



UNIVERSITÉ
JEAN LOROUGNON GUÉDÉ

UFR ENVIRONNEMENT

RÉPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADÉMIQUE :
2019-2020

N° D'ORDRE : 0299 /2021

N° CARTE D'ÉTUDIANT :
CI0414002488

LABORATOIRE :

Laboratoire des Sciences
et Technologie de
L'Environnement (LSTE)

MASTER

Physique-Chimie Appliquée

Option : Environnement

THÈME :

**Diagramme de Pression-Insaturation de l'hydrogène(H_2) produit in-situ à partir de $NaBH_4$ ⁿ
En Synergie avec les Nanoparticules RuNPs**

Présenté par :

Coulibaly Lazen

JURY

Président : M. BEUGRE Grah Avit Maxwell , Professeur Titulaire
Université Jean LOROUGNON GUÉDÉ

Directeur : M. DONGUI Bini Kouamé , Professeur Titulaire
Université Jean LOROUGNON GUÉDÉ

Encadreur : M. DJEDA Rodrigue, Maître-Assistant
Université Jean LOROUGNON GUÉDÉ

Examineur : M. AKPETOU Kouamé Lazare, Maître-Assistant
Université Jean LOROUGNON GUÉDÉ

Soutenu publiquement
le : 08 Février 2021

DEDICACE

Je dédie ce travail :

A ma chère mère qui est toujours présente dans mon cœur,

A mon père et A mon tuteur qui m'ont beaucoup soutenu,

A tous mes frères et sœurs,

Pour m'avoir porté au plus fin fond de leurs prières,

Et aussi leur soutien moral.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Science et Technologique de l'Environnement (LSTE) de l'Université Jean Lorougnon Guédé.

D'abord, je voudrais remercier Madame TIDOU Abiba Sanogo Epouse Koné Professeur titulaire et Présidente de l'Université Jean Lorougnon Guédé.

Je remercie, Monsieur DIBI Brou, Maître de Conférences et Directeur du Laboratoire de Science et Technologique de l'Environnement (LSTE) pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire.

Ma gratitude va à l'endroit de monsieur KOUASSI Kouakou Lazare, Professeur Titulaire, Doyen de l'UFR Environnement à l'Université Jean Lorougnon Guédé.

Je voudrais adresser mes remerciements à monsieur DONGUI Bini Kouamé Professeur Titulaire à l'Université Jean Lorougnon Guédé pour avoir accepté la direction scientifique de ce travail.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Titulaire BEUGRE Grah Avit Maxwell, de l'Université Jean Lorougnon Guédé, m'a fait l'honneur de bien vouloir présider ce jury et fait bénéficier de remarques très constructives. Qu'il trouve ici le témoignage de mon profond respect.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à Monsieur DJEDA Rodrigue Maitre-Assistant à l'université Jean Lorougnon Guédé, pour son dévouement et surtout d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Je lui suis reconnaissant pour tout ce qu'il m'a appris, pour l'aide apportée durant tout ce temps passé ensemble à travailler.

J'adresse mes remerciements à Monsieur AKPETOU Kouamé Lazare, Maître-Assistant à l'Université Jean Lorougnon Guédé, de l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger en tant qu'examinateur. Ma reconnaissance est également adressée à tous les enseignants de l'Université Jean Lorougnon Guedé qui ont contribué à ma formation. Je ne saurai clore ce chapitre de remerciements sans penser à ma famille, principalement à mon père COULIBALY Zoumana, à ma mère DIARRA Naminata, mon tuteur COULIBALY Yaya et à tous mes frères et sœurs, pour leur soutien, moral et financier. Mes pensées vont aussi à l'endroit de tous mes amis de Master II physique chimie et les autres promotions passées de physique chimie de l'université Jean Lorougnon Guedé particulièrement à SEKONGO N'golo pour son soutien et son amitié véridique. Je vous suis vraiment reconnaissant.

Enfin je voudrais remercier particulièrement mes grands frères COULIBBALY Be Souleymane, COULIBALY Zié Alassane et COULIBALY Moussa pour leurs aide et soutiens au quotidien. Merci infiniment à toute personne physique ou morale qui a contribué de près ou de loin à ce travail.

	Pages
TABLES DES MATIERES	
DEDICACE	I
REMERCIEMENTS	II
LISTES DES SIGLES ET ABREVIATIONS	IV
LISTE DES TABLEAUX	V
LISTE DES FIGURES	VI
INTRODUCTION	1
PARTIE 1 : GENERALITES	1
I.1 Généralités sur les dendrimères	4
I.1.1 Définition.....	4
I.1.2. Historique des dendrimères	5
I.1.3. Synthèse des dendrimères	5
I.2 Notion de Nanoparticules	6
I.2.1. Définition.....	6
I.2.2. Différents types de nanoparticules	7
I.3. Production de l'hydrogène	9
I.3.1 Stockage de l'hydrogène (H ₂) dans les microcapsules.....	11
I.3.2 Dangers liés au transport de l'hydrogène	11
I.3.3 Différents dangers du stockage et du transport de l'hydrogène.....	13
I.3.4 Solutions proposées pour éviter ces dangers.....	15
I.4 Catalyseurs.....	16
I.4.1 Définition.....	16
I.4.2. Caractérisation et les types de catalyseurs	17
PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	19
II.1. Matériel	20
II.1.1 Produits chimiques.....	20
II.1.2 Appareils utilisés	20
II.2 Méthodes	20
II.2.1 Synthèses des nanoparticules	20

II.2.2. Procédure générale de synthèse des RuNPs stabilisés par	21
le dendrimère et catalyse dans l'eau.....	21
II .2 .3. Produits et intermédiaires réactionnels de l'hydrogénation	22
du phenylacétylène.....	22
PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION	23
III.1. Diagrammes des pressions de l'hydrogénation des alcènes et arènes .	23
III.3. Produits et intermédiaires réactionnels de l'hydrogénation	32
du diphenylacétylène.....	32
III.1.4. Hydrogénation des alcènes, alcynes et arènes avec une suspension	34
De nanoparticules RuNPs dans l'eau	34
CONCLUSION	35
REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES	35

LISTES DES SIGLES ET ABREVIATIONS

- AgNPs** : Nanoparticules d'argent
- ANSES** : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire
- AuNPs** : Nanoparticules d'or
- CoNPs** : Nanoparticules de cobalt
- CuNPs** : Nanoparticules aux cuivres
- DCM** : Dichlorométhane
- DME** : Diméthoxyéthane
- DMF** : Diméthylfurane
- FeNPs** : Nanoparticules de Fer
- MTNPs** : Nanoparticules aux Métaux de Transitions
- NaBH₄** : Borohydrure de sodium
- NPs** : Nanoparticules
- PdNPs** : Nanoparticules au palladium
- PtNPs** : Nanoparticules au platine
- RhNPs** : Nanoparticules au ruthénium
- RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire
- RuNPs** : Nanoparticules au Ruthénium
- SHE** : Electrode Standard à Hydrogène
- TEM** : Eléments traces métalliques de transition
- THF** : Tétrahydrofurane
- TMS** : Tétra Méthyle de Souffre
- PEGs** : Polyéthylenglycols

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Nombres d'instaurations des produits et intermédiaires de réaction.....	23
Tableau II : Pourcentage des produits constitutifs bruts de l'hydrogénation du phénylacétylène avec RuNPs- [dend. (TEG) ₂₇]	29
Tableau III : Influence de la pression initiale (P_i°) - pression finale (P_f°) et de la Température sur hydrogénation du Phénylacétylène en présence de RuNPs_ [dend. (TEG) ₂₇]	31
Tableau IV : Influence de la pression de l'hydrogène produite in-situ à partir de NaBH ₄ et de la Température sur hydrogénation du Diphenylacétylène en présence de RuNPs_ [dend. (TEG) ₂₇]	35
Tableau V : Hydrogénation des alcènes, arènes utilisés pour la pression produite in-situ à partir de NaBH ₄ en présence de RuNPs_ [dend. (TEG) ₂₇]	37

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure du dendrimère 1	4
Figure 2 : Structure des nanoparticules métalliques.....	9
Figure 3 : Synthèse des nanoparticules de click-dend stabilisés par des métaux de transition tardifs.....	20
Figure 4 : Photographies de 11 ions métalliques et de leurs nanoparticules stabilisées par un dendrimère 1 click.....	21
Figure 5 : Diagramme de variation de la pression-insaturations pour L'hydrogénation des doubles et triples liaisons à $T=0^{\circ}\text{C}$	24
Figure 6 : Diagramme de variable de la pression-insaturations pour l'hydrogénation des doubles et triples liaisons à $T=25^{\circ}\text{C}$	24
Figure 7 : Diagramme de variation de la pression-insaturations pour l'hydrogénation des doubles et triples liaisons à $T=50^{\circ}\text{C}$	25
Figure 8 : Différents diagrammes de variation de la pression-insaturations du substrat de $T=0^{\circ}\text{C}$ à $T=100^{\circ}\text{C}$	26
Figure 9 : Diagramme de variation de la pression-insaturations du substrat de 0°C à 100°C	27
Figure 10 : spectre RMN ¹ H pour l'hydrogénation selon l'entrée 1a du tableau II.	30
Figure 11 : Spectre RMN ¹ H de l'hydrogénation du phénylacétylène	33



INTRODUCTION

La pénurie potentielle de combustibles fossiles, couplée à la réalité écologique du réchauffement climatique, demeure une inquiétude pour la survie de l'homme et de son épanouissement (Schlapbach *et al.*, 2001). Vu sa large disponibilité, l'hydrogène en tant qu'alternative énergétique est prometteur outre sa nature respectueuse de l'environnement (Tozzini *et al.*, 2013). L'hydrogène est un gaz extrêmement inflammable et explosif qui en tant que vecteur d'énergie secondaire, doit être stocké et transporté sans risque pour son utilisation. C'est le cas dans l'industrie automobile comme carburant et pour l'hydrogénation parmi tant d'autres des liaisons doubles et triples (Carruthers *et al.*, 2004 ; Smith *et al.*, 2001 ; Smith *et al.*, 2002). En utilisant des métaux tels que le Palladium(Pd), le Rethénium(Rh), le Platine(Pt) et le Ruthénium(Ru) et leurs complexes dans les industries pharmaceutiques, pétrochimiques dans des conditions souvent de hautes pressions (Roucoux *et al.*, 2007 ; Roucoux *et al.*, 2008). La tendance actuelle des chercheurs pour pallier le problème de l'hydrogène stocké en transport extrêmement périlleux est sa production in-situ à partir de l'hydrolyse de matériau prometteur pour le stockage d'hydrogène à l'état solide comme le NaBH_4 ou NH_3BH_3 à prix abordable. (Wu *et al.*, 2005 ; Wu *et al.*, 2011 ; Wang *et al.*, 2018 ; Naixin *et al.*, 2019 ; Yalçın *et al.*, 2019). Aussi pour une meilleure prise en main, le recyclage des catalyseurs a suscité un vif intérêt, non seulement d'un point de vue économique mais aussi écologique en raison de l'essor de la chimie verte et durable (Anastas *et al.*, 2002 ; Sheldon, 2008).

Dans ce contexte, les nanoparticules magnétiques sont devenues d'excellents catalyseurs et supports en raison de la facilité de leur récupération du milieu réactionnel par simple décantation magnétique (Shylesh *et al.*, 2010 ; Gawande *et al.*, 2013 ; Gawande *et al.*, 2014). Ainsi des catalyseurs magnétiques ont été développés pour l'hydrogénation des alcènes et des alcynes en alcanes en utilisant l'hydrate d'hydrazine comme source d'hydrogène en présence de la lumière visible sans avoir recours à une source d'énergie externe (Nasir *et al.*, 2016). Un des mécanismes de cette réaction plausible basé sur les rapports de la littérature implique la coordination de l'hydrazine avec le catalyseur et l'activation simultanée d'alcène par empilement π - π (Mondal *et al.*, 2014). Un intérêt particulier a été consacré d'autres parts aux nanomatériaux d'oxyde de titane (TiO_2) en raison de la facilité de leur préparation, de leur stabilité et de leur large bande interdite (Bavykin *et al.*, 2006 ; Liu *et al.*, 2014). Offrant des applications notamment dans la production d'hydrogène et d'autres comme la dégradation photocatalytique des composés organiques, les cellules solaires et la réduction du dioxyde

De carbone (Chen *et al.*, 2011 ; Ge *et al.*, 2016 ; Qamar *et al.*, 2016 ; Zhang *et al.*, 2016 ; Chen *et al.*, 2017 ; Wang *et al.*, 2017 ; Djeda *et al.*, 2020).

Une autre approche pour s'affranchir de l'hydrogénation catalytique des alcènes ou des alcynes réalisés par application directe d'hydrogène gazeux externe inflammable et explosif, est le transfert d'hydrogène qui utilise une grande variété disponible de donneurs d'atomes H ou D, selon des réactions de réductions catalytiques homo et hétérogènes des liaisons carbone-carbones insaturées (Campaña *et al.*, 2007 ; Wang *et al.*, 2015).

Le mécanisme de cette réduction catalytique se déroule à la surface des nanoparticules où le transfert des atomes d'hydrogène pour l'hydrogénation des alcènes et alcynes est réalisée par l'intermédiaire réactionnel Pd-hydrure avec les molécules d'eau (Burks *et al.*, 2007). Le développement réussi de ce concept efficace d'hydrogénation et de deutération, permet d'éviter ainsi la nécessité d'utiliser le gaz H₂ ou D₂ pour la réduction d'une grande variété d'alcènes et d'alcynes en alcanes quantitativement à température ambiante (Lee *et al.*, 2000 ; Raducan *et al.*, 2012). Les dendrimères hydrophobes dont les périphéries des branches terminales sont fonctionnalisées avec les polyéthylène glycols (PEGs) sont extrêmement solubles dans l'eau. Ce type de dendrimère peut tenir lieu d'une véritable usine où le catalyseur encapsulé en même temps que le substrat via sa partie hydrophobe transforme ce dernier. Les produits de la catalyse sortent du dendrimère au fur et à mesure en vue de laisser place à de nouveaux substrats (Astruc *et al.*, 2010 ; Diallo *et al.*, 2010).

Dans le cadre de la chimie verte assortie des vertus respectueuses de l'environnement, la catalyse aux nanoparticules (NPs) occupe une place de choix (Astruc *et al.*, 2005 ; Lu *et al.*, 2007). Pour éviter l'agrégation des NPs dans le cadre de la réutilisabilité, elles sont stabilisées par divers moyens (Toshima *et al.*, 1998 ; Johnson *et al.*, 1999 ; Dupont *et al.*, 2002 ; Mandal *et al.*, 2002 ; Ohde *et al.*, 2002 ; Roucoux *et al.*, 2002 ; Roucoux *et al.*, 2003). Et il apparaît clairement que les dendrimères en assurent la meilleure protection avec ses propriétés d'encapsulation aboutissant ainsi au contrôle de taille petite et la morphologie pour une catalyse plus efficace. (Crooks *et al.*, 2001 ; Scott *et al.*, 2005 ; Chandler *et al.*, 2006). Kang *et al* ont montré récemment que l'hydrolyse d'une mole NaBH₄ avec la catalyse des nanoparticules de Ru (RuNPs) fournit 4 moles H₂ en 5 min dans l'eau (Naixin *et al.*, 2019).

Dans cette investigation, nous présentons un système où les RuNPs assurent une double compétence de catalyse. D'abord la catalyse de la production d'hydrogène gazeux générant ainsi une pression P(H₂) in-situ capable d'assurer dans le même milieu réactionnel la réduction des doubles et triples liaisons catalysée par les mêmes RuNPs.

Dans cette approche, la pression d'hydrogène dans le milieu réactionnel n'est pas constante (c'est à dire pas d'apport externe d'hydrogène) au cours de la réaction de réduction à la surface de RuNPs. La pression est donc variable, fait dû à la consommation d'hydrogène lors de la réaction de réduction. Ainsi, Pour une meilleure réactivité en espérant mener la réaction jusqu'à son terme aisément, un diagramme de réactivité à pression variable ($p=f(l_{\pi})$) a été construit en s'aidant de la loi des gaz parfaits à différentes températures ($T=0^{\circ}\text{C}$, 20°C , 40°C , 60°C , 80°C , et 100°C).

Le mécanisme de l'hydrogénation des alcynes et alcènes passe nécessairement par l'adsorption de H_2 et de la liaison multiple à la surface des nanoparticules. (Campbell *et al.*, 1991; Dong et al., 1997; Sheppard et al., 1998; Sheppard *et al.*, 2001). Comme l'indique le mécanisme d'hydrogénation, une collision de H_2 et RuNPs est requise d'où l'usage d'une pression ($P_{\text{H}} > 1 \text{ atm}$). Dans le cas contraire, l'hydrogénation est très lente voire même impossible. De plus l'hydrogène étant un élément très essentiel pour sa disponibilité énergétique, il paraît opportun d'étudier le diagramme de pression-insaturation de d'hydrogène produit in-situ à partir de NaBH_4 , en synergie avec les nanoparticules de RuNPs. De façon spécifique, il s'agira de :

- évaluer la synthèse des nanoparticules dans le milieu réactionnel ;
- exploiter le diagramme de pression –insaturations à différentes températures ;
- évaluer la réduction des alcynes et alcènes en présence des nanoparticules RuNPs.

A cet effet, comment étudier le diagramme de pression insaturation de l'hydrogène produit à partir de NaBH_4 en synergie avec les nanoparticules RuNPs ? Pour répondre à cette préoccupation nous allons structurer ce mémoire en trois chapitres dont le premier est consacré à une synthèse bibliographique, qui rassemble des informations essentielles dans la généralité sur l'hydrogène (H_2), sa production, son stockage et les dangers de son transport suivi de quelques solutions proposés pour les éviter. Ainsi qu'une présentation sur les nanoparticules et les dendrimères. Le second chapitre quant à lui, présente le matériel et les méthodes utilisés pour mener à bien ce travail. Enfin, le troisième chapitre expose les résultats obtenus suivis de leur discussion. Nous terminons notre travail par une conclusion générale et des perspectives de recherche.

PARTIE 1 : GENERALITES

I.1 Généralités sur les dendrimères

I.1.1 Définition

Le terme « dendrimère » provient du préfixe grec « dendron » et du suffixe « meros » qui représentent respectivement les mots « arbre » et « composé chimique ». L'appellation pour ces nanostructures organiques est adaptée en raison de la forme arborescente unique à cette famille de composés chimiques. Les dendrimères sont des macromolécules constituées de monomères qui s'associent selon un processus arborescent autour d'un cœur central plurifonctionnel, via un procédé de synthèse itératif. Ils occupent une place privilégiée parmi les macromolécules ramifiées car ce sont des composés macromoléculaires mono dispersés à multiples facettes, dont les propriétés supramoléculaires ont des applications potentielles en chimie médicinale et dans d'autres domaines des nanosciences, comme les capteurs et catalyseurs verts.

La stabilisation des NPS en vue d'une utilisation catalytique ultérieure a été obtenue par divers moyens, notamment des polymères, des ligands, des agents de surface, des liquides ioniques et des microémulsions supercritiques. Bien que tous ces milieux de stabilisation fournissent de petits NPs efficaces sur le plan catalytique, l'un des meilleurs moyens de contrôler la taille et la morphologie des particules afin de comprendre et d'optimiser l'activité catalytique des NPs est l'utilisation de dendrimères (voir figure 1).

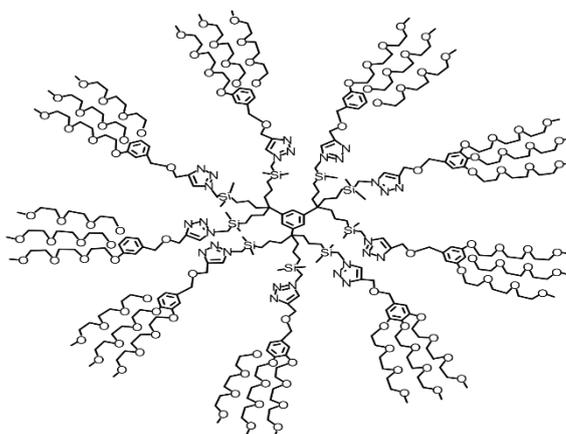


Figure 1 : Structure du dendrimère 1

I.1.2. Historique des dendrimères

En 1985, la compagnie Dow Chemical a rapporté les travaux du Dr Donald ; Tomalia, maintenant professeur à l'Université de Pennsylvanie, concernant la première synthèse ainsi que la caractérisation d'une nouvelle macromolécule organique qu'il nommera dendrimère (Tomalia., 1985). Dans cet article, Tomalia explique que les dendrimères sont une sous-famille des polymères, car ils possèdent des caractéristiques similaires. Toutefois, l'intérêt de ces nanostructures provient de leurs différences avec les polymères linéaires, soit leur symétrie presque parfaite, leur nombre important de branchements ainsi que la quantité et la densité des fonctions terminales (Liang et *al.*, 2011). Depuis la découverte des dendrimères, de nombreuses recherches ont utilisé cette famille de macromolécules comme plateformes pour le transport de molécules thérapeutiques afin d'améliorer leurs propriétés physicochimiques. Cette particularité est reliée aux méthodes de synthèse qui donnent l'occasion de créer des polymères hyperbranchés avec un indice de polydispersité de 1, c'est-à-dire ayant tous la même taille et la même masse moléculaire.

I.1.3. Synthèse des dendrimères

Les macromolécules organiques (les dendrimères) synthétiques ayant cette caractéristique sont considérées comme des polymères monodispersés. De plus, la synthèse d'un dendrimère peut être effectuée par deux méthodes, soit la méthode convergente et la méthode divergente (Astruc *et al.*, 2010).

En outre, Les synthèses de dendrimères donnent des produits finaux fiables, car les deux méthodes sont reproductibles et fonctionnent selon le même principe, c'est-à-dire des étapes de synthèse itératives. La principale différence entre les méthodes provient de l'ordre des étapes de formation du dendrimère. En effet, la synthèse convergente commence en périphérie par la formation des branches, appelées dendrons, avant de se lier dans l'étape finale à la molécule de cœur du dendrimère. Quant à la synthèse divergente, elle se fait en commençant par le cœur, suivi par le développement symétrique des dendrons jusqu'à la périphérie. Les dendrimères sont décrits par génération, les différentes générations représentent le nombre de cycles de croissance effectué. La synthèse convergente débute par la formation des dendrons qui seront liés au cœur ultérieurement. Au départ, il faut déterminer ou former une molécule A comprenant un groupement fonctionnel qui servira de point focal et au moins deux autres fonctions qui seront les terminaisons du dendrimère final (Liu et al., 1999). Le point focal de A doit réagir avec un monomère B afin de permettre la croissance du dendron. L'unité de répétition B est constituée d'au moins trois fonctions comprenant un point focal comme pour

la molécule A. Or, les terminaisons et le point focal qui composent A et B doivent être constitués de groupements fonctionnels différents afin d'éviter une réticulation incontrôlée. Plus en détail, la réaction de croissance nécessite que le point focal de A soit préalablement activé pour réagir avec les terminaisons de B afin de former le dendron de G1 A_xB , où « x » correspond au nombre de terminaisons sur la molécule B. Les terminaisons de A ne doivent interagir avec aucun point focal, car cela occasionnerait une réticulation et formerait un polymère interbranché. La réaction de croissance doit donc être orthogonale, c'est-à-dire qu'elle est sélective entre le point focal de A et les terminaisons de B. Par la suite, une réaction d'activation du point focal sur le dendron de G1 est nécessaire pour poursuivre la croissance ou pour compléter le dendrimère en le greffant sur le cœur. Ainsi, le point focal activé peut réagir avec l'unité de répétition B pour former le dendron de G2 $(A_xB)_xB$ ou se lier à la molécule de cœur C pour aboutir avec le dendrimère $(A_xB)_yC$, où « y » représente le nombre de terminaisons de la molécule C (Cheng *et al.*, 2008).

Les générations supérieures des dendrons sont obtenues en alternant les étapes d'activation du point focal et de croissance avec l'unité de répétition B. Lorsque la génération désirée est atteinte, le greffage avec C est perpétré comme expliqué ci-dessus pour obtenir le dendrimère voulu.

I.2 Notion de Nanoparticules

I.2.1. Définition

Les nanoparticules, également appelées particules ultrafines (PUF), sont des molécules dont la taille varie entre 1 et 100 nanomètres ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m} = 0,000000001\text{m}$). Elles sont donc plus grandes que des atomes et plus petites qu'une cellule. On distingue les nanoparticules « élaborées », fabriquées artificiellement, et les « émissions secondaires », sous-produits d'une réaction, comme les particules présentes dans la fumée de cigarette ou les émissions de diesel. Les nanoparticules artificielles sont fabriquées soit par fractionnement d'un matériau massif (approche descendante), soit par agglomération d'atomes (approche ascendante). Elles se présentent sous la forme de poudres, de gel ou de solutions. Leur intérêt réside dans leur taille qui leur confère des propriétés physico-chimiques inédites. Une même molécule peut d'ailleurs être inactive à l'échelle microscopique (10^{-6} m), et devenir très efficace à l'échelle nanoscopique. Il existe des nanoparticules de n'importe quel matériau : carbones, céramiques, métaux, etc. On ne peut donc pas parler de façon générique des nanoparticules : chacune a ses propres caractéristiques, notamment en ce qui concerne la toxicité et la pénétration. Elles sont aujourd'hui utilisées dans de nombreux domaines :

électronique, cosmétique, automobile, chimie, textile, pharmacie, agroalimentaire, optique, etc. (Lu *et al.*, 2005).

Les nanoparticules peuvent représenter un risque pour la santé à cause de leur petite taille. Les nanoparticules ont une taille qui les place entre la matière macroscopique et l'échelle moléculaire, elles sont dangereuses pour l'organisme, car elles sont plus petites que nos cellules. Elles sont si petites qu'elles traversent notamment sans difficulté la barrière encéphalique chez les humains. Leur impact n'est pas encore bien connu, car l'usage des nanomatériaux ne date que des années 1990. L'évaluation des risques liés aux nanotechnologies a du retard. Et si les experts sont unanimes sur la nécessité d'augmenter les recherches, l'ampleur de la tâche est titanesque (Roucoux *et al.*, 2008). Des centaines de nanomatériaux différents sont déjà sur le marché français. La recherche publique française consacre aujourd'hui moins de 5 % de son budget "nano" à cette question des risques

Plusieurs associations réclament une contribution financière des entreprises. Les nanoparticules peuvent également avoir un impact négatif sur l'environnement, car à cause de leur taille, elles ne sont pas filtrées dans l'eau ou dans l'air et se répandent directement dans la nature. La législation en matière de nanoparticules n'est pas encore très précise. En France, depuis la loi Grenelle 2 de 2013, les fabricants, ainsi que les importateurs et les distributeurs doivent déclarer tous les ans les quantités et les usages des nanoparticules qu'ils manipulent auprès de l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire).

I.2.2. Différents types de nanoparticules

Nous distinguons plusieurs types de nanoparticules à savoir les nanoparticules bimétalliques non alliés, les nanoparticules bimétalliques alliés et les nanoparticules métalliques.

❖ Nanoparticules bimétalliques non alliées

En règle générale, la formation des nanoparticules bimétalliques non alliées est régie par le taux de nucléation et de croissance des métaux impliqués. Lorsque deux métaux existent dans un système, l'énergie nécessaire à la nucléation des métaux à produire est minimisée par rapport à un système qui contient un seul métal. Différentes structures de particules bimétalliques non-alliés ont été rapportés (Toshima, 1998). Parmi celles-ci se trouvent celles qui présentent les structures core-shell, aléatoire, etc.....

❖ Nanoparticules bimétalliques alliées

Les alliages métalliques ont été identifiés comme étant un système métallique constitué de deux ou plusieurs composants. Lorsque la taille des particules est de l'ordre du nanomètre, la proportion d'atomes situés à la surface des grains devient importante. Ceci entraîne une augmentation de l'énergie de surface et la diminution de l'énergie de liaison comparant au matériau massif. La formation des particules bimétalliques peut être ainsi mieux décrite en termes de thermodynamique. Une explication simplifiée est basée sur la compréhension que les alliages se forment lorsque l'excès d'énergie libre, des métaux utilisés (ΔG), est négatif. Par conséquent, l'enthalpie et l'entropie de mélange d'un alliage peut prendre différentes valeurs. En règle générale, la plupart des alliages se forment spontanément lors du mélange des métaux.

Dans ce cas, le système présente une enthalpie de mélange négative ($\Delta H < 0$) et une entropie de mélange positive ($\Delta S > 0$). En revanche, lorsque le mélange des métaux est endothermique, en d'autres termes l'enthalpie de mélange est positive ($\Delta H > 0$), les alliages se forment uniquement à des températures élevées ce qui conduit à une grande contribution de l'entropie par rapport à l'enthalpie de mélange (Peng *et al.*, 2005). À basse température, la contribution de l'entropie de mélange est inférieure à celle de l'enthalpie ce qui mène à un excès d'énergie libre de mélange (ΔG) positif. Dans ces conditions, et comme les métaux ne sont pas miscibles, les alliages ne se forment pas (Peng *et al.*, 2005). La différence dans l'excès global de l'énergie libre des mono métaux et les alliages formés à partir de ces mono métaux en fonction du rayon de la particule donne une bonne description de l'effet d'alliage.

❖ Nanoparticules métalliques

Les nanoparticules métalliques sont des amas d'atomes ou de molécules dont la taille est inférieure à 100 nm se présentant sous la forme d'une phase métallique. Une particulière attention a été concentrée sur les systèmes bimétalliques du fait de leurs propriétés exceptionnelles soient électroniques, optiques, catalytiques, magnétiques, etc. Qui diffèrent remarquablement de celles des structures monométalliques.

Les nanoparticules bimétalliques sont formées par l'incorporation de deux métaux dans un système. Leurs structures peuvent avoir différentes distributions atomiques qu'on peut classer en deux catégories : alliés et non alliés. Les particules alliées peuvent adopter un alliage ou une structure intermétallique tandis que les particules non-alliées forment des clusters (regroupement d'atomes d'un métal) ou de structure core-shell (Toshima, 1998).

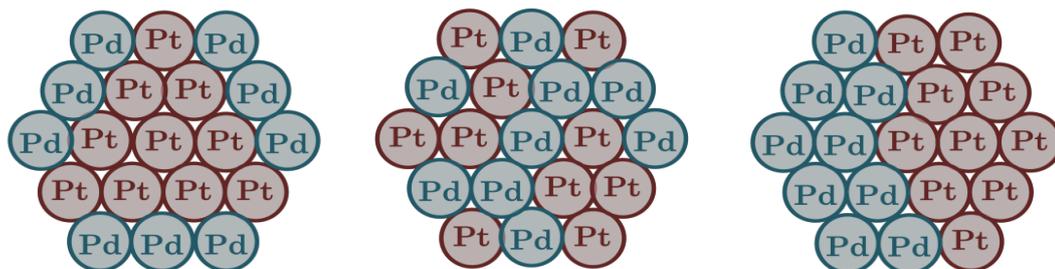


Figure 2 : Structure des nanoparticules métalliques

I.3. Production de l'hydrogène

L'hydrogène est principalement produit ($\approx 95\%$) à partir de sources fossiles, telles que le gaz naturel ($\approx 49\%$), des hydrocarbures liquides ($\approx 29\%$) et du charbon ($\approx 18\%$). Les 5 % restant proviennent essentiellement de l'électrolyse de l'eau qui, du fait de son coût élevé, reste réservée à la production d'hydrogène de haute pureté. Le méthane (CH_4) est l'hydrocarbure le plus utilisé pour la production d'hydrogène (Wu *et al.*, 2011). En effet, il possède le meilleur ratio hydrogène sur carbone. L'intérêt immense suscité par l'hydrogène vient du fait qu'il a le meilleur rapport énergie/poids de tous les combustibles (pouvoir calorifique, PCI, de 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence) d'une part, d'autre part c'est un carburant propre, sa combustion dans une pile à combustible génère de l'eau pure. Il s'agit d'un gaz non toxique, hautement inflammable (son domaine d'inflammabilité dans l'air est compris entre 4 % volume et 75 % volume). Il est le plus léger des gaz (14 fois plus légers que l'air), il se dissipe rapidement, ce dernier caractère lui confère une utilisation sécuritaire. En cas de fuite, l'hydrogène se répartit rapidement dans l'air ce qui présente moins de risques d'accumulation dans un local aéré. En plus de son caractère sécuritaire et efficace, l'utilisation de l'hydrogène comme source alternative dans les sociétés actuelles représente un moteur de développement économique surtout dans les zones éloignées. En fait, l'hydrogène peut être produit de sources diverses et abondantes (eau, biomasse, vent, etc.), ce qui permet une grande indépendance en termes de zones d'approvisionnements et une distribution mieux équilibrée des ressources.

Ces atouts devraient entraîner entre autres une disponibilité régulière et un prix stable. La production d'hydrogène en évitant les sources fossiles est l'un des principaux objectifs de la recherche contemporaine. Alors que le transport de gaz H_2 explosif est dangereux, l'hydrolyse sur site de matériaux riches en hydrogène dans des conditions douces représente une possibilité intéressante.

Nous rapportons ici l'amélioration par la lumière visible de la production de H₂ à partir de solutions aqueuses de borane d'ammoniaque ou de borohydrure de sodium.

Lors de la catalyse par des catalyseurs non semi-conducteurs supportés par un dendrimère clic, à savoir Au-Ru et d'autres nano catalyseurs de métal de transition Au-tard alliés. La lumière visible génère des électrons chauds à partir du plasma d'or, enrichissant le ruthénium ou une autre surface métallique vers l'addition oxydante de l'eau et la restructuration du nano catalyseur pour un recyclage ultérieur (Ohde et *al.*, 2002).

L'amélioration de la lumière de plusieurs de ces nano catalyseurs bimétalliques est impressionnante et sans précédent, surpassant considérablement les catalyseurs à semi-conducteurs de plusieurs ordres de grandeur. Ce concept et des résultats remarquablement réussis devraient ouvrir une nouvelle voie à la conception ciblée de photo catalyseurs bien définis avec des activités et des stabilités améliorées pour une production améliorée de H₂ et un certain nombre d'autres réactions difficiles. Accélération induite par la lumière visible de la production de H₂ à partir de solutions aqueuses d'hydrures inorganiques catalysées par Au-Ru et d'autres nano alliages.

On peut retenir aussi que de tous les éléments chimiques, l'hydrogène est le plus léger car il possède la structure atomique la plus simple : son noyau se compose d'un unique proton et son atome ne compte qu'un électron. Il tient donc la première place dans la classification périodique de Mendeleïev. Chronologiquement, l'hydrogène est d'ailleurs l'ancêtre de tous les autres éléments. Présents dès les premiers instants de l'Univers, les noyaux d'hydrogène ont fusionné dans les étoiles pour donner naissance à des noyaux plus lourds et plus complexes. En revanche, comme ce gaz est très peu dense, il occupe, à masse égale, un volume bien plus grand qu'un autre. Ainsi, pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence, il faut 4,6 litres de dihydrogène comprimé à 700 bars. Ces volumes importants sont une contrainte pour le transport et le stockage sous forme gazeuse. Comme de nombreux combustibles, le dihydrogène peut s'enflammer ou exploser au contact de l'air. Il doit donc être utilisé avec précaution. Toutefois la petitesse de ses molécules lui permet de diffuser très rapidement dans l'air (quatre fois plus vite que le gaz naturel), ce qui est un facteur positif pour la sécurité.

I.3.1 Stockage de l'hydrogène (H₂) dans les microcapsules

Les avantages qu'offre l'hydrogène en font un vecteur d'énergie attrayant pour différentes applications stationnaires et mobiles. Cependant, il ne s'agit pas d'un combustible à usage simple. Des mesures de précautions sont indispensables lors de sa manipulation.

C'est pourquoi un stockage efficace est une étape essentielle du développement de l'hydrogène pour qu'il puisse être consommé par l'utilisateur en toute sécurité (Schlapbach *et al.*, 2001).

Le stockage représente donc une étape importante pour le développement de l'hydrogène. Plusieurs techniques ont été utilisées, hydrogène liquide, hydrogène sous pression, et le stockage solide de l'hydrogène dans les hydrures métalliques.

L'utilisation de l'hydrogène comme source d'énergie, en particulier comme carburant pour les automobiles, suppose que l'on soit en mesure de le stocker de manière aussi efficace, banale et sûre que l'essence liquide. Cependant, lorsque l'on se propose d'utiliser la liquéfaction pour stocker l'hydrogène, on est confronté aux difficultés de mise en œuvre résultant de la très basse température de 20 K à laquelle, l'hydrogène est liquide sous la pression atmosphérique. La compression est plus aisée à mettre en œuvre, mais alors la faible densité de l'hydrogène gazeux rend le procédé moins performant que la liquéfaction. Pour surmonter ce dilemme, l'hydrogène peut être piégé dans des structures métalliques par combinaison chimique pour former des hydrures métalliques (Chen *et al.*, 2011).

Le stockage d'hydrogène non mécanique est celui des hydrures. Comparativement à l'adsorption, les hydrures sont thermiquement plus stables (gain de sécurité), mais une quantité d'énergie importante doit être fournie pour libérer l'hydrogène (Andersson *et al.*, 2019). L'une des difficultés rencontrées avec ce type de stockage est le recyclage de l'hydrure comme dans le cas de NaBH₄ par exemple. Malgré l'intérêt de ce matériau qui dispose d'une capacité gravimétrique relativement élevée (10,8 % en masse), ses méthodes de recyclage sont considérées trop onéreuses pour une utilisation dans des systèmes embarqués (Ouyang *et al.*, 2018). Malgré ces limitations, les hydrures peuvent stocker de grandes quantités d'hydrogène et méritent donc d'être pris en compte. De plus ce mode de stockage de l'hydrogène peut être très utile pour les systèmes qui ne peuvent pas se ravitailler tels que les fusées par exemple (Schlapbach., 2001 ; Mohtadi., 2016).

I.3.2 Dangers liés au transport de l'hydrogène

L'hydrogène est un gaz incolore et inodore, il n'est donc pas spontanément détectable par nos sens. Ni toxique ni explosif, dilué dans l'air, il devient inflammable et potentiellement explosif dans certaines conditions.

Il faut donc prendre toutes les mesures nécessaires pour éviter qu'il ne se répande hors des enceintes où il est stocké ou des canalisations dans lesquelles il circule. Plusieurs caractéristiques spécifiques de l'hydrogène sont de nature à augmenter le risque :

❖ Facilité à fuir.

La petite taille de sa molécule et sa faible viscosité permettent à l'hydrogène de traverser des ouvertures de taille extrêmement faible. Le risque de fuite lorsqu'un circuit n'est pas parfaitement étanche est donc plus élevé avec l'hydrogène qu'avec la plupart des autres gaz. De ce point de vue l'hydrogène n'est comparable qu'à l'Hélium, gaz non inflammable, qui est d'ailleurs souvent utilisé pour tester sans risque l'étanchéité des installations destinées à contenir de l'hydrogène.

❖ Perméation à travers les matériaux.

Les propriétés particulières de l'hydrogène lui permettent également de traverser certains matériaux par perméation. C'est le cas en particulier d'un certain nombre de matériaux polymères. À la différence d'un écoulement, la perméation est un phénomène de diffusion chimique à travers un matériau des atomes d'hydrogène provenant de la dissociation des molécules à la surface de ce matériau. Le moteur de cette diffusion est la différence de concentration ou de pression partielle de l'hydrogène entre les parois du matériau.

❖ Fragilisation de certains matériaux métalliques

Il s'agit de la propension des atomes d'hydrogène à pénétrer dans certains alliages métalliques, endommageant la structure cristalline, rendant le matériau fragile et accélérant la propagation des microfissures notamment sous contrainte. Ce phénomène de corrosion fissurante peut aller jusqu'à provoquer des ruptures brutales du matériau bien en dessous de sa limite de rupture en l'absence d'hydrogène. Les alliages d'aluminium sont en général assez peu sensibles à la fragilisation de même que les aciers inoxydables du type 316l. Au contraire, les aciers ferritiques sont souvent sensibles à cette fragilisation.

❖ Très faible énergie d'inflammation

L'énergie minimale d'inflammation de l'hydrogène dans l'air est de 20 μJ (dans les proportions stœchiométriques), soit plus de 10 fois inférieure à celle du Propane (260 μJ) ou du gaz naturel (290 μJ), et son domaine inflammable à pression et température ambiantes est très étendu (de 4% à 75% en volume). La probabilité d'inflammation de l'hydrogène dans l'air est donc très grande, même si des précautions sont prises pour éviter toute flamme ou

étincelle à proximité de la zone à risque. Selon des sources portant sur l'analyse de 409 accidents ou incidents, seules 10% des fuites n'ont pas donné lieu à une inflammation.

❖ Caractéristiques spécifiques de la flamme d'hydrogène

La flamme d'hydrogène est très peu éclairante car le rayonnement de l'hydrogène chauffé se situe essentiellement dans le domaine ultra-violet. Le rayonnement le plus visible (de couleur orangée) se situe généralement au niveau de la vapeur d'eau résultant de la combustion, tandis que le cœur de la flamme très chaud (supérieur à 2 000°C) est pratiquement invisible dans le jour. Cette caractéristique constitue un danger supplémentaire en particulier pour les équipes d'intervention en cas d'incendie.

❖ Risque de détonation

Sous certaines conditions (énergie d'inflammation élevée, obstacles accélérant la flamme, niveau de turbulence important) et lorsque la concentration en hydrogène dans l'air est comprise entre 11% et 59%, il peut y avoir détonation. La détonation se caractérise par un front de flamme se déplaçant à vitesse supersonique accompagné d'ondes de choc. Elle conduit à un danger supplémentaire par rapport à la déflagration dû à de fortes surpressions capables de se propager à grandes distances et pouvant provoquer des dégâts graves sur les bâtiments et des risques très accrus pour les personnes.

I.3.3 Différents dangers du stockage et du transport de l'hydrogène

Nous examinerons d'abord les dangers concernant l'hydrogène gazeux. Un accident est toujours initié par une fuite d'hydrogène hors de son conteneur (réservoir, canalisation) qui conduit à la présence d'hydrogène dilué dans l'air ambiant. Le danger accidentel qui peut alors survenir dépend essentiellement des quelques facteurs clés suivants :

❖ Débit de la fuite

On peut envisager pour schématiser deux cas extrêmes :

La fuite à très faible débit et la fuite à très fort débit. Le cas de la fuite à faible débit résulte en général du défaut d'étanchéité d'un circuit ou de la perméation excessive d'un matériau utilisé. Le risque principal est ici l'accumulation progressive de l'hydrogène si le milieu est confiné et mal ventilé avec une inflammation tardive du pré-mélange ainsi constituer. Ce danger conduit à une déflagration voir dans certains cas à une détonation (par exemple s'il y a des obstacles conduisant à une forte accélération de la flamme ainsi que l'énergie nécessaire pour enflammer le mélange).

En milieu libre (à l'extérieur sans obstacle proche) ce type de fuite est en général sans conséquences, l'hydrogène se diluant rapidement dans l'air ambiant et la zone de concentration supérieure à la limite d'inflammabilité demeurant d'étendue négligeable. Le cas de la fuite à fort débit, certainement beaucoup plus rare, résulte de la rupture brutale d'un élément contenant l'hydrogène (suite à une agression extérieure ou à un défaut de tenue mécanique du conteneur).

Si le conteneur est sous pression comme c'est souvent le cas, il apparaît un jet d'hydrogène dans la partie proche de la brèche et dont la vitesse atteint ou dépasse la vitesse sonique dès que la pression dans le conteneur dépasse 1,9 bar.

L'inflammation, qui peut survenir spontanément, conduit à un jet enflammé avec ou sans déflagration selon que cette inflammation a lieu précocement ou tardivement après le début du rejet d'hydrogène.

❖ Confinement

En milieu libre, la légèreté de l'hydrogène et son fort coefficient de diffusion conduisent à une dispersion verticale très rapide qui font que la zone inflammable (concentration volumique en hydrogène comprise entre 4 et 75% à pression et température normales) est de faible étendue sauf en cas de débit très fort. En milieu confiné au contraire, l'accumulation possible de l'hydrogène peut conduire à l'inflammation d'un important volume pré-mélangé avec l'air donnant lieu à une déflagration qui peut même transiter vers la détonation sous l'effet des obstacles et de la turbulence si les proportions du mélange sont suffisamment proches de la stœchiométrie (29,5% en volume).

❖ Type et instant d'inflammation

L'instant d'inflammation peut influencer grandement sur la gravité de l'accident. Une inflammation précoce conduira à une déflagration faible ou inexistante, réduisant le risque à l'exposition thermique au voisinage de la flamme. Au contraire une inflammation retardée pourra conduire à la déflagration d'une grande quantité d'hydrogène accumulé. Enfin, une énergie d'inflammation forte (par exemple la déflagration de l'hydrogène pré-mélangé à l'air dans une petite enceinte au sein du nuage plus vaste à l'extérieur) peut conduire à une détonation qui induit des effets mécaniques étendus et catastrophiques en raison des surpressions très élevées et extrêmement rapides qui en résultent.

I.3.4 Solutions proposées pour éviter ces dangers

L'examen des causes d'accidents hydrogène, la spécificité du risque hydrogène et l'analyse de la gravité potentielle des accidents que nous avons présentés dans les paragraphes précédents conduisent à fixer en matière de sécurité les conditions suivantes :

Prendre toute mesure nécessaire pour éviter une quelconque fuite accidentelle d'hydrogène et pour limiter absolument la quantité relâchée si un tel incident venait à se produire.

Prévoir le système de telle manière que, dans toute la mesure du possible, les fuites potentielles ne puissent intervenir qu'en milieu non confiné.

S'il y a risque de relâchement en milieu confiné prévoir toutes les dispositions utiles de nature à éviter une accumulation de l'hydrogène relâché.

Ces principes généraux induisent un certain nombre de recommandations pratiques. Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, une liste non exhaustive à savoir :

Limiter les raccords vissés et leur préférer dans la mesure du possible les raccords soudés.

Éviter les montages et démontages fréquents. Avant la mise en service et après Chaque intervention s'assurer de l'étanchéité du circuit (à l'aide d'hélium par exemple).

Purger les canalisations à l'aide d'un gaz neutre (azote par exemple) après toute mise à l'arrêt de l'installation et avant toute remise sous hydrogène.

Placer dans la mesure du possible les systèmes d'hydrogène à l'extérieur des locaux (notamment les stockages). Pour les véhicules, lorsque cela est possible placer le stockage en toiture (cas des véhicules de transport en commun par exemple).

Prévoir des détecteurs d'hydrogène judicieusement placés : près des points de fuite potentiels et partout où il y'a risque d'accumulation d'hydrogène.

Prévoir une certaine redondance des détecteurs pour conserver un niveau de sécurité suffisant en cas de panne de l'un d'entre eux.

Prévoir un dispositif de coupure automatique de l'alimentation en hydrogène en cas de détection de fuite (en général on fixe un seuil d'alarme à 25% de la limite inférieure d'explosivité (LIE) soit 1% en volume et un seuil de coupure à 50% de la Limite Inférieure d'Explosivité (LIE) soit 2% en Volume).

Doubler les vannes de coupure automatiques par des vannes manuelles situées dans des zones non exposées.

En milieu confiné, prévoir une circulation d'air permanente étudiée de manière à éviter toute accumulation d'hydrogène dans des « zones mortes ».

Préférer une ventilation par convection naturelle à condition de bien s'assurer qu'elle est suffisante et opérationnelle quelles que soient les conditions extérieures (vent et température notamment).

Si l'on a recours à une ventilation forcée, prévoir la coupure automatique de l'arrivée d'hydrogène en cas d'arrêt de la ventilation.

Une analyse de risque est nécessaire pour déterminer le type de fuite prévisible et déterminer le débit de ventilation à appliquer. Ce type de fuite prévisible dépend des éléments susceptibles d'être présents dans l'espace confiné : véhicules, PAC, électrolyseur, station de distribution éventuelle.

Appliquer la norme NF M58-003 « Installation des systèmes mettant en œuvre l'hydrogène ». Bien entendu, ces recommandations spécifiques à l'hydrogène s'ajoutent aux principes généraux de sécurité qui s'appliquent à tous les systèmes présentant des risques d'incendie et d'explosion.

I.4 Catalyseurs

I.4.1 Définition

La catalyse est considérée comme un des piliers fondamentaux de la chimie puisqu'elle en utilise de nombreux principes. (Diallo *et al.*, 2010). C'est le cas notamment dans la diminution de la quantité de déchets en maximisant l'économie d'atomes (grâce à la mise en place de procédés utilisant par exemple, le dihydrogène, le dioxygène ou encore le monoxyde de carbone) et de travailler, dans la mesure du possible, dans des conditions plus douces. Pour réaliser ces réactions, un composé chimique est utilisé en quantité sub-stoechiométrique, facilitant ainsi les réactions thermodynamiquement possibles en diminuant l'énergie nécessaire et en augmentant la vitesse de réaction. L'espèce catalytique n'est pas altérée durant la réaction chimique, une faible quantité de catalyseur est donc suffisante. La catalyse permet ainsi d'obtenir le produit souhaité de manière plus rapide que lors de réactions stoechiométriques, en diminuant ainsi les quantités de réactifs utilisés et de déchets formés, grâce à des réactions sélectives, la catalyse offre un aspect économique intéressant. En effet, l'économie d'atomes, la diminution de la quantité de déchets, l'augmentation de sélectivité et l'utilisation de conditions catalytiques plus douces permettent de réduire les coûts grâce notamment à une réduction de la quantité d'énergie utilisée. La catalyse peut être subdivisée en trois grandes familles : la catalyse enzymatique, la catalyse homogène et la catalyse hétérogène (Djeda *et al.*, 2019).

I.4.2. Caractérisation et les types de catalyseurs

La catalyse par des dérivés métalliques (complexes, sels ou surfaces) est un domaine de la chimie qui s'étend sur plusieurs spécialités comme la chimie de coordination, la chimie physique, la chimie organique et pour les applications la chimie des procédés. La catalyse homogène se caractérise par le fait que le(s) substrat(s) est(sont) présent(s) dans la même phase que le catalyseur, le plus souvent une phase liquide (solvant) (Liu et *al.*, 2000).

La possibilité de stabiliser par solubilisation des espèces intermédiaires très réactives combinées avec les propriétés électroniques des métaux de transition en général et des métaux nobles en particulier (Pd, Pt, Au, Rh, Ir) a permis le développement de centaines de réactions très sophistiquées, notamment dans le domaine de la chimie fine, conduisant à des produits à haute valeur ajoutée (principes actifs pharmaceutiques, phytosanitaires, cosmétiques, ingrédients pour la parfumerie, arômes alimentaires, précurseurs de matériaux high-tech...). Dans ce cas, le catalyseur doit être séparé des produits à l'issue de la réaction, ce qui nécessite une étape supplémentaire, pas toujours performante. Ces réactions se caractérisent par une grande sélectivité, des mécanismes réactionnels assez bien définis, mais une transposition à l'échelle industrielle se révèle complexe et parfois trop coûteuse (Campbell et *al.*, 1991).

La majeure partie des réactions, pourtant très efficaces, développées à l'échelle du laboratoire ne franchit donc cette limitation que dans le cas de produits à très haute valeur ajoutée comme les principes actifs pharmaceutiques. D'un autre côté, la catalyse hétérogène s'est développée initialement dans un contexte industriel pour les activités de raffinage des dérivés pétroliers (craquage, vapocraquage, reformage catalytique, isomérisation...) et se caractérise par le fait que le(s) substrat(s) est (sont) présent(s) dans une phase différente que le catalyseur, le plus souvent une phase fluide (liquide ou gaz) alors que le catalyseur est solide. Cette différence de phase permet une séparation aisée des produits et du catalyseur en fin de réaction et une très bonne recyclabilité de ce dernier. Cependant, la mise en contact du ou des substrat(s) avec le catalyseur est moins efficace et soumise à des barrières diffusionnelles.

Des procédés en continu sont typiquement utilisés dans ce cas (Chen et *al.*, 2017).

Dans ce type de catalyse, les mécanismes réactionnels sont plus difficiles à appréhender, de par la complexité du matériau catalytique avec la présence de nombreux sites catalytiques potentiels et la difficulté à observer ceux-ci par des méthodes spectroscopiques, par exemple. La sélectivité n'est par conséquent pas toujours au rendez-vous, et ce type de catalyse a ainsi été développé pour des applications où celle-ci n'est pas requise, c'est-à-dire soit pour du raffinage de mélanges, soit pour des substrats simples, par exemple monofonctionnels. La majeure partie des réactions de la catalyse hétérogène portent ainsi sur la production de larges

volumes de petites molécules à faible valeur ajoutée (grands intermédiaires et produits de commodités). Il existe un fossé scientifique, et parfois même culturel entre catalyse homogène et catalyse hétérogène que de nombreux chimistes s'efforcent de combler (Liu et *al.*, 2014).

La manière la plus naturelle de fusionner ces deux types de catalyse qui ait été étudiée a donc consisté en l'attachement de catalyseurs homogènes (solubles) à des supports solides (insolubles) par des méthodes de physisorption (attachement non covalent par adsorption par exemple) ou de chimisorption (création d'une liaison covalente entre le support et le catalyseur). Cette approche est toutefois rendue parfois complexe par les risques de décrochage du catalyseur (phénomène de leaching), de sa désactivation ou de la difficulté à établir ce lien covalent, en général plutôt avec un ligand ou un contre-ion dans le cas de catalyseurs métalliques (Wang et *al.*, 2018). Il est donc toujours pertinent de rechercher des alternatives pour créer le catalyseur idéal qui serait à la fois performant et sélectif, cela donnerait accès à des molécules élaborées et serait parfaitement recyclable, peu ou pas toxique et abondant.

C'est dans ce contexte que les nanoparticules métalliques, qui font l'objet de cet article, ont été étudiées, ces dernières pouvant répondre à ce cahier de charges par leur état physique et leur comportement physique et chimique particulier.

PARTIE 2 : MATERIEL ET METHODES

II.1. Matériel

II.1.1 Produits chimiques

Les produits utilisés sont des solutions de :

- l'éther diéthylique, le diméthoxyéthane (DME)
- le tétrahydrofurane (THF),
- le dichlorométhane (DCM)
- le catalyseur Kartsted
- le diméthylfurane (DMF)
- le tétra méthyle de soufre SiMe_4 (TMS)
- Matériel de refroidissement du milieu réactionnel de synthèse des RuNPs stabilisés.

II.1.2 Appareils utilisés

Les appareils utilisés ont servi à obtenir les spectres RMN¹³C et ¹H ainsi pour les calculs statistiques :

- un spectromètre Bruker AC 300 MHz.
- les logiciels (R et Excel)
- le spectroscope photo électronique à rayons X

II.2 Méthodes

II.2.1 Synthèses des nanoparticules

Le dendrimère **1** est connu et a été facilement assemblé par la réaction ("click"), (pour plus de détails, voir également la figure 3 dans les informations complémentaires). La synthèse des MTNPs stabilisés par le dendrimère (FeNPs, CoNPs, NiNPs, CuNPs, RuNPs, RhNPs, PdNPs, AgNPs, IrNPs, PtNPs et AuNPs) a été réalisée en utilisant des sels simples de métaux de transition du commerce et le dendrimère **1** dissous dans de l'eau désionisée dans un rapport molaire standard 1 :1 de l'ion métal/triazole et suivi par l'ajout de NaBH_4 comme réducteur (Figure 3)

Fig. 1 Synthèse de click-dend-les TMNP stabilisées par des séchoirs à métaux de transition tardifs

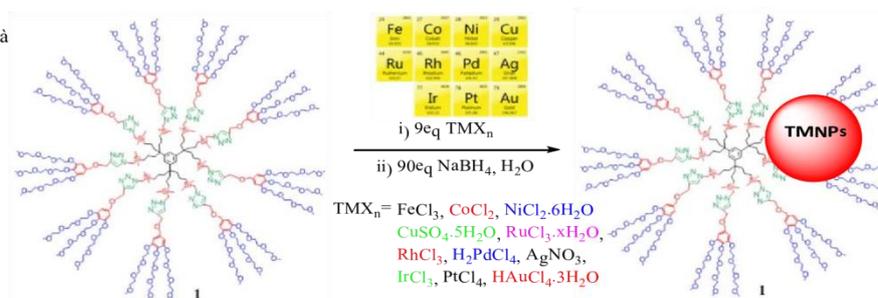


Figure 3 : Synthèse des nanoparticules de click-dend stabilisés par des métaux de transition tardifs

Comme indiqué dans les travaux précédents. On a découvert que lorsque le rapport entre le sel métallique et le triazole était de 1 :1, les ions métalliques étaient liés à un atome d'azote des ligands du triazole à l'intérieur du dendrimère et les nanoparticules correspondantes avaient une petite taille et constituaient de bons catalyseurs. Ces ligands sont neutres et faibles, laissant les atomes de surface dans un état d'oxydation zéro résultant de la forte réduction.

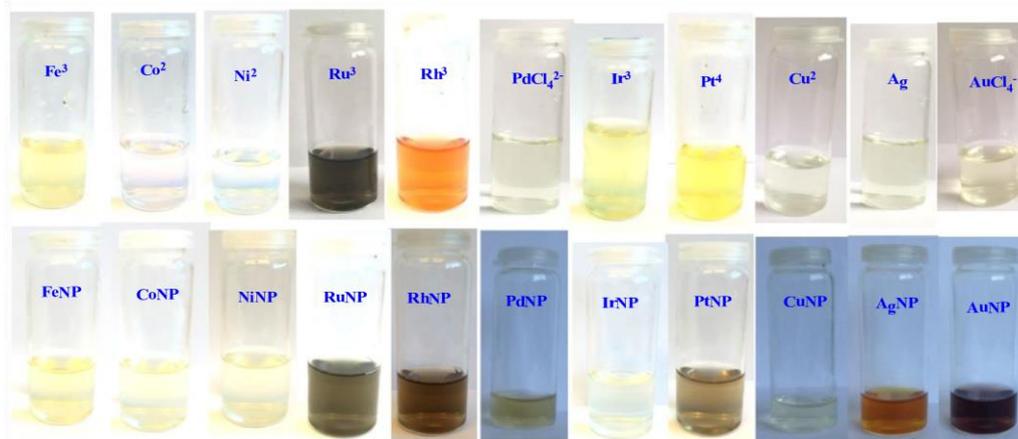


Figure 4 Photographies de 11 ions métalliques et de leurs nanoparticules stabilisées par un dendrimère 1 click

En effet, le NaBH_4 est le réducteur le plus classique connu des sels de métaux de transition vers les espèces de métaux zéro valence des NPs métalliques. Des travaux antérieurs ont montré que les NPs Cu, Ag et Au sont encapsulés par le dendrimère **1** « clic ». Il semble que les plus petits métaux NPs se trouvent à l'intérieur du dendrimère **1** de 9 nm, lorsque les ions métalliques sont réduits en métaux NPs par le NaBH_4 (Liu *et al.*, 2016).

