



FICHE PRÉSENTATIVE DE LA THÈSE

- Nom et Prénom de l'auteur : MEKKAOUI Ayoub Abdelkader
- Intitulé du travail : « Synthèse de nouveaux nanocatalyseurs supportés par le phosphate naturel et applications dans des réactions de transfert d'hydrogène, déshydroaromatisation et fonctionnalisation allylique des oléfines naturelles »
- Encadrant : Prof. El Houssame Soufiane, PES
 - Laboratoire et institution : Laboratoire de Chimie, Modélisation et Sciences de l'environnement, Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane.
- Co-Encadrant : Prof. El Firdoussi Larbi, PES
 - Laboratoire et institution : Equipe de Chimie de Coordination et Catalyse, Faculté des Sciences Semlalia Marrakech, Université Cadi Ayyad.
- Période de réalisation du travail de thèse : Décembre 2015 - Décembre 2020
- Lieux de réalisation du travail :
 - Laboratoire de Chimie, Modélisation et Sciences de l'environnement, Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Université Sultan Moulay Slimane.
 - Equipe de Chimie de Coordination et Catalyse, Faculté des Sciences Semlalia Marrakech, Université Cadi Ayyad.
- Cadres de coopération réalisés durant cette thèse :
 - Janvier – Septembre 2020 : Stage pré-doctoral (Bourse MAECI – numéro de protocole : 1800 – 19/07/2019) intitulé “Preparation and characterization of metal nanoparticles supported catalyst for a sustainable electrocatalytically reduction of CO₂”,

Département des Sciences Appliquées et Technologie, Politecnico di Torino et “Center for Future Sustainable Technologies”, Istituto Italiano di Tecnologia (IIT), Italie.

- Mai – Juillet 2018 : Stage pré-doctoral intitulé “study of Limonaketone synthesis, catalytic chlorination and Barbier reactions”, au sein de l’équipe Natural Products and Applied Organic Synthesis (ApplOrgSynth), Département de Chimie Organique, Faculté des Sciences, Université de Grenade, Espagne.

➤ Ce travail a donné lieu aux publications et communications suivantes :

Publications:

➤ **A. A. Mekkaoui**, H. Ben El Ayouchia, H. Anane, R. Chahboun, L. El Firdoussi, and S. El Houssame, “**Viable route and DFT study for the synthesis of optically active limonaketone: a barely available natural feedstock in *Cedrus atlantica***”, Journal of Molecular Structure, Vol. 1235, 2021, 130221. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130221>

➤ **A. A. Mekkaoui**, M. Laayati, H. Orfi, L. El Firdoussi, and S. El Houssame, “**Catalytic allylic chlorination of natural terpenic olefins using supported and non-supported Lewis acid catalysts**”, Journal of Chemistry, vol. 2020, Article ID 2563634, 8 pages, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/2563634>

➤ **A. A. Mekkaoui**, A. Aberkouks, L. Fkhar, M. Ait Ali, L. El Firdoussi, and S. El Houssame, “**Novel palladium nanoparticles supported on mesoporous natural phosphate: Catalytic ability for the preparation of aromatic hydrocarbons from natural terpenes**”, Applied Organometallic Chemistry 2020, 34, e5917. <https://doi.org/10.1002/aoc.5917>

➤ A. Aberkouks, **A. A. Mekkaoui**, L. El Firdoussi, M. Ait Ali, and S. El Houssame, “**Selective Allylic Oxidation of Terpenic Olefins Using Co-Ag Supported on SiO₂ as a Novel, Efficient, and Recyclable Catalyst**”, Journal of Chemistry, vol. 2020, Article ID 241952, 11 pages, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/1241952>

➤ **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, A. Aberkouks, B. Boualy, A. Mehdi, M. Ait Ali, L. El Firdoussi, and S. El Houssame, “**Palladium nanoparticles supported on mesoporous natural phosphate: an efficient recyclable catalyst for nitroarenes reduction**”, Applied Organometallic Chemistry 2019, 33, e5117. <https://doi.org/10.1002/aoc.5117>

➤ A. Aberkouks, **A. A. Mekkaoui**, B. Boualy, S. El Houssame, M. Ait Ali, and L. El Firdoussi, “**Co-Ag supported ZnO: An efficient and recyclable heterogeneous catalyst for the oxidation of natural terpenes**”, Materials today: Proceedings 2019, 13, 453–457. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.001>

➤ A. Aberkouks, **A. A. Mekkaoui**, B. Boualy, S. El Houssame, M. Ait Ali, and L. El Firdoussi, “**Selective Oxidation of Styrene to Benzaldehyde by Co-Ag Codoped ZnO Catalyst and H₂O₂ as**

Oxidant", Advances in Materials Science and Engineering, vol. 2018, Article ID 2716435, 7 pages, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/2716435>

➤ S. El Houssame, **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, B. Boualy, N. Fdil, A. Karim, and L. El Firdoussi, "**Palladium(0)-catalyzed allylic substitution of optically active natural terpenic functionalized olefins**", Journal of materials and Environmental Sciences, 2017, 8 (S), pp. 4778-4784.

Communications :

- H. Orfi, **A. A. Mekkaoui**, and S. El Houssame, Communication Orale aux "**Premières Journées Scientifiques de Chimie**", intitulée : "**Valorization of Moroccan Natural Phosphate Via Preparation Of Ag-Co@NP Nanocