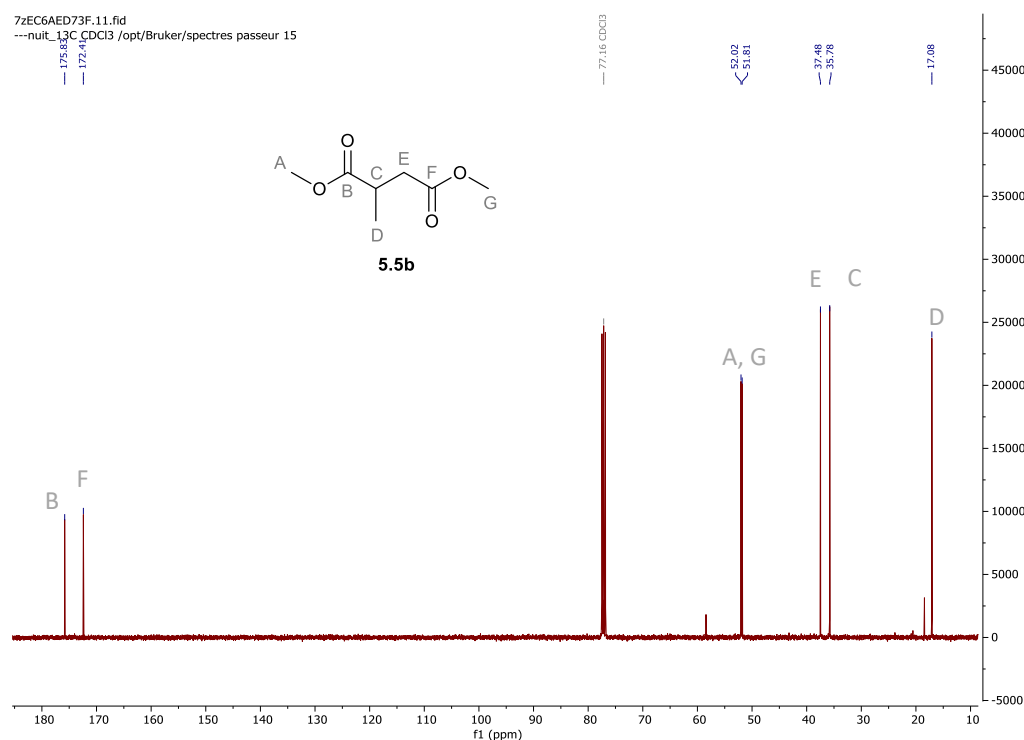
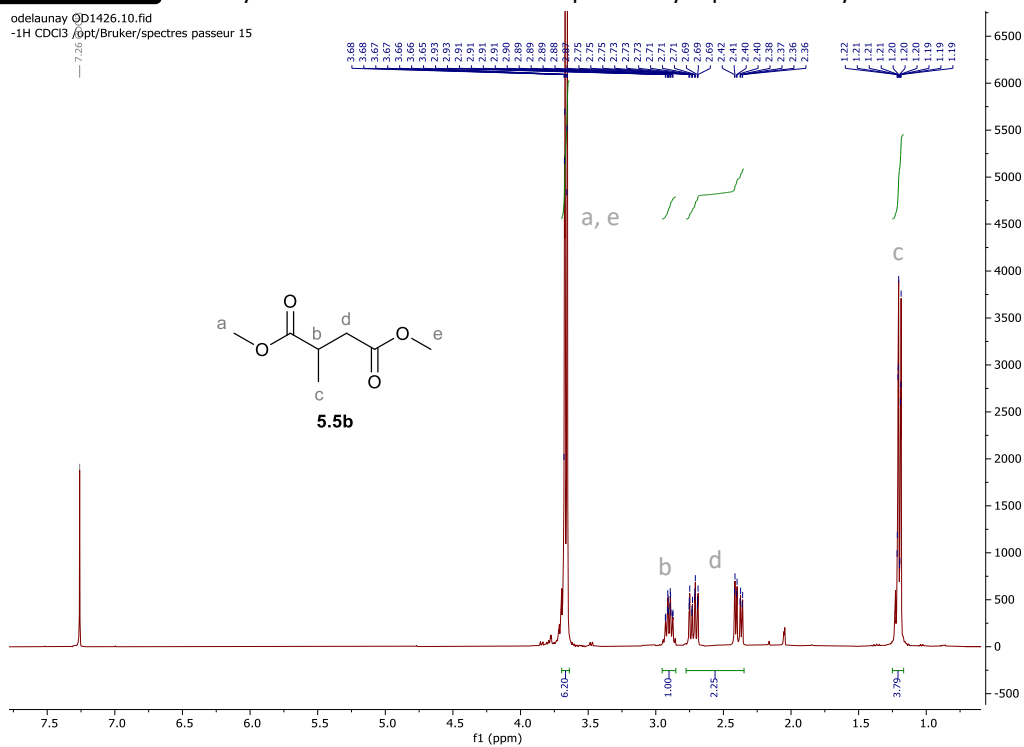


86 % isolated yield, colorless oil.

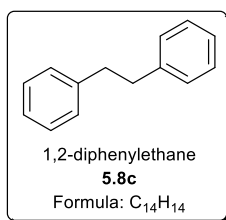
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.68 (3 H, d, CH₃), 3.65 (3 H, d, CH₃), 2.93-2.87 (1H, sext, CH), 2.75-2.36 (2 H, dq, CH₂), 1.22-1.19 (3 H, m, CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 175.83, 172.41, 52.02, 51.81, 37.48, 35.78, 17.08.

Analytical data are consistent with previously reported study.⁵¹



⁵¹ M. Ficker, S. W. Svenningsen, T. Larribeau and J. B. Christensen, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 1125–1129.



91 % isolated yield, white solid.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.30-7.18 (10 H, m, ar), 2.93 (4 H, s, CH₂).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 141.93, 128.59, 126.06, 38.09.

Analytical data are consistent with previously reported study.⁵²

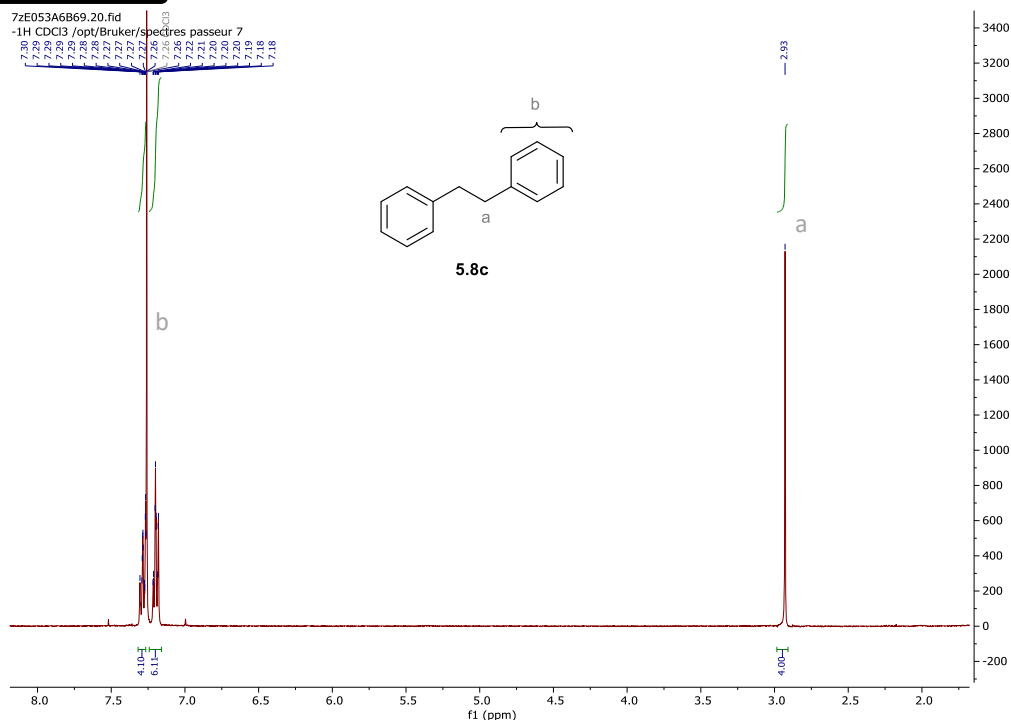


Figure S31: ¹H NMR spectrum of diphenylethane (400 MHz, CDCl₃).

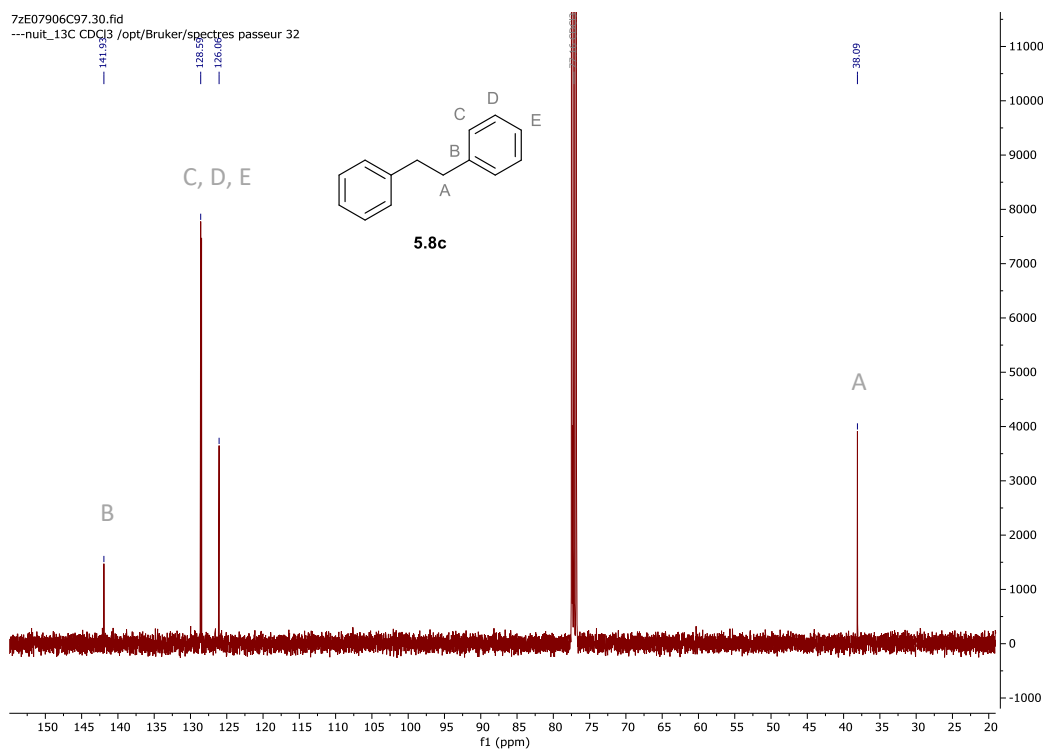
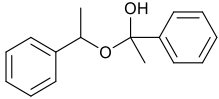
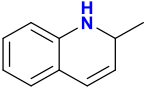
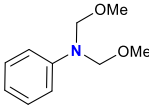
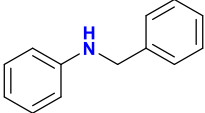
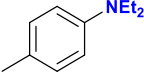
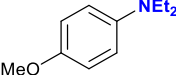
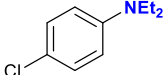
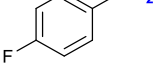
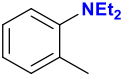
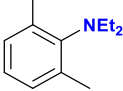
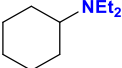

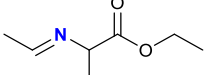
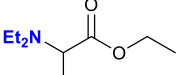
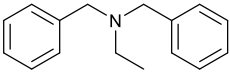


Figure S32: ¹³C NMR spectrum of diphenylethane (100 MHz, CDCl₃).

⁵² H. Fang and M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 11394–11398.

GC-MS data

 <p>5.22e</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 121 (8 %); 77 (5 %); 105 (3 %).</p>	 <p>5.22e</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 130 (100 %); 144 (48 %); 146 (31 %); 191 (16 %).</p>	 <p>5.23</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): 105 (100 %); 120 (57 %); 150 (55 %); 181 (34 %).</p>
 <p>5.27</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 183 (55 %); 106 (17 %).</p>	 <p>5.28b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 148 (100 %); 120 (39 %); 163 (30 %).</p>	 <p>5.29b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 164 (100 %); 179 (37 %); 136 (27 %).</p>
 <p>5.30b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 168 (100 %); 140 (51 %); 183 (28 %).</p>	 <p>5.31b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 122 (100 %); 124 (79 %); 109 (47 %); 152 (42 %); 167 (38 %).</p>	 <p>5.32b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 148 (100 %); 118 (67 %); 163 (30 %).</p>
 <p>5.33b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 162 (100 %); 132 (27 %); 177 (19 %).</p>	 <p>5.34b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 112 (100 %); 155 (16 %); 140 (14 %).</p>	 <p>5.35b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 86 (100 %); 58 (13 %); 72 (6 %); 157 (5 %); 142 (2 %).</p>
 <p>5.36b</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 70 (100 %); 42 (47 %); 114 (5 %).</p>	 <p>5.36c</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 100 (100 %); 44 (51 %); 72 (16 %); 56 (13 %).</p>	 <p>5.37</p> <p>GC-MS (EI, 70 eV): m/z = 91 (100 %); 210 (9 %); 148 (2 %).</p>

5. Références

- 1 S. Nanda, R. Rana, Y. Zheng, J. A. Kozinski et A. K. Dalai, *Sustain. Energy Fuels*, 2017, **1**, 1232–1245.
- 2 A. Pareek, R. Dom, J. Gupta, J. Chandran, V. Adepur et P. H. Borse, *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2020, **3**, 319–327.
- 3 J. Huang, P. Balcombe et Z. Feng, *Fuel*, 2023, **337**, 127227.
- 4 X. Chen, S. Shen, L. Guo et S. S. Mao, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6503–6570.
- 5 G. Colón, *Appl. Catal. Gen.*, 2016, **518**, 48–59.
- 6 D. Ma, S. Zhai, Y. Wang, A. Liu et C. Chen, *Molecules*, 2019, **24**, 330.
- 7 G. Vilé, D. Albani, N. Almora-Barrios, N. López et J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem*, 2016, **8**, 21–33.
- 8 A. Fujishima et K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37–38.
- 9 M. Bowker, *Catal. Lett.*, 2012, **142**, 923–929.
- 10 V. Kumaravel, S. Mathew, J. Bartlett et S. C. Pillai, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **244**, 1021–1064.
- 11 Z. H. N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. Ina, H. Idriss et G. I. N. Waterhouse, *J. Catal.*, 2015, **329**, 355–367.
- 12 X. Jiang, X. Fu, L. Zhang, S. Meng et S. Chen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 2271–2282.
- 13 A. V. Puga, A. Forneli, H. García et A. Corma, *Adv. Funct. Mater.*, 2014, **24**, 241–248.
- 14 J. Bandara, C. P. K. Udawatta et C. S. K. Rajapakse, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2005, **4**, 857–861.
- 15 L.-F. Wei, X.-J. Zheng, Z.-H. Zhang, Y.-J. Wei, B. Xie, M.-B. Wei et X.-L. Sun, *Int. J. Energy Res.*, 2012, **36**, 75–86.
- 16 Z. Chai, T.-T. Zeng, Q. Li, L.-Q. Lu, W.-J. Xiao et D. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 10128–10131.
- 17 L. Zhang, D. Jiang, R. M. Irfan, S. Tang, X. Chen et P. Du, *J. Energy Chem.*, 2019, **30**, 71–77.
- 18 D. Y. C. Leung, X. Fu, C. Wang, M. Ni, M. K. H. Leung, X. Wang et X. Fu, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 681–694.
- 19 K. Wenderich et G. Mul, *Chem. Rev.*, 2016, **116**, 14587–14619.
- 20 R. Thiruvengatachari, S. Vigneswaran et I. Moon, *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, **25**, 64–72.
- 21 J. Wang, Z. Wang, W. Wang, Y. Wang, X. Hu, J. Liu, X. Gong, W. Miao, L. Ding, X. Li et J. Tang, *Nanoscale*, 2022, **14**, 6709–6734.
- 22 G. Pampararo, G. Garbarino, A. Comite, G. Busca et P. Riani, *Chem. Eng. Sci.*, 2022, **261**, 117937.
- 23 V. Arora, S. Dhole et A. Kumar, *Catal. Sci. Technol.*, 2023, **13**, 6699–6711.
- 24 A. García, E. Da Silva, M. Erans, R. Fernández-Domene, R. Sánchez-Tovar et B. Solsona, *Biomass Bioenergy*, 2024, **180**, 107020.
- 25 D. Wang et D. Astruc, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6621–6686.
- 26 G. Chen, J. Ma, W. Gong, J. Li, Z. Li, R. Long et Y. Xiong, *Nanoscale*, 2024, **16**, 1038–1057.
- 27 K. Imamura, Y. Okubo, T. Ito, A. Tanaka, K. Hashimoto et H. Kominami, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 19883–19886.
- 28 E. Zhao, M. Li, B. Xu, X.-L. Wang, Y. Jing, D. Ma, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez et Z. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, **61**, e202207410.
- 29 P. Sharma et Y. Sasson, *Green Chem.*, 2019, **21**, 261–268.
- 30 C.-H. Hao, X.-N. Guo, Y.-T. Pan, S. Chen, Z.-F. Jiao, H. Yang et X.-Y. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 9361–9364.
- 31 K. Su, Y. Wang, C. Zhang, Z. Gao, J. Han et F. Wang, *Appl. Catal. B Environ.*, 2021, **298**, 120554.
- 32 S. Imai, K. Nakanishi, A. Tanaka et H. Kominami, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 1609–1616.
- 33 K. Imamura, T. Yoshikawa, K. Nakanishi, K. Hashimoto et H. Kominami, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10911–10913.
- 34 A. Tanaka, Y. Nishino, S. Sakaguchi, T. Yoshikawa, K. Imamura, K. Hashimoto et H. Kominami, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 2551–2553.
- 35 K. Nakanishi, A. Tanaka, K. Hashimoto et H. Kominami, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 20206–20212.
- 36 H. Kominami, R. Yato et A. Tanaka, *ChemCatChem*, 2022, **14**, e202200674.
- 37 G. Ertl, H. Knözinger et J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley, Wiley., 1997, vol. 5.

- 38 S. Nishimura, *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis*, Wiley., 2001.
- 39 M. S. Ide, B. Hao, M. Neurock et R. J. Davis, *ACS Catal.*, 2012, **2**, 671–683.
- 40 D. Stíbal, J. Sá et J. A. van Bokhoven, *Catal. Sci. Technol.*, 2012, **3**, 94–98.
- 41 K. Selvam, H. Sakamoto, Y. Shiraishi et T. Hirai, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 2467–2473.
- 42 L. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng et F. Shi, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 14514–14521.
- 43 Y. Song, H. Wang, S. Liang, Y. Yu, L. Li et L. Wu, *J. Catal.*, 2018, **361**, 105–115.
- 44 J. Patzsch, B. Berg et J. Z. Bloh, *Front. Chem.*
- 45 A. Hakki, R. Dillert et D. W. Bahnemann, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 565–572.
- 46 K. Selvam et M. Swaminathan, *RSC Adv.*, 2012, **2**, 2848–2855.
- 47 A. Hakki, R. Dillert et D. W. Bahnemann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 2992–3002.
- 48 L. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng et F. Shi, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 3226–3234.
- 49 A. Hammoodi Yousif Al-Areedhee, S. Karaboğa, İ. A. Morkan et S. Özkar, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2024, **51**, 1097–1108.
- 50 M. R. Friedfeld, G. W. Margulieux, B. A. Schaefer et P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 13178–13181.
- 51 M. Ficker, S. W. Svenningsen, T. Larribeau et J. B. Christensen, *Tetrahedron Lett.*, 2018, **59**, 1125–1129.
- 52 H. Fang et M. Oestreich, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2020, **59**, 11394–11398.

Conclusion générale

Le protoxyde d'azote de formule N_2O est un gaz à effet de serre majeur et un déchet industriel peu valorisé qui peut constituer un nouvel agent d'oxydation pour la synthèse. Le challenge de son activation dans des conditions douces a été relevé au cours de ces travaux grâce au dioxyde de titane (TiO_2) dopé par des nanoparticules d'argent et irradié sous UV.

Afin de démontrer sans ambiguïté l'activation du N_2O avec libération de N_2 et son pouvoir oxydant, la triphénylphosphine (PPh_3) a été utilisée comme accepteur de l'atome d'oxygène. Le catalyseur de TiO_2 facilement dopé par photo-déposition en milieu aqueux avec une faible charge en argent (0,3 wt%) a permis la conversion totale de PPh_3 en son oxyde en 2 h sous atmosphère de N_2O et irradiation UV (Figure 1). Ainsi, le protoxyde d'azote a été pour la première fois valorisé comme agent oxydant actif pour la synthèse organique dans un système photocatalytique triphasique permettant le recyclage du catalyseur. En accord avec des expériences témoins et la caractérisation du matériau catalytique, un mécanisme a été proposé. Les investigations menées et notamment la comparaison avec l'oxygène ont souligné l'intérêt du N_2O comme oxydant vert au regard des sélectivités supérieures obtenues et l'absence de minéralisation. La réaction a été étendue à d'autres phosphines organo- ou hydrosolubles avec des sélectivités de 99 %.

La décomposition du protoxyde d'azote a ensuite été étudiée avec le dioxyde de titane dopé à l'argent (Ag/TiO_2) en présence d'alcools et sous irradiation UV (Figure 1). L'utilisation d'alcools légers non toxiques et abondants tel que l'éthanol a permis la réduction totale de N_2O en N_2 et H_2O , deux produits bénins. En conditions adaptées, des alcools d'intérêt ont été utilisés pour permettre non seulement la réduction totale du protoxyde d'azote, mais également la production de cétones et aldéhydes à valeur ajoutée. Ainsi, en conditions photocatalytiques les alcools sont oxydés en dérivés carbonylés avec de bonnes sélectivités (entre 70 et 100 %) tout en évitant la suroxydation en acide carboxylique ou en dioxyde de carbone qui est généralement observée avec l'utilisation de l'oxygène comme oxydant. Ainsi, le décanal à l'odeur d'orange et utilisé en parfumerie, a été obtenu avec une sélectivité de 100 % pour 92 % de taux de conversion de l'alcool de départ.

Le catalyseur Ag/TiO_2 a également montré une activité importante sous atmosphère N_2O pour la production d'imines, synthons clés en chimie organique (Figure 1). Ainsi, des imines symétriques ont été obtenues par homo-couplage d'amines primaires avec d'excellents taux de conversion, des sélectivités > 99 % et une valeur de TOF de $4\ 400\ h^{-1}$. Des imines non symétriques ont également été formées par couplage croisé entre des amines et des alcools primaires, avec des rendements parfois plus modestes mais des sélectivités importantes. Dans tous les cas, le N_2O photoactivé a une nouvelle

fois montré une sélectivité supérieure à O_2 , montrant l'intérêt d'utiliser et de valoriser ce gaz à effet de serre comme agent d'oxydation vert pour la synthèse organique.

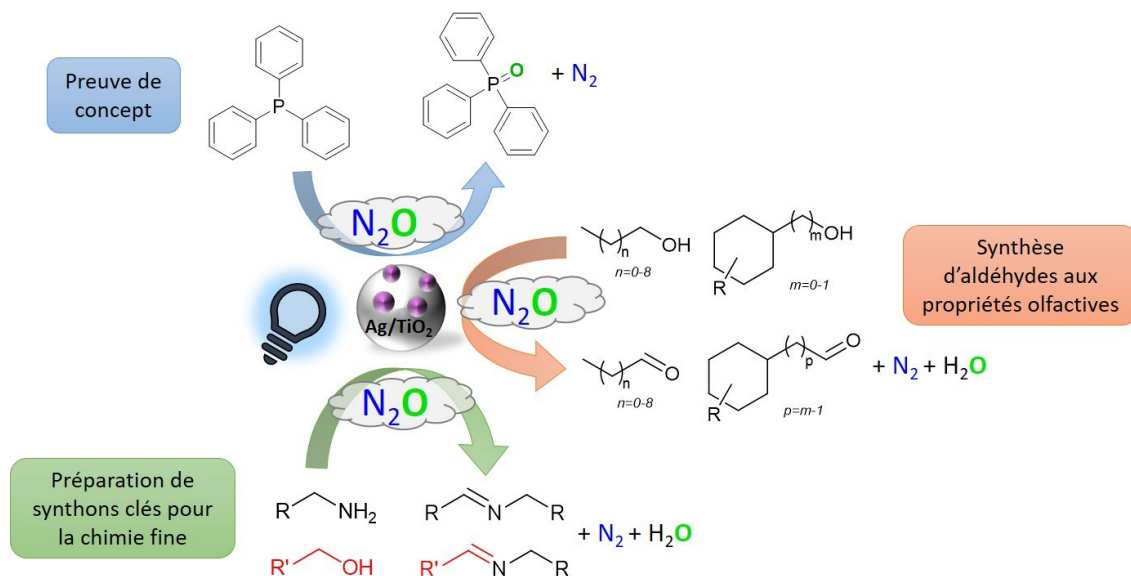


Figure 1 : Résumé des différentes applications démontrées avec Ag/TiO_2 pour la valorisation du protoxyde d'azote.

Dans une dernière partie, le dioxyde de titane dopé par un métal (Pt, Cu, Pd, etc.) a été utilisé pour la production d'hydrogène sous irradiation UV. Après optimisation (nature du métal, charge, conditions photocatalytiques), le catalyseur TiO_2 dopé au platine (Pt/TiO_2) s'est révélé pertinent. Cette production d' H_2 a ensuite été couplée à l'hydrogénation de substrats organiques dans l'éthanol, à la fois solvant et donneur d'hydrogène (Figure 2). Des alcènes ont été hydrogénés avec des sélectivités de 72 à 99 % pour des TOF jusqu'à $4\,900\ h^{-1}$. Cette nouvelle voie de synthèse permet de s'affranchir des réseaux d'hydrogène sous pression, tout en produisant des molécules d'intérêt, dont l'acétaldéhyde par déshydrogénation de l'éthanol.

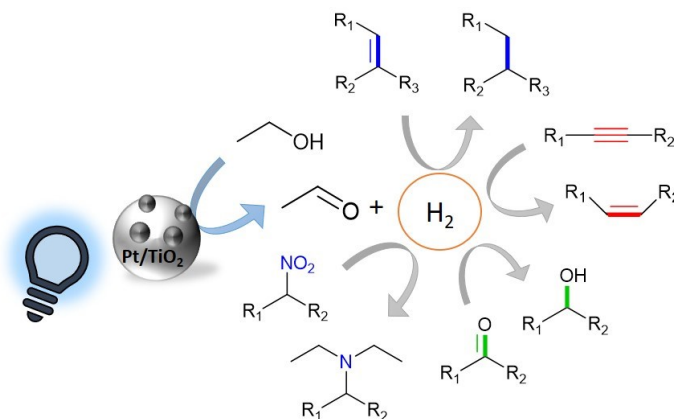


Figure 2 : Production d'hydrogène et hydrogénation par transfert sous irradiation.

Ces travaux ont permis le développement de nouvelles réactions sous irradiation pour la synthèse organique avec des catalyseurs faciles à préparer et actifs en conditions douces. L'originalité de ce travail réside dans les conditions des transformations chimiques décrites et jusqu'à présent peu exploitées. L'activation par Ag/TiO₂ du protoxyde d'azote et sa valorisation comme agent oxydant efficace et sélectif ont été validées au travers les différentes applications étudiées et démontrent tout le potentiel de ce gaz à effet de serre puissant. Par analogie, le matériau Pt/TiO₂ obtenu suivant une méthodologie similaire s'est révélé efficace pour la production d'hydrogène et pour différentes réactions de transfert d'hydrogène sur des composés insaturés tels que les alcènes ou les alcynes, de même que pour les dérivés nitrés. Ces résultats sont encourageants pour une utilisation à plus grande échelle. Pour cela, le recyclage des deux matériaux catalytiques utilisés dans ce projet devra être optimisé afin de réduire le coût lié à l'utilisation de métaux nobles et malgré la faible charge métallique de 0,3 wt% utilisée.

Enfin, d'autres applications plus ambitieuses pourraient être envisagées comme l'oxydation sélective d'hydrocarbures insaturés voire saturés par N₂O avec Ag/TiO₂, ou le transfert d'hydrogène asymétrique pour former des produits d'hydrogénation énantiomériquement enrichis en utilisant un inducteur chiral tels que les dérivés de la cinchonidine à la surface du matériau Pt/TiO₂.

General procedures and apparatus

Gas phase analysis by GC-BID detector

Gas chromatography was performed using a Shimadzu apparatus (Nexis GC-2030) with a BID (Barrier Ionization Discharge) detector, equipped with a Restek ShinCarbon ST micropacked column (3 m × 0.53 mm). Parameters were as follows: isotherm temperature was maintained at 40 °C for 4 min, then increased to 80 °C with a ramp of 5 °C/min (maintained 1.5 min). Injector temperature, 150 °C; detector temperature, 280 °C; manual injection volume, 100 μL; splitless; carrier gas (He), 490.9 kPa, 100 mL/min. The final chromatogram was recorded and treated using ChromQuest software. Products identification was performed by comparison of their retention times with commercial products. Analyses were performed at least twice at t₀ and t_f to control a potential air contamination. Quantification of gaseous compounds (hydrogen, nitrogen, nitrous oxide, oxygen, and carbon dioxide to quantify a potential mineralization) was performed thanks to the calibration curves bellow, and thanks to the following equation.

$$n_{\text{gas}} = \frac{A \times \rho \times Vg}{a \times M \times Vi}$$

n_{gas} : molar quantity of the gaseous compound (mol)

A: pic area of the compound measured by GC

ρ : density of the compound at atmospheric pressure and 15 °C (g/mL)

Vg: volume of the reactor gas phase (mL) (equal to 7 mL in this work)

M: molar mass (g/mol)

V_i: injected volume (mL) (equal to 100 μL in this work)

a: slope of the calibration curve with A = a.V_i

Values at t₀ were considered to determine formation or consumption of gas during the reaction. For instance: formation of N₂ was quantified by subtraction of the N₂ amount measured at t₀.

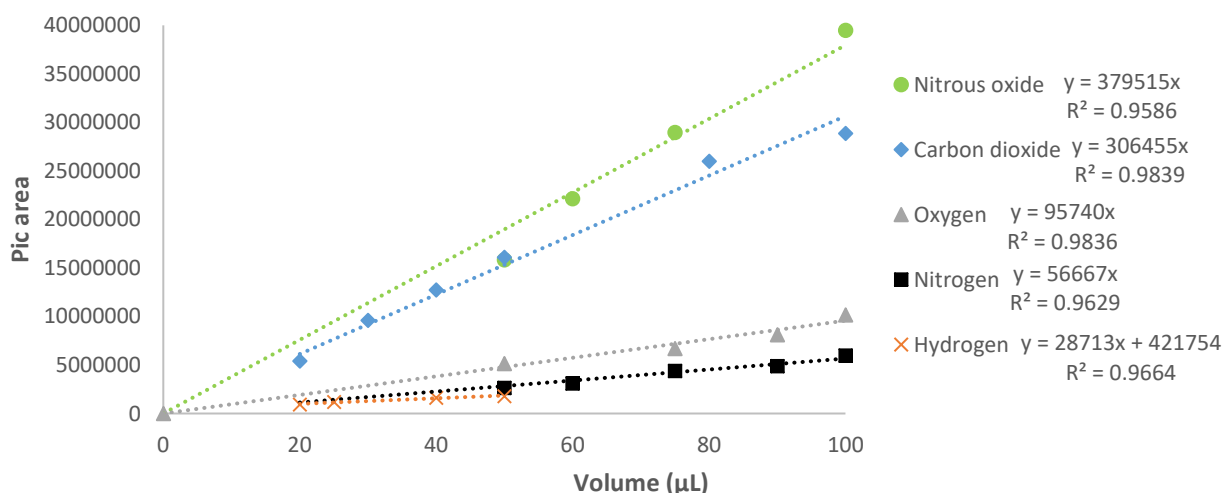
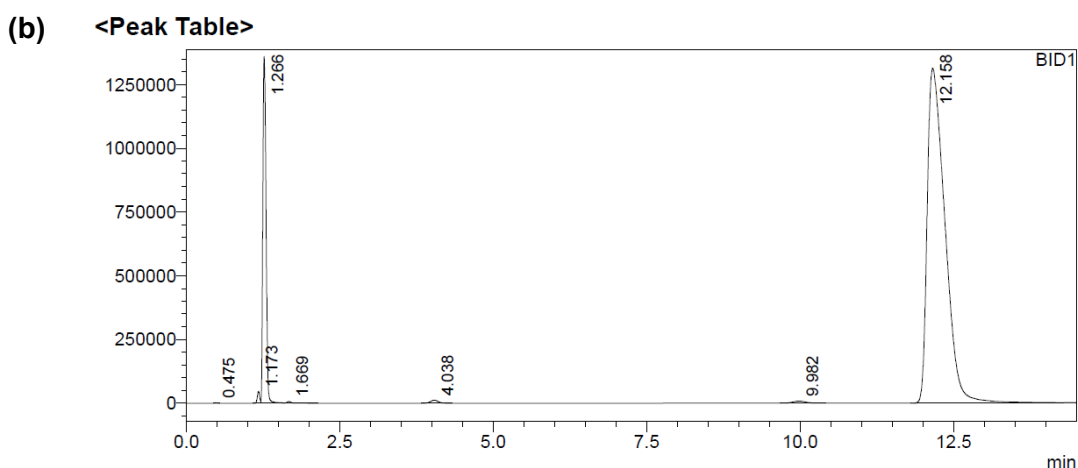
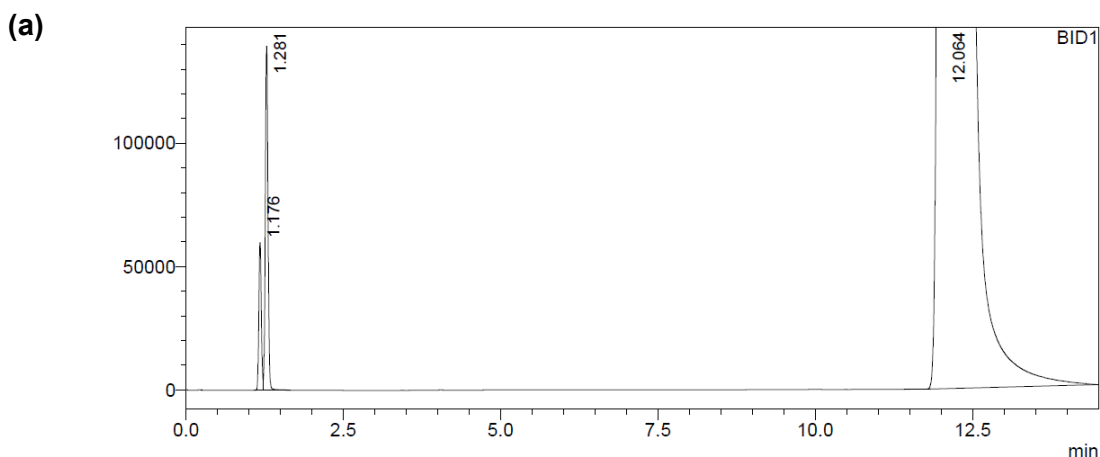