II.2.2. Procédure générale de synthèse des RuNPs stabilisés par le dendrimère et catalyse dans l'eau

A un Schlenk flask de 26 ml sous azote, a été ajoutée une solution de dendrimère dend. $(\text{TEG})_{27}$ (16 mg, 2,22 mol) dans 08 ml d'eau désionisée. Une solution brun foncé de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (5.2 mg ; 2 mol) dans 4 ml d'eau, a été ajoutée à la solution du dendrimère et a été agitée à température ambiante pendant 01 jour pour assurer la complexation complète du Ru(III) par les groupes triazole du dendrimère dend. $(\text{TEG})_{27}$. Au mélange réactionnel, 1,0 mmol du substrat (alcyne ou alcène) a été ajouté et refroidi à -70°C afin d'obtenir une phase solide. Une solution fraîchement préparée de NaBH_4 dans 2 ml d'eau a été ajoutée et le ballon de Schlenk a été maintenu sous vide pendant 0,5 min, puis fermé hermétiquement afin de maintenir la pression in situ de H_2 produite.

Le bain a été retiré et le mélange réactionnel solide a été laissé à fondre à température ambiante pendant 20 minutes, puis a changé de couleur, passant du brun foncé au brun clair. La solution a été chauffée à 50°C (ou 0°C et 25°C) pendant une durée appropriée en fonction de la réaction. Après la réaction, la pression dans le flacon de Schlenk a été enregistrée et le brut a été récupéré de la phase organique pour la RMN de ^1H dans le DCCl_3 (le chloroforme). A l'issu de cette synthèse des nanoparticules, nous avons retenu le RuNPs, car il est très actif dans la réduction des doubles et triples liaisons. Cela nous a permis de réaliser les diagrammes de pressions-insaturations suivants à différentes températures en se servant de la loi des gaz parfait avec l'apport de différentes quantités de l'hydrogène produit.

II .2 .3. Produits et intermédiaires réactionnels de l'hydrogénation du phenylacétylène

La réaction d'hydrogénation du phenylacétylène a été réalisée dans l'eau assortie d'une suspension de nanoparticules **RuNPs_ [dend. (TEG)₂₇.**, sous une pression initiale (P_i°) produite par du NaBH_4 en synergie avec les nanoparticules RuNPs (synthétisées de la réduction de $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{xH}_2\text{O}$ complexé aux triazoles du dendrimère dend. (TEG)₂₇ par NaBH_4) et l'eau. La source de pression n'étant pas constante, cette pression initiale va varier à la baisse pour prendre des valeurs qui tendent souvent vers une pression finale ($P_f^\circ = 0$ bar). Il faut noter que lorsque la pression est inférieure à 1 bar, l'hydrogénation est limitée par la fin de collision entre les insaturations $_{\pi}$ et les molécules de dihydrogènes H_2 . Compte tenu du fait que le phenylacétylène contient 5 insaturations $_{\pi}$, la réaction d'hydrogénation de ce substrat passe nécessairement par des intermédiaires de réactions. Pour donc évaluer la sélectivité (ou pourcentage) des produits collectée dans le tableau I, nous nous sommes servi de l'équation (2) :

$$\% P_i = 100 \times \left(\frac{NI}{NH} \right)_i \times \left(\sum_{i=1}^{i=n} \left(\frac{NI}{NH} \right)_i \right)^{-1} \quad \text{Equation (2)}$$

%Pi : Pourcentage (ou sélectivité) du produit i

Ni : Nombre d'intégration sur le spectre RMN ^1H du produit i

NH_i : nombre d'hydrogène correspondant au produit i

n : numéro du produit i

i : produit (i=1,2, 3, ..., n)

PARTIE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Diagrammes des pressions de l'hydrogénation des alcènes et arènes

L'hydrogénation des alcènes et arènes a été réalisée en milieu aqueux, à partir de la pression de H₂ produite in-situ par la réaction du borohydrure de sodium (NaBH₄) en présence des nanoparticules **RuNPs** [dend. (TEG)₂₇]. Ceci dit, la pression du milieu réactionnel n'est pas constante comme l'a effectué (Sébastien et al., 2017). Dans ce cas, la pression diminue d'un état initial (P^o_i) à une pression finale (P^o_f), correspondant à la pression du milieu réactionnel après hydrogénation des insaturations. Dans le tableau I suivant, nous avons les différentes insaturations des substrats et intermédiaires réactionnels utilisés pour l'évaluation de notre catalyseur dans cette réaction d'hydrogénations sans apport de pression extérieur.

Tableau I : Nombre d'insaturations des produits et intermédiaires de réaction

Nombre d'insaturation	0	1	2	3	4	5	6	7	8	
π										
Produit et intermédiaires de réaction	 	 			-	-	 	 		
		 	-				-	-	-	
			-	-	-	-	-	-	-	

Etant donné que la pression utilisée de H₂ dans le milieu réactionnel n'est pas constante, elle constitue un facteur limitant, dans le processus de réduction des triples ou doubles liaisons. Pour pallier cette limite, des diagrammes de pression, ont été réalisés en s'aidant de l'équation des gaz parfaits (équation 1) pour différentes températures (0°C, 20°C, 40°C, 60°C, 80°C et 100°C).

$$PV = nRT \quad (1)$$

Ainsi, pour la réduction du phénylacétylène par notre système en styrène exclusivement, nous avons choisi comme le montre la figure 5 de réaliser la réaction à 0°C avec une pression initiale (P_i^o=1.4 bar).

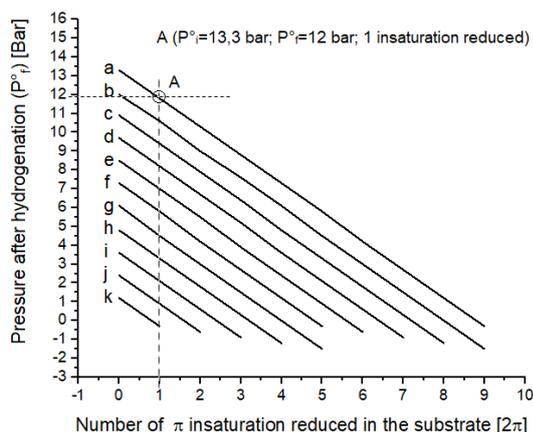


Figure 5. Diagramme de pression-insaturations pour l'hydrogénation des doubles et triples liaisons à $T=0^{\circ}\text{C}$

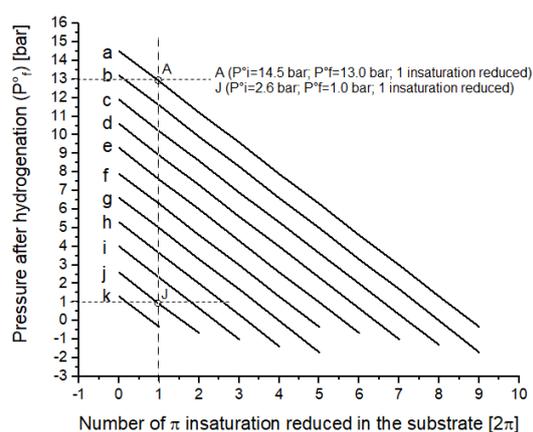
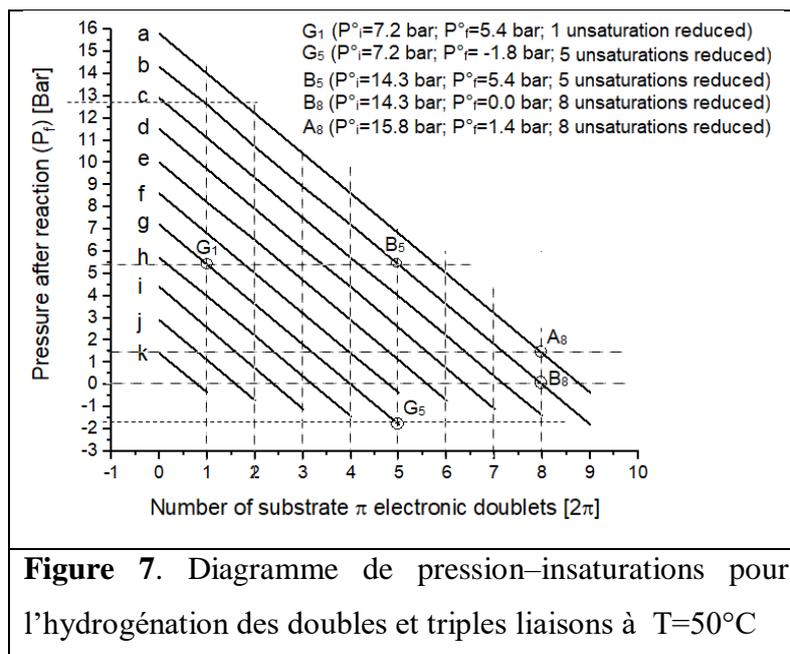


Figure 6. Diagramme de pression-insaturations pour l'hydrogénation des doubles et triples liaisons à $T=25^{\circ}\text{C}$

Avec ces conditions, nous n'avons pas atteint la stéréospécificité de la réduction de la triple liaison du phénylacétylène en double liaison correspondant exclusivement au styrène. L'on note outre le styrène (88%), la présence prématurée de phényléthane (22%). Il faut noter que cette faible conversion est imputable à la température très basse dans les conditions de réaction, la pression étant largement suivante. Dans l'approche qui suit voir figure 6, nous avons augmenté considérablement le paramètre pression initiale ($P^{\circ}_i=2.6$ bar), pouvant atteindre une pression finale ($P^{\circ}_f=1$ bar) à la fin de l'hydrogénation d'une insaturation correspondant au point A₁ sur la figure, c'est à dire la moins énergétique, la triple liaison. Malheureusement, le phényléthylène produit de l'hydrogénation de la première insaturation π du phénylacétylène (qui en compte 5 au total), va être réduite aussitôt à son tour en phényléthane.

Avec une conversion de 28%, l'on obtient 64% de phényléthène et 36% de phényléthane. Le diagramme de la figure 7, montre bien les conditions utilisées pour la réalisation de la réaction en espérant atteindre en fin la stéréosélectivité.



La réaction réalisée selon les conditions g sur la figure 7, montre que l'hydrogénation du phénylacétylène a commencé avec une pression initiale ($P_i^{\circ}=7.2$ bar) qui diminue jusqu'à se neutraliser voire prendre des valeurs négatives comme le montre les coordonnées des points G_1 et G_5 du diagramme des pressions de la figure 7. Il faut noter qu'avec ces conditions, la réduction totale du phénylacétylène en cyclohexyléthane, ne sera pas possible quel que soit le temps de réaction, puis que la réaction est limitée à partir de la pression finale ($P_f^{\circ}<1$ bar), c'est à dire, il n'y a plus de l'dihydrogène dans le milieu réactionnel. Pour espérer une hydrogénation totale, puis que le phénylacétylène totalise 5 insaturations, l'investigation a été menée selon la condition b. Comme le montre les coordonnées du point B_5 , l'on aboutit à la transformation totale du phénylacétylène en cyclohexyléthane, en passant par le phényléthylène et le phényléthane avec une pression après réaction ($P_f^{\circ}=5.4$ bar). Par analogie, l'hydrogénation du Diphenylacétylène qui compte dans sa structure 8 insaturations en dicyclohexyléthane en passant par le diphényléthylène, le diphenyléthane et le cyclohexylphényléthane requièrent plus de pression. Ainsi, comme le montre l'hydrogénation réalisée selon les conditions de la courbe (b), la réalisation d'une réaction totale est impossible dans la mesure où la pression finale est nulle ($P_f^{\circ}=0$ bar) selon les coordonnées du point B_8 . Pour pousser la réaction jusqu'à zéro (0) insaturation, L'hydrogénation a été réalisée selon les conditions de la courbe (a). L'on constate que la réaction se produit avec comme pression initial ($P_i^{\circ}=15.8$ bar) et s'achève avec une pression finale ($P_f^{\circ}=1.4$ bar) comme le montre le point A_8 .

Il est à noter que, vu la variation de la pression à reculons à la baisse, le système (cat. -H₂) est plus efficace au début de l'hydrogénation et par la suite devient lent.

Le diagramme P- π a été généralisé en faisant un balayage de 0° C à 100° C en passant par 20° C, 40° C, 60° C et 80° C, comme le montre la **Figure 8**.

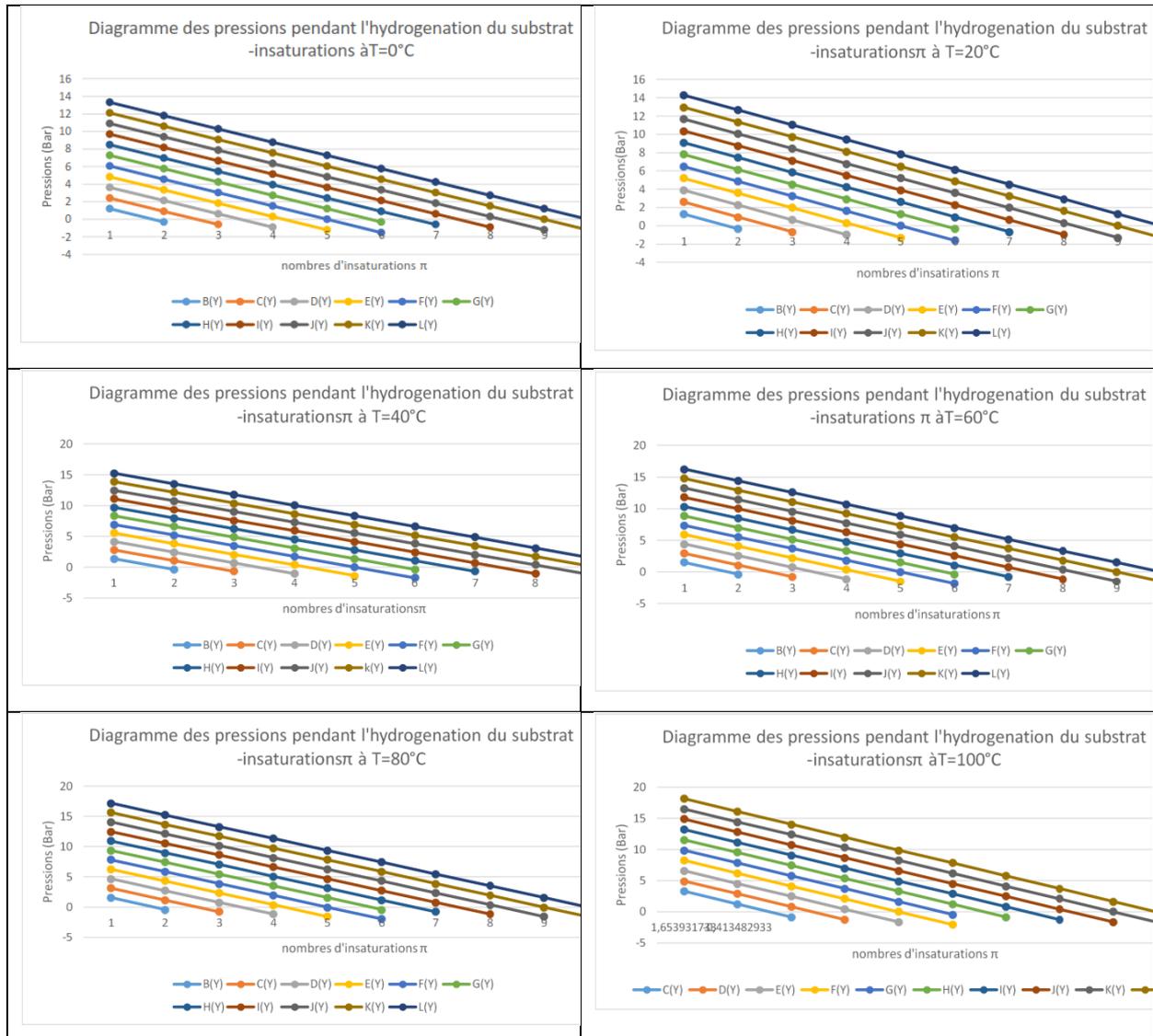
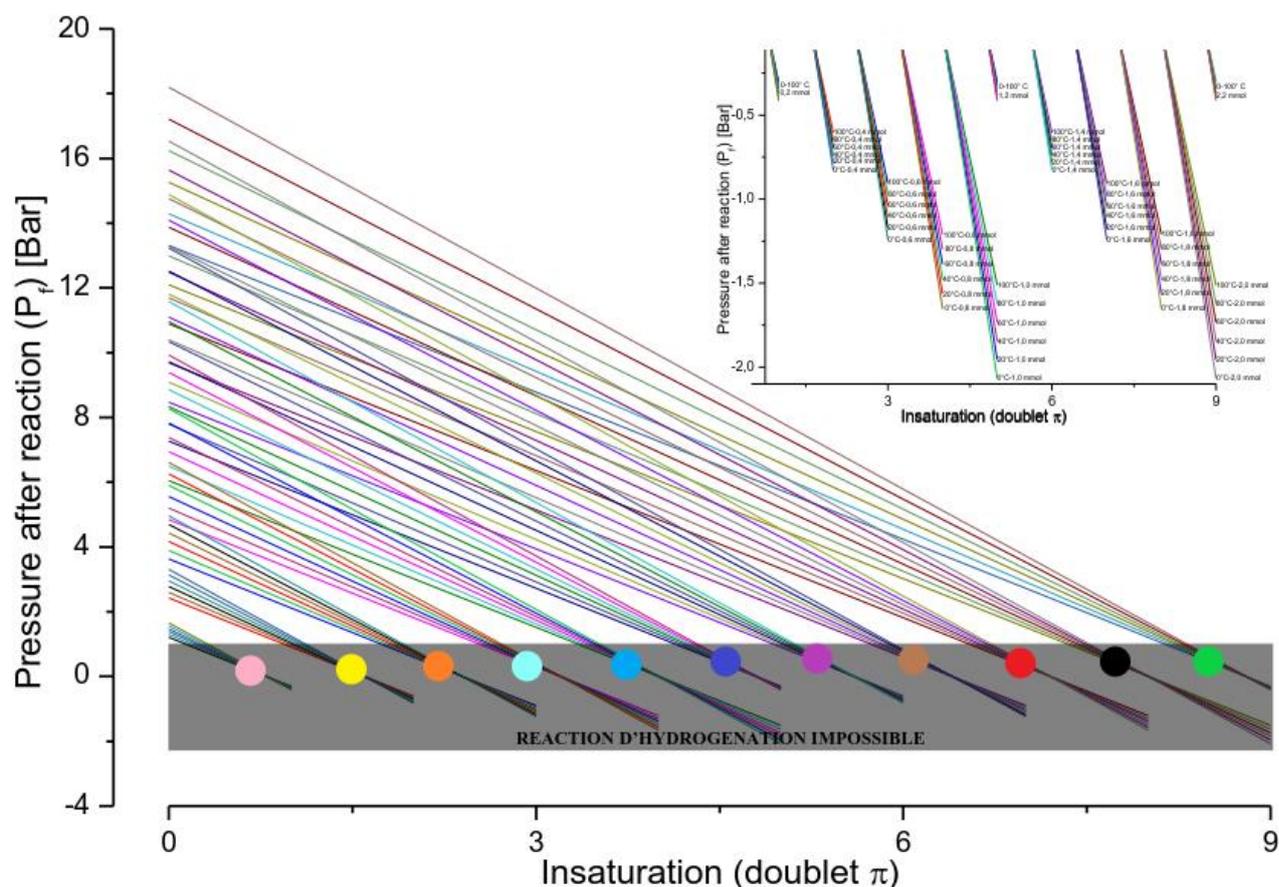


Figure 8 : Différents diagrammes de variation de la pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat de T= 0° C à T = 100° C

Ainsi, à partir de ses différents diagrammes de pression-insaturations nous avons réalisé un diagramme de pression-insaturations à températures allant de 0° C à 100° C sur un même graphe **Figure 9**.



- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 0,2 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 0,4 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 0,6 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 0,8 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 1 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 1,2 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 1,4 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 1,6 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 1,8 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 2 mmol
- Diagramme de variation de pression-insaturations pendant l'hydrogénation du substrat réalisée à 2,2 mmol

Figure 9 : Diagramme de variation de pression–insaturations pendant l'hydrogénation du substrat de 0°C à 100°C

Tableau II. Pourcentage des produits constitutifs bruts de l'hydrogénation du phénylacétylène avec RuNPs- [dend. (TEG)₂₇]

Entrée	Produit i	NH _i	NI _i	□(8-5,5) ^k	□(5,2) ^k	□(3,1) ^k	□(2,6) ^k	□(1,7-0,8) ^k	%P _i	Conversion [%] ^p
1 ^a	Phényléthane	10	0,86	0,43	0	0	0,17	0,26	21%	29%
	Phényléthylène	8	2,64	2,31	0,33	0	0	0	79%	
2 ^b	Phényléthane	10	3,16	1,58	0	0	0,63	0,95	24%	81%
	Phényléthylène	8	7,84	6,86	0,98	0	0	0	76%	
3 ^b	Ethylcyclohexane	16	3,72	0	0	0	0	3,72	82%	100%
	Phényléthane	10	0,5	0,25	0	0	0,1	0,15	18%	
4 ^c	Phényléthane	10	4,6	2,3	0	0	0,92	1,38	30%	64%
	Phényléthylène	8	8,48	7,42	1,06	0	0	0	70%	
5 ^c	Phényléthane	10	4,3	2,15	0	0	0,86	1,29	33%	89%
	Phényléthylène	8	7,04	6,16	0,88	0	0	0	67%	
6 ^c	Phényléthane	10	10	5	0	0	2	3	100%	100%
7 ^c	Ethylcyclohexane	16	14,74	0	0	0	0	14,74	96%	100%
	Phényléthane	10	0,36	0,18	0	0	0,07	0,11	4%	

Conditions de réactions : catalyse (20 μmol), dend. (TEG)₂₇ (16 mg ; 20 μmol du groupe triazole), substrat (1 mmol), taux d'agitation (1000 rpm), 12 ml d'eau, (k) Pic d'intégration d(ppm), (p) Conversions et sélectivités déterminés par RMN¹H, (a) NaBH₄(16 mg ; 0.4 mmol), (b) NaBH₄(40 mg ; 1 mmol), (c) NaBH₄(88 mg ; 2.2 mmol).

Ainsi selon la voie 1a du tableau II, l'hydrogénation n'est pas totale après 24 h de réaction à 25°C. L'on note 29% de conversion avec une pression initiale (P^o_i=2.6 bar). Cette faible pression a été utilisée pour espérer transformer sélectivement la triple liaison en double liaison sans risque de réduire cette double liaison à son tour en liaison simple.

Comme le montre le diagramme des pressions, après cette réduction sélective, le système serait à une pression finale (P^o_f=1 bar). Contre toute attente, la RMN ¹H révèle que la réduction se poursuit avec la formation du phényléthane avec une sélectivité de 21% contre 79% pour le phényléthène.

Les énergies d'activation de la triple liaison et double liaison sont proches dans notre système et donc ces deux produits sont formés pendant 24 h de réaction. C'est le même constat selon les conditions 4c et 2b avec une nette amélioration du taux de conversion à 64% et 81% respectivement. Dans ce premier cas, l'on note que la variation de la pression et la température joue énormément sur la conversion sans toutefois aider pour la sélectivité.

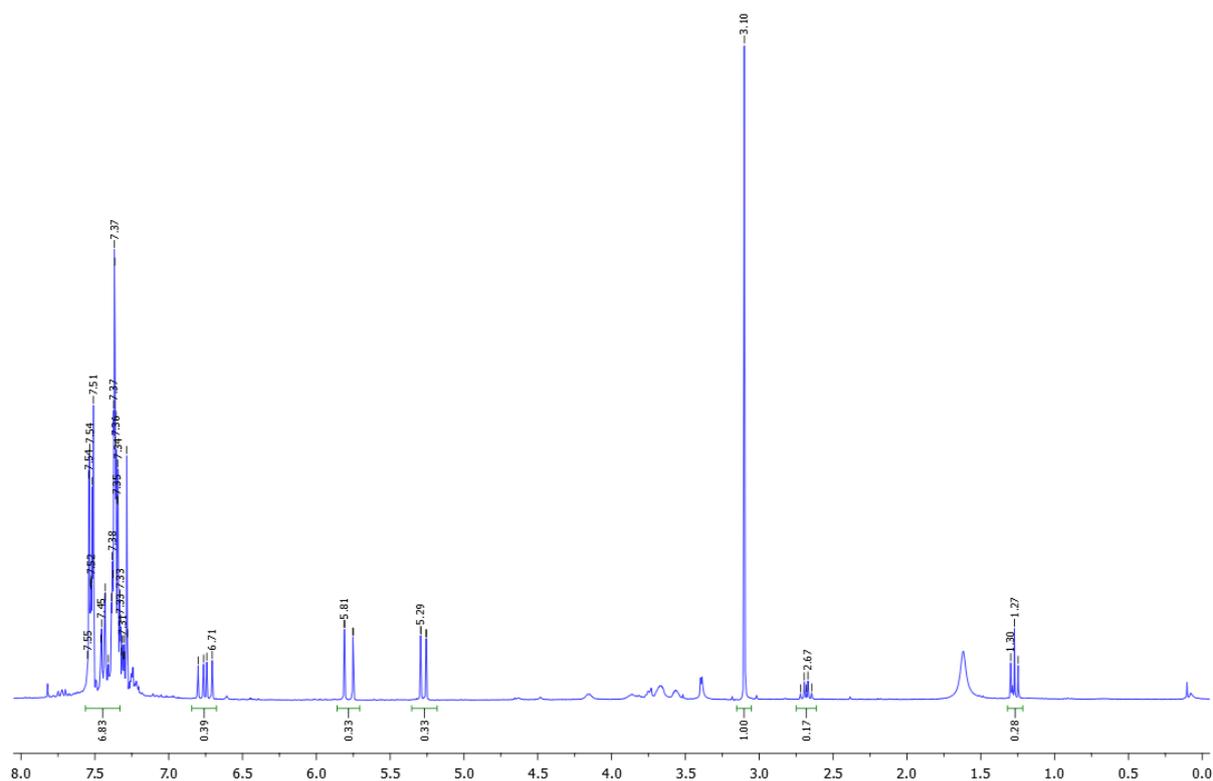


Figure 10 : Spectre RMN¹H pour l'hydrogénation selon l'entrée 1a du tableau II

Selon l'équation suivante :

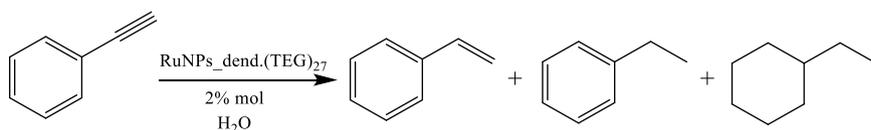
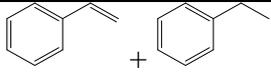
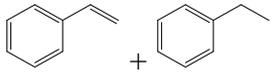
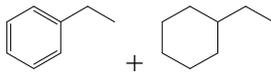
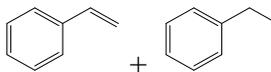
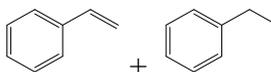
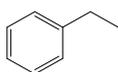
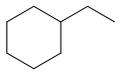


Tableau III : Influence de la pression initiale (P_i°)- pression finale (P_f°) et de la température sur hydrogénation du Phénylacétylène en présence de **RuNPs** [**dend.**(TEG)₂₇]

Entrée	P_f° P_i° (bar)	T (°C)	Temps de réaction (h)	Conversion [%]	Produits selectivités [%]
1 ^a	2.6	25	24 h	29%	 79% + 21%
2 ^b	7.2	50	1.5 h	81%	 76% + 24%
3 ^b	7.2	50	24 h	100%	 18% + 82%
4 ^c	13.3	0	24 h	64%	 70% + 30%
5 ^c	14.5	25	1.5 h	89%	 67% + 33%
6 ^c	15.8	50	1.5 h	100%	 100%
7 ^c	15.8	50	24 h	100%	 100%

Conditions de réactions : catalyse (20 μ mol), **dend.** (TEG)₂₇ (16 mg ; 20 μ mol du groupe triazole), du substrat (1 mmol), tau d'agitation (1000 rpm), 12 ml d'eau, (p) Conversions et selectivités déterminés par RMN¹H, (a) de NaBH₄(16 mg ; 0.4 mmol), (b) NaBH₄(40 mg ; 1 mmol), (c) NaBH₄(88 mg ; 2.2 mmol).

Dans le cas de la condition 3b dans le tableau III, la réaction d'hydrogénation du phénylacétylène réalisée à 50°C pendant 24 h à partir d'une pression initiale ($P_i^\circ=7.2$ bar), aboutit à une conversion de 100% avec une sélectivité de 18% pour le phényléthane et 82% pour le cyclohexyléthane. Ce résultat qui ne change pas quel que soit le temps de réaction avait été prédit par le diagramme de pression de la figure 7 qui indique bien que cette réaction est limitée.

Pour s'affranchir de cette limite, une autre investigation a été menée avec cette fois-ci en entrée une pression initiale de ($P_i^\circ=15.8$ bar) selon la condition a du diagramme des pressions qui annonce même une pression final ($P_f^\circ=6.8$ bar) après hydrogénation des 5 insaturations π du phénylacétylène.

Après 1.5 h de réaction, l'on atteint 100% de conversion avec 100% de phényléthane (6c). Cela montre bien que l'énergie d'activation du cycle aromatique est largement supérieure à

celles de la triple liaison et double liaison dans le cadre de la réaction d'hydrogénation de notre système.

C'est donc une pseudo-sélectivité puisque la réaction se poursuit. Après 12 h de réaction, le phényléthane produit se transforme à son tour en cyclohexyléthylène avec 100% de conversion et 100% de sélectivité (7c).