Figure S3: Calibration curves of nitrous oxide (in green), nitrogen (in black), oxygen (in grey), carbon dioxide (in blue) and hydrogen (in orange) measured by GC-BID.



<Peak Table>

Peak#	Ret. Time	Area	Height	Conc.	Unit	Mark	Name
1	0.475	1836	1238	0.000			
2	1.173	118838	46181	0.000			
3	1.266	4970426	1355907	0.000		SV	
4	1.669	22202	6286	0.000		T	
5	4.038	99898	11680	0.000			
6	9.982	112257	8430	0.000			
7	12.158	26377954	1313435	0.000			
Total		31703412	2743157				

Peak indexation: 0.47 min, H₂; 1.17 min, O₂; 1.27 min, N₂; 1.67 min, CO; 4.04, CH₄; 9.98 min, CO₂; 12.16 min, N₂O.

Figure S4: Chromatogram of a gas phase measured by GC-BID before (a) and after (b) irradiation under N₂O atmosphere.

GC-FID calibration procedure

Quantification analyses were achieved by an internal standard calibration procedure. Different calibration standards of the analyte were prepared. A constant amount of the standard (chlorobenzene or 1,2-dichlorobenzene) was added in each of the calibration standards, which were then analyzed by GC. Calibration curves were obtained by plotting the ratio of the analyte peak area to the standard peak area, versus the ratio of the analyte molar quantity to the standard molar quantity. For the quantitative analysis of experiments, a known amount of the internal standard was added into the reaction media, which was then analyzed by GC. The molar quantities in the reaction media were obtained from the equation of the calibration curves.

Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS)

GC-MS spectra were recorded using the Shimadzu GC-MS QP2010SE equipped with a ionization detector coupled to a simple quadrupole and a SH-RXi-5ms column (5% diphenyl/95% dimethyl polysiloxane, 30 m x 0.25 mm x 0.25 μ m). Parameters were as follows: isotherm temperature was maintained at 70 °C for 4 min, then increased to 250 °C with a ramp of 10 °C/min (maintained 10 min). Injector temperature, 280 °C; detector ionization temperature, 200 °C; 0.2 kV; injection volume, 1 μ L; split ratio 20; carrier gas (He), 30 cm/s, 31.8 kPa.

Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR)

^{31}P , ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker Avance III 400 MHz spectrometer at 162 MHz for ^{31}P , 400 MHz for ^1H , and 100 MHz for ^{13}C in CDCl_3 with residual CHCl_3 (^1H , 7.26 ppm) or (^{13}C , 77.16 ppm), CD_3CN with residual CH_3CN (^1H , 2.14 ppm), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (^{13}C , 30.0 ppm), $\text{CD}_3\text{CD}_2\text{OD}$ with residual $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (^1H , 1.16 ppm, 3.56 ppm and 5.14 ppm), or D_2O with residual H_2O (^1H , 4.70 ppm). Chemical shifts are given in part per million (ppm) with the peak of solvent used as reference. Abbreviations were used as follow: s = singlet, d = doublet, dd = doublet of doublets, t = triplet, td = triplet of doublets, q = quartet, qd = quartet of doublets, m = multiplet, sext = sextuplet.

ICP-OES analysis

Quantification in a solid analyte: Analyses were performed at the Institut des Sciences Chimiques de Rennes. About 10 mg of the catalyst were mixed with 0.5 mL of nitric acid, and put in an oven for 16h at 40 °C for mineralization. The sample was diluted in 25 mL of distilled water, and then quantified in triplicate by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) with an iCAP 7000Series Thermo Scientific device.

Quantification in solution: Analyses were performed at the Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes. Homogeneous solutions were acidified with 65% HNO_3 or diluted in 0.1 M HNO_3 and then quantified in triplicate by ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) with a Varian 720-ES device with autosampler.

XRD

X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded at room temperature on a Panalytical Empyrean powder diffractometer (θ - θ Bragg-Brentano geometry) working with the Cu $\text{K}\alpha$ radiation (λ $\text{K}\alpha_1=1.5406$ Å, λ $\text{K}\alpha_2=1.5444$ Å) selected with a flat multilayer X-ray mirror (Bragg-Brentano HD[®]). Data were collected with a Pixel 1D silicon-strip detector, in the angular range 10–50° (2θ) (step size $\sim 0.013^\circ$ (2θ)). The obtained patterns were matched with anatase and rutile titanium dioxide from the Highscore data base.