En exclusivité, l'hydrogénation du phénylacétylène donne comme intermédiaires réactionnels et produits, le phényléthène, le phényléthane et le cyclohexyléthane. Cela montre bien que la réaction commence avec la triple liaison, par la suite la double liaison et en fin la liaison simple selon une concomitance, les 3 insaturations p du cycle aromatique. C'est une confirmation de la délocalisation des doublets électroniques p au sein du cycle, d'où leur équivalence (voir spectre RMN¹H figure 11).

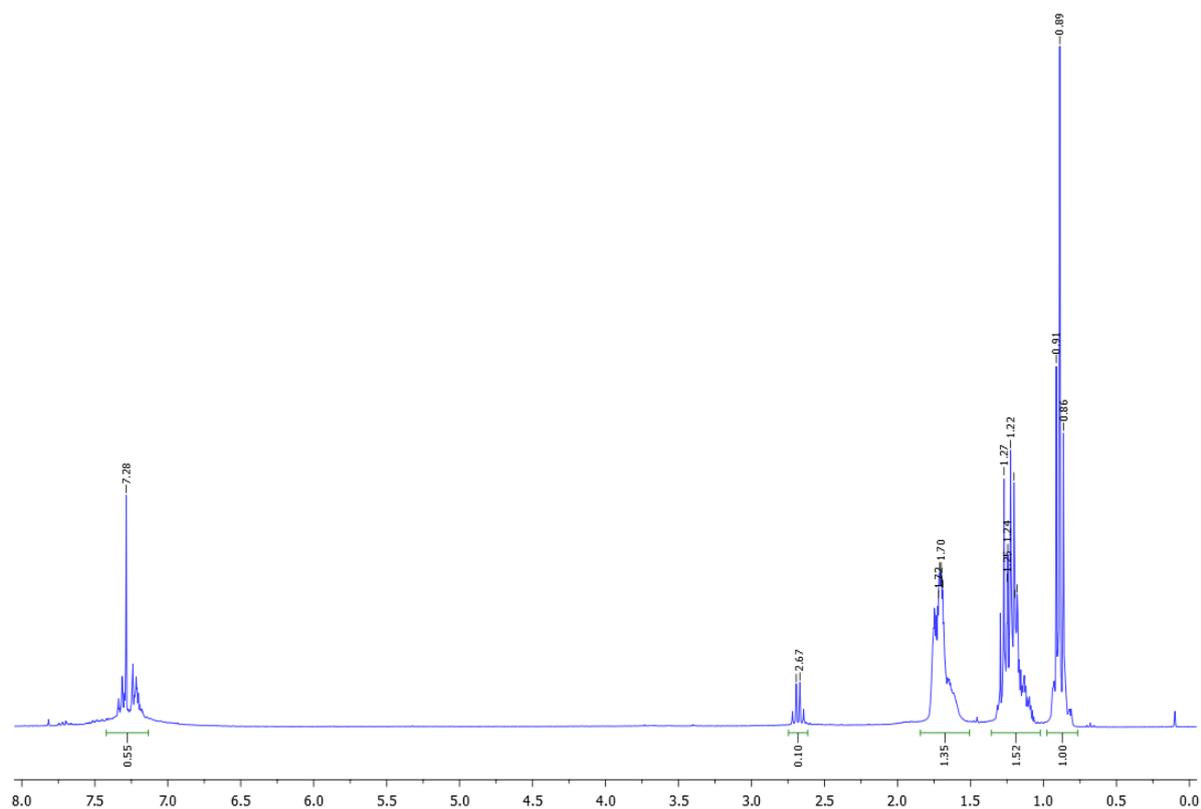


Figure 11 : Spectre RMN¹H de l'hydrogénation du phénylacétylène

Conditions de réaction : catalyse (20 μ mol), **dend. (TEG)₂₇** (16 mg ; 20 μ mol du groupe triazole), substrat (1 mmol), taux d'agitation (1000 ppm), 12 ml d'eau, Température T=50°C, (b) NaBH₄(40 mg ; 1 mmol), temps de réaction t=24 h.

III.3. Produits et intermédiaires réactionnels de l'hydrogénation

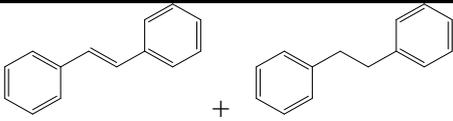
du diphénylacétylène

❖ La catalyse aux nanoparticules RuNPs_dend. (TEG)₂₇

L'hydrogénation du diphénylacétylène catalysée par les nanoparticules RuNPs, dépend fortement de la pression de l'hydrogène dans le milieu réactionnel. L'hydrogénation (addition cis) est assurée exclusivement par les molécules H₂. Les abondances des produits dans le mélange réactionnel ont été évaluées grâce à l'équation (2). Après 10min de réaction à 25°C (Entrée 2b), la conversion du phénylacétylène est assurée avec un taux de 10%, malgré une pression initiale d'entrée ($P_i^\circ=13.2$ bar).

Dans le mélange réactionnel après 10 min de réaction dans l'eau, l'abondance en phényléthylène est de 40% et celle du phénylthane est évaluée à 60%. Pour améliorer la conversion, l'hydrogénation (Entrée 4b) a été réalisée toujours dans l'eau à 50°C avec une pression initiale ($P_i^\circ=13.2$ bar). Après 3h de réaction, l'on aboutit à 100% de conversion avec en sélectivité 25% de phényléthène et 75% de phénylthane. Lorsque la réaction est réalisée dans les mêmes conditions avec un temps de 24h (Entrée 6b), la conversion est conservée, mais la composition change avec l'apparition de nouveaux produits, le 1-cyclohexyl-2-phenyléthane avec 28% et le 1,2-dicyclohexyléthane à 72%. Cette réaction est limitée comme le prédisait le diagramme des pressions où la réaction n'est plus possible à des pressions de réaction ($P^\circ < 1$ bar). Les coordonnées du point B8 sur le diagramme, mettent bien en évidence cette limite. Pour avoir une hydrogénation totale, la réaction a été réalisée à 50°C (Entrée 7b) avec une pression initiale ($P_i^\circ=15.8$) (cf. figure 7). Selon les prédictions du diagramme des pressions comme le témoigne les coordonnées du point A8, la fin de la réaction serait sanctionnée par une pression finale ($P_f^\circ=1.4$ bar). Effectivement, après 24h de réaction, l'hydrogénation du diphénylacétylène aboutit sélectivement au 1,2-dicyclohexyléthane avec une conversion de 100%.

Tableau IV : Influence de la pression de l'hydrogène produite in-situ à partir de NaBH₄ et de la température sur l'hydrogénation du Diphénylacétylène en présence de RuNPs_[dend.(TEG)₂₇]

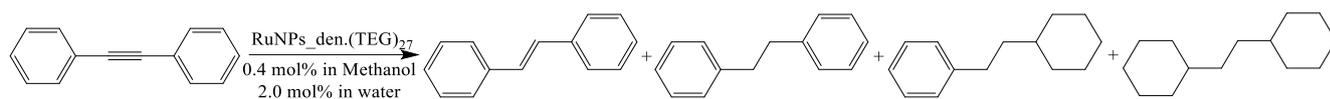
Entrée	Temps	Conversion[%]	Produit selectivité [%]
1 ^a	10 min	4%	 62% + 38%

2 ^b	10 min	10%	 40% + 60%
3 ^a	3 h	30%	 63% + 37%
4 ^b	3 h	100%	 25% + 75%
5 ^a	24 h	100%	 30% + 44% + 26%
6 ^b	24 h	100%	 28% + 72%
7 ^b	24 h	100%	 100 %

Conditions de réactions : catalyse (2×10^{-2} mmol), **dend. (TEG)₂₇** (16 mg; 2×10^{-2} mmol du groupe triazole), substrat (1 mmol), pression de dihydrogène (H₂) (>13 bar, produit in-situ à partir NaBH₄(79 mg, 2 mmol)), température (50 °C), (1000 rpm), 12 ml d'eau, temps de réaction (2 h). b Conversions et sélectivités déterminés par RMN¹H

En prenant de l'eau comme solvant, la réactivité des nanoparticules RuNPs en suspension, augmente considérablement.

La pression d'hydrogène étant moins disponible dans ce nouveau système (Entrée 1a et 3a), la conversion du phénylacétylène reste faible pour les réactions réalisées à 25°C et 50°C avec pour valeurs respectives 4 et 30%. Lorsque la réaction est réalisée à 50°C pendant 24h (Entrée 5a), le diphenylacétylène est transformé avec une conversion de 100%, en 1,2-diphenyléthane, 1,2-cyclohexylphenyléthane et 1,2-dicyclohexyléthane avec comme sélectivité respectivement 30%, 44% et 26%. Comme le montre les intermédiaires réactionnels, le mécanisme prévoit en premier une réduction de la triple liaison en double liaison, qui à son tour se réduit en liaison simple. Par la suite les 3 insaturations du cycle aromatique se réduisent concomitamment. Selon l'équation suivante :



III.1.4. Hydrogénation des alcènes, alcynes et arènes avec une suspension

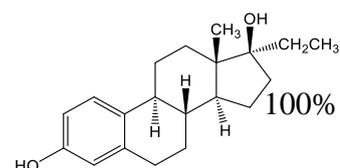
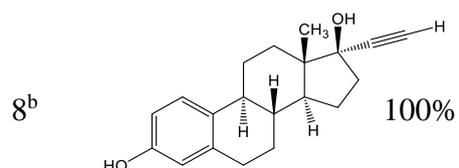
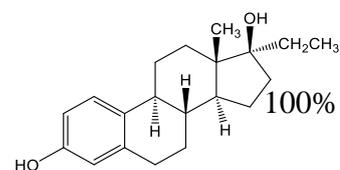
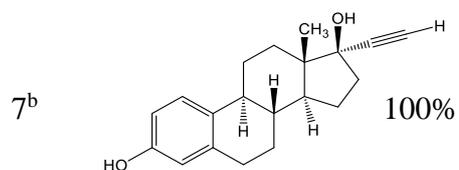
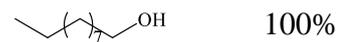
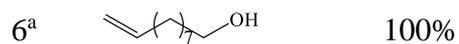
De nanoparticules RuNPs dans l'eau

Les investigations qui ont été menées plus haut, montrent une sélectivité des nanoparticules RuNPs_dend. (TEG)₂₇ pour l'hydrogénation de tout alcène et arène en alcanes et cycloalcanes. Pour prévenir tout risque de limite de pression produite in-situ à partir du NaBH₄ pendant l'hydrogénation, en référence au diagramme des pressions, le système a été fixé à une pression initiale (P_i[°]=15.8 bar). A cette pression produite in-situ à partir du NaBH₄, l'hydrogénation a été menée aisément allant jusqu'à une pression finale (P_f[°]=8.6 bar) pour le styrène qui compte le plus d'insaturations_π.

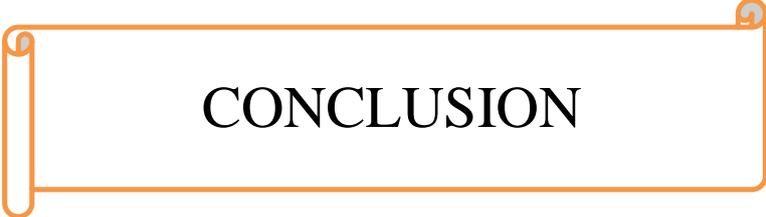
Avec une température de réaction à 50°C, l'hydrogénation a été expédiée en 3h pour le styrène (Entrée 1a) et en 2h pour les autres alcènes (Entrée 2a, 3a, 4a, 5a et 6a). Dans tous les cas, les substrats ont été transformés avec une conversion de 100% assortie d'une sélectivité de 100% pour les alcanes et cyclanes. Les fonctions alcool, halogénure et éther, n'ont pas perdues de leur intégrité pendant l'hydrogénation.

Tableau V : Hydrogénation des alcènes, arènes utilisés pour la pression produite in-situ à partir de NaBH₄ en présence de RuNPs_ [dend. (TEG)₂₇]

Entrée	Substrat	Conversion n [%] ^b	Produit sélectivités [%] ^b
1 ^a		100%	100%
2 ^a		100%	100%
3 ^a		100%	100%
4 ^a		100%	100%
5 ^a		100%	100%



Conditions de réaction : Substrat (1 mmol), vitesse d'agitation (1000 tr/min). (k) Les conversions et les sélectivités ont été 277 déterminées par RMN ¹H. Température T=50°C, NaBH₄(88 mg ; 2,2 mmol). (a) dend. (TEG)₂₇(16 mg ; 20 μmol du groupe triazole), 278 Ru(Cl)₃×3. H₂O (20 μmol), temps de réaction t=2 h. (b) dend. (TEG)₂₇(3,5 mg ; 4,4 μmol du groupe triazole), Ni(Cl)₂×6.H₂O (4,4 μmol), 8 ml de méthanol, temps de réaction t=1 h. (c) dend. (TEG)₂₇(16 mg ; 20 μmol du groupe triazole), Ni(Cl)₂×6. H₂O (20 μmol), 12 ml 280 d'eau, temps de réaction t=3 h



CONCLUSION

Le travail réalisé dans ce mémoire s'inscrit dans le cadre général de la chimie organométallique. Il a eu pour objectif général d'étudier la quantité d'hydrogène produit in-situ à partir de NaBH_4 , en synergie avec les nanoparticules de RuNPs. Cette étude nous a permis d'obtenir les résultats suivants :

-les produits et intermédiaires de réaction obtenus ont une conversion de 100% pour le phénylacétylène à une température de 50°C et pour Diphenylacétylène nous avons obtenu à une pression de 13,2 bar une conversion de 25% de phényléthylène et 75% de phényléthane. Mais pour une pression ($P^\circ < 1$ bar) nous avons 28% de conversion pour le 1-cyclohexyl-1,2-phenyléthane de 72% de 1,2-dicyclohexyléthane. Ainsi à partir de ces résultats nous avons pu réaliser les diagrammes des pression-insaturations à différentes températures qui nous ont permis de montrer qu'à une pression ($P^\circ < 1$ bar) la réaction d'hydrogénation n'est pas possible.² L'investigation menée dans les réactions d'hydrogénations avec les catalyseurs RuNPs_dend. (TEG), a montré une sorte de complémentarité entre les nanoparticules RuNPs_dend. (TEG)₂₇ grâce à leurs activités face aux insaturations π des noyaux aromatiques, constituent les catalyseurs idéaux pour l'hydrogénation sélective des doubles liaisons et triples liaisons des substrats contenant des groupements aromatiques. En revanche, l'hydrogénation avec RuNPs_dend. (TEG)₂₇, requiert une pression de H_2 . Plus la pression est forte, meilleur est la réaction de réduction dans l'eau. Pour une bonne maîtrise de la pression produite in-situ à partir de NaBH_4 , des diagrammes de pressions ont été construits aux températures 0°C , 20°C , 25°C , 40°C , 50°C , 60°C , 80°C et 100°C . Une fois les conditions de réaction optimisées avec le diagramme des pressions, le catalyseur au ruthénium (0) est arrivé à réduire outre les doubles liaisons et triples liaisons, les noyaux aromatiques en alcane et en cyclane. Les réactions réalisées dans l'eau, ont donné un résultat très satisfaisant avec les catalyseurs au Ruthénium (0) dans le cadre de la chimie verte.

En guise de perspective, il serait intéressant de poursuivre ce travail en essayant d'étudier le diagramme de pression-insaturation de l'hydrogène produit à partir de NaBH_4 en synergie avec les autres nanoparticules comme le platine (Pt), le palladium (Pd), le cobalt (Co)



REFERENCES BIBLIOGRPHIQUES

-
- Anastas P. T. & Kirchhoff M.M. (2002). Origins, current status and future challenges of green
Accounts of chemical research 35:686-694.
- Astruc D., Boisselier.E.C. & Ornelas.C.(2010). Dendrimers designed for functions from
physical and supramolecular properties to applications in sensing, Catalysis, molecular
electronics, photonics and nanomedicine *Chemical review* 110 :1857-1959.
- Diallo A.K., Boisselier E., Liang L., Ruiz J. & Astruc D. (2010). Catalyse Moléculaire induite
par le dendrimère dans l'eau : L'exemple de la métathèse des oléfines. *European
Chemistry Journal*,11832-11835.
- Astruc D. (2007). palladium nanoparticles as efficient green homogeneous and heterogeneous
carbon-carbon coupling precatalysts. *Inorganics. Chemistry.* 46 :1884 –1894.
- Bavykin D.V., Friedrich J.M. & Walsh F.C F.C. (2006). Protonated Titanates and TiO₂
Nanostructured Materials: Synthesis, property and applications. *Advanced materials.*
18:2807–2824.
- Burks H.E., Liu S. & Morken J.P. (2007). development mechanism, and scope of the
palladium catalyzed enantioselective allene diboraton. *Journal of the American
Chemical.*129,8766.
- Campaña A.G., Estévez R., Fuentes N., Robles R., Cuerva.J.M., Buñuel.E., Cárdenas D.&
Oltra J.E. (2007). unprecedented hydrogen transfers from water to alkenes and alkynes
mediated by Ti and late transition metals. *Organics.Letters.*9:2195p.
- Campbell J.M., Campbell C.T. (1991). The Dissociative Adsorption of H₂ and D₂ on Cu
(110): Activation Barriers and Dynamics. *Surface Science*, 259 (1 -2) 1-17.
- Carruthers W. & Coldham I. (2004). Modern Methods of Organic Synthesis. *Cambridge
University Press: Cambridge, Royaume-Uni*:405-414.
- Chandler B.D. & Gilbertson J.D. (2006). Dendrimers encapsulated bimetallic nanoparticles
synthesis characterization and applications to homogeneous and heterogeneous
catalysis. *Dendrimers Catalysis Organometallic. Chemistry*, 20:97-120.
- Chen S., Takata T. & Domen K. (2017). Particulate Photocatalysts for Overall Water
Splitting. *Nature Review Materials.*2 :17050-17058.

-
- Chen X.B., Liu L., Yu P.Y. & Mao S.S. (2011). Augmenter l'absorption solaire pour la photocatalyse avec des nanocristaux de dioxyde de titane noir hydrogéné. *Science*, 331 :746-750.
- Crooks R.M., Zhao M., Sun L., Chechik V. & Yeung K. (2001). Dendrimer encapsulated metal nanoparticles synthesis, characterization and applications to catalysis *Accounts of chemical.*, 34 :181-190
- Djeda R., Maillhot G. & Prevot V. (2020). Porous Layered Double Hydroxide/TiO₂ Photocatalysts for the Photocatalytic Degradation of Orange II; *Chem Engineering* 4 39p
- Dong W. & Hafner J. (1997).H₂ Dissociative Adsorption on Pd (111). *Review of chemical physics Condenses. Matter Materials. Phys.* 56:15396.
- Dupont J., Fonseca G.S., Umpierre A.P. & Fichner P.F.P. (2002). Transition-metal nanoparticles in imidazolium ionic liquids recyclable catalysts for biphasic hydrogenation reactions. *Journal American Chemical* 124 :4228-4339.
- Gawande M.B., Branco P.S. & Varma R.S. (2013). Nano-magnétite (Fe₃O₄) comme Support pour des catalyseurs recyclables dans le développement de méthodologies durables. *Revue Chimie.*42 :3371-3393.
- Gawande M.B., Luque R. & Zboril R. (2014). The Rise of Magnetically Recyclable Nanocatalysts. *Chemistry Catalysis Chemical* 6:3312-3313.
- Ge M.Z., Cao C.Y., Huang J.Y., Li S.H., Chen Z., Zhang K.Q., Al-Deyab S.S. & Lai Y.K. (2016). A Review of One-Dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications. *Journal Materials Chemical*, 4:6772–6801.
- Johnson B.F.G. (1999). from clusters to nanoparticles and catalysis *Coordination Chemistry review* 190:1269-1285.
- Kang N., Djeda R., Wang Q., Fangyu F., Ruiz J., Pozzo J.L. & Astruc D. (2019). Efficient "Click"-Dendrimer-Supported Synergistic Bimetallic Nanocatalysis for Hydrogen Evolution by Sodium Borohydride Hydrolysis; *Chemistry Catalysts Chemical* 11:2341 - 2349

- Lee S.H., Park Y.J. & Yoon C.M. (2000). hydrogenation of alkenes or using decaborane in methanol. *Tetrahedron Letters Chemistry* 41 :887p.
- Liu M., Kono K. & Fréchet J.M.J. (1999). Water soluble dendrimer -poly (ethylene glycol) starlike conjugates as potential drug carriers *Polymer Science Part A* :37 :3492-3503
- Liu M., Kono K. & Fréchet J.M.J. (2000). Structure-property relationships in dendritic encapsulation. *Journal. Liberation controly* 65 :121 -131
- Liu G., Yang H.G., Pan J., Yang Y.Q., Lu G.Q. & Cheng H.M. (2014). Cristaux de dioxyde De titane à facettes taillées. *Chimie. Review*, 114 :9559-9612.
- Lu F., Ruiz J. & Astruc D. (2005). Nanopartikel als regenerierbare katalysatoren an der nahtstelle zwischen homogener and heterogener katalyse *Angewandte Chemie, Wiley Online Library*,117 :8062-8083
- Mandal S., Selvakannan P.R., Roy D., Chaudhari R.V. & Sastry M. (2002). A new method for the synthesis of hydrophobized catalytically active pt. nanoparticles *Chemical.Commun.* :3002 - 3003
- Mondal J., Nguyen K.T., Jana A., Kurniawan K., Borah P., Zhao Y. & Bhaumik A. (2014). Efficient alkene hydrogenation over a magnetically recoverable and recyclable Fe₃O₄@GO nanocatalysts using hydrazine hydrate as the hydrogen source. *Chimie Commune*,50 :12095–12097.
- Nasir B.R.B., Verma S., Rajender S., Varma M. & Nadagouda N. (2016). Magnetic Fe@gC₃N₄ A Photoactive Catalyst for the Hydrogenation of Alkenes and Alkynes *ACS Sustainable Chemical England* 4:1661 -1664
- Ohde H., Wai C.M., Kim J. & Ohde M. (2002). Hydrogenation of olefins in supercritical CO₂ catalyzed by palladium nanoparticles in a water in CO₂ Microemulsion *American. Chemical. Society*. 124: 4540-4541
- Qamar S., Lei F.C., Liang L., Gao S., Liu K.T., Sun Y.F., Ni W.X. & Xie Y. (2016). Flakes Optimizing Solar Light Driven CO₂ Reduction Ultrathin TiO₂. *Nano Energy* 26:692-698.

- Raducan M., Alam R. & Szabó K.J. (2012). palladium-catalyzed synthesis and isolation of functionalized allylboronics acids, selective directs allylboration of ketones *Angew. Chemie International* 51:13050.
- Roucoux A., Schulz J. & Patin H. (2002). Reduced transition metals colloids a novel family of reusable ccatalysts *Chemical Reviews* ,102:3757-3778.
- Roucoux A., Schulz J. & Patin H. (2003). Arene hydrogenation with a stabilized aqueous rhodium suspension a major effect of the surfactant counter-anion *Advanced. Synthesis Catalysts* :222-229.
- Roucoux A., Nowicki A. & Philippot K. (2008). Nanoparticles in Catalysis; *Wiley-VCH: Weinheim* :349-388.
- Roucoux A. & Philippot K. (2007). Handbook of Homogeneous Hydrogenation; *Wiley-VCH: Weinheim*,1:217-256.
- Schlapbach L. & zülter. (2001). Matériaux de stockage de l'hydrogène pour les applications *Tetrahedron Letters Chemical Elsevier* 57 :3069-3073
- Scott R.W.J., Wilson O.M. & Crooks R.M.J. (2005). synthesis characterization and applications of dendrimer encapsulated nanoparticles *The Journal of Physical* 109:692-704
- Sheldon R.A.E. (2008). Factorise la chimie verte et la catalyse : une odyssée *Chimie. Commun* :3352-3365.
- Sheppard N. & Cruz C. (1998). Spectres vibratoires des hydrocarbures adsorbés sur les métaux : Partie I. Principes introductifs, l'éthylène et les alcènes acycliques supérieurs. *Advanced. Cataysis*. 42:181p
- Sheppard N. & Cruz C. (2001). The Reliability of Vibrational Spectroscopy as a Means of Identification of the Structures of Chemisorbed Species on Metal Surfaces: The Cases of CO, NO and C2 Hydrocarbon Surface Species. *Catal. Aujourd'hui* 3 :70p.
- Shylesh S., Schünemann V. & Thiel W.R. (2010). Magnetically Separable Nanocatalysts. *In: Ponts entre la catalyse homogène et hétérogène. Angew (Eds). Chimie* 49 :3428– 3459
- Smith M.B. & March J. (2001). Addition to carbon-hetero multiples Bonds *Advanced Organic Chemistry*, Wiley (New York) 1002-1007.

- Smith M.B. (2002). compendium of organic synthetic methods *In Organic Synthesis* McGraw-Hill (Eds) (New York):369-382.
- Tomalia D. A. (1985). Histories of the dendrimer supramolecular. *Polymer Journal*, 17 (1) :117p.
- Tonbul Y., Akbayrak S. & Özkar S. (2019). Magnetically separable rhodium nanoparces as catalysts for releasing hydrogen from the hydrolysis of ammonia borane. *Journal of Colloid and Interface Science* :581-587
- Toshima N. & Yonezawa T. (1998). Bimetallic nanoparticles novel materials for chemical and physical applications. *Journal of Chemistry*, 22 :1179-1201
- Tozzini V. & Pellegrini V. (2013). Prospects for hydrogen storage in graphene. *Chemistry Physical*, 15:80-90.
- Wang Q., Fu F., Escobar A., Moya S., Ruiz J. & Astruc D. (2018). Dendrimer stabilized nanocatalysts for efficient hydrogen release upon ammonia-borane hydrolysis. *Chemistry Catalysis Chemical*, 10: 2673-2680.
- Wang J. & Astruc D. (2015). The golden age of transfer hydrogenation. *Chemical. Reviews*, 115:6621p.
- Wang Q., Hisatomi T., Suzuk Y., Pan Z., Seo J., Katayama M., Minegishi T., Nishiyama H., Takata T., Seki K., Kudo A., Yamada T. & Domen K. (2017). Particules de photocatalyseur en feuilles basées sur une couche conductrice de carbone pour une séparation efficace de l'eau pure du système Z à la pression ambiante. *Journal American Chemical Society*:1675-1683.
- Wu C., Bai Y., Liu D.X., Wu F., Pang M.L. & Yi B.L. (2011). Production d'hydrogène favorisée par un catalyseur Ni-Co-B par hydrolyse d'une solution de NaB9 pour l'alimentation en hydrogène in situ de piles à combustible portables. *Catalysis*, 170 :33-39.
- Wu C., Zhang H.M.&Yi B.L. (2005). Recent advances in hydrogen generation with chemical methods. *Progress Chemical* ,17:423-429.
- Zhang G., Lan Z. & Wang X. (2016). Conjugated Polymers: Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angew Chemical International*,55:15712-1572

RESUME :

Les nanoparticules de Ruthénium (0) stabilisées par 9 unités du cycle triazole au sein du dendrimère dend. (TEG)₂₇, ont été synthétisées par imprégnation du dendrimère avec le RuCl₃·xH₂O, le complexe résultant a été réduit par le NaBH₄. Les nanoparticules RuNPs, produites ont aussitôt produit du H₂ en synergie avec l'eau, pour la réaction d'hydrogénation des alcynes et alcènes en présence des RuNPs. En vue d'une optimisation de celle-ci, des diagrammes de pression qui présentent la pression finale (P[°]f) du système en fonction du nombre d'insaturations ont été construits. Les diagrammes montrent bien que pour des pressions finales (P[°]f < 1 bar), rend impossible la réduction de l'insaturation suivante aux différents degrés 0°C, 25°C et 50°C. Les réactions d'hydrogénations des alcynes et alcènes, ont été réalisées avec succès en cyclohexyléthane en passant par le styrène et le phényléthane pour le phénylacétylène et en 1,2-dicyclohexyléthane pour diphenylacétylène en passant par le 1,2-diphényléthène, le 1,2-diphényléthane et le 1-cyclohexyl-2-phényléthane. Pour la réduction de ces alcynes, une sélectivité est obtenue pour les produits terminaux, pas pour les intermédiaires réactionnels avec une conversion de 100%.

MOTS CLES : Dendrimère ; Nanoparticules ; Catalyseurs ; Diagramme de Pression-Insaturation ; Hydrogénation ; diphenylacétylène

ABSTRACT:

Ruthenium (0) nanoparticles stabilized by 9 units of the triazole rings in the dendrimer dend- (TEG)₂₇, were synthesized by impregnation of the dendrimer with RuCl₃·xH₂O and the resulting complex was reduced by NaBH₄. These nanoparticles RuNPs freshly prepared, immediately produced H₂ in synergy with water that will be the basis of the hydrogenation reaction of alkynes and alkenes for the hydrogenation reaction, diagram of pressures that show the pressure of the system after reaction (P[°]_f) as a function of the number of p-unsaturations, have been constructed with water as solvent. The diagrams show that for final pressure after reaction (P[°]_f < 1 bar), it makes impossible the reduction of the following p-unsaturation at 0°C, 25°C or 50°C different temperatures. The hydrogenation reactions in water of alkynes and alkenes were successfully carried out to cyclohexylethane via styrene and phenylethane for phenylacetylene and in 1,2-dicyclohexylethane for diphenylacetylene via 1,2-diphenylethene, 1,2-diphenylethane and 1-cyclohexyl-2-phenylethane for the reduction of the alkynes, a selectivity was obtained for the final products, but not for the reaction intermediates, with a conversion of 100%. **Key words:** Dendrimer; Nanoparticles; Catalysts; Pressure-Unsaturation Diagram; Hydrogenation; Diphenylacetylene