Silver or platinum XRD peaks were not detected as metal amounts were too low and metal nanoparticles deposited on TiO_2 were about 1 or 2 nm size, which is too small to give X ray diffraction peaks.

Specific surface measurements (BET)

Specific surface measurements were performed with Autosorb AS-1 from Quantachrome Instruments, using nitrogen. Specific surface areas were obtained with the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method by using the ASiQwin software with the multi-point method.

UV-visible absorbance

UV-visible solid-state spectra were recorded using a Jasco UV-vis diffuse reflectance spectrophotometer equipped with an integrating sphere, in 250-800 nm range. A reflectance standard made of Spectralon® was used for the measurements. Band gap energies were determined by means of the Kubelka–Munk (K/M) transformation directly calculated by the software used (*JASCO Spectra Manager*), and by plotting K/M versus photon energy (eV).

High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)

HRTEM images were recorded from Service de Microscopie Electronique at Fédération de Chimie et Matériaux de Paris-Centre FCMat - Sorbonne Université, or at the THEMIS platform of Institut des Sciences Chimiques de Rennes, with a JEOL JEM-2100 LaB₆ analytical electron microscope operating at 200 kV, equipped with a charge-coupled device camera. EDS analyses were performed at the THEMIS platform, with an Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy detector (OXFORD X-MAX^N 80T). Samples were prepared by suspension of the powders in ethanol with ultrasound treatment, and deposition on a carbon-coated copper grid. Size of the photodeposited nanoparticles were determined with ImageJ software and, when possible, size distribution was determined measuring about 200 particles through a manual analysis of enlarged micrographs.

Calculation of the number of surface metal, used for TOF values

Surface metal of the catalyst are the true actives sites, and core metal atom should not be considered for TOF calculation.¹ Therefore, the number of metal surface was calculated, considering spherical metal nanoparticles (whereas according to TEM images, NPs are more or less half-spherical).

MS (mol): number of surface metal (silver or platinum), calculated according to the following equation (n: number of layers of the cluster, n_m: total metal quantity in mol, N_A: Avogadro constant, 6.02 x 10²³ mol⁻¹, V_g: metal atom volume, D: nanoparticle mean diameter determined by TEM set at 2 nm for Ag and 2.35 nm for Pt according to size distribution):

$$MS \text{ (mol)} = (10n^2 + 2) \times n_m \times N_A^{-2} \times \frac{3V_g}{4\pi(0.5D)^3}$$

With n: number of layers of the cluster, calculated according to the following equation (D: nanoparticle mean diameter determined by TEM, r: silver or platinum atomic ray):

$$n = \left(\frac{D}{r} - 2 \right) \div 3.157$$

¹ A. P. Umpierre, E. de Jesús and J. Dupont, *ChemCatChem*, 2011, **3**, 1413–1418.

Titre : TiO₂ dopé à l'argent ou au platine pour des procédés photocatalytiques.
De la valorisation du protoxyde d'azote à la production d'hydrogène pour la synthèse.

Mots clés : Protoxyde d'azote, Valorisation, Photocatalyse, TiO₂, Oxydation, Hydrogénation.

Résumé : Le protoxyde d'azote (N₂O) est un gaz à effet de serre anthropogénique puissant qui contribue à l'appauvrissement de la couche d'ozone. Ce gaz, déchet d'industries chimiques, peut être valorisé comme agent oxydant pour la synthèse, avec transfert de son atome d'oxygène dans des produits d'intérêt et libération de diazote comme seul sous-produit. L'activation de ce nouvel oxydant propre a été réalisée en conditions photocatalytiques. Comme preuve de concept, les phosphines ont été utilisées comme molécules sondes pour valider le transfert de l'atome d'oxygène du N₂O vers l'atome de phosphore, catalysé sous lumière UV et à température ambiante par le dioxyde de titane dopé à l'argent.

Les applications du système photocatalytique ont ensuite été étendues à la décomposition du protoxyde d'azote en présence d'alcools et à leur oxydation simultanée et sélective en dérivés carbonylés, puis à la synthèse d'imines par homo-couplage oxydant d'amines ou par couplage croisé d'amines et d'alcools. Pour ces différentes réactions, des sélectivités supérieures ont été observées avec N₂O par rapport au dioxygène.

En parallèle, du TiO₂ dopé au platine s'est montré très actif pour la production photocatalytique d'hydrogène en milieu alcoolique. De manière efficace, des réactions de transfert d'hydrogène ont été menées dans l'éthanol pour la réduction de groupements fonctionnels organiques.

Title: Doping of TiO₂ with silver or platinum for photocatalytic processes. From the upgrading of nitrous oxide to the production of hydrogen for organic synthesis.

Keywords: Nitrous oxide, Upgrading, Photocatalysis, TiO₂, Oxidation, Hydrogenation.

Abstract: Nitrous oxide (N₂O) is a powerful anthropogenic greenhouse gas and an ozone depleting substance. This gas, waste from chemical industries, can be upgraded as oxidative agent in organic synthesis with formation of products of interest by oxygen atom transfer and release of dinitrogen as only by-product. Activation of this new clean oxidant was performed under photocatalytic conditions. As proof of concept, phosphines were used as probe molecule to valid the oxygen atom transfer from N₂O to the phosphorus atom, catalyzed under UV light at room temperature by silver doped titanium dioxide.

Applications of the photocatalytic system were then extended to nitrous oxide decomposition in the presence of alcohols and to their simultaneous selective oxidation into carbonyl compounds, then to the synthesis of imines by oxidative homo-coupling of amines or cross coupling of amines with alcohols. For all these reactions, higher selectivities were obtained with N₂O compared with dioxygen.

Meanwhile, TiO₂ doped with platinum showed a high activity for photocatalytic hydrogen production in alcoholic media. Efficiently, hydrogen transfer reactions were performed in ethanol for reduction of organic functional groups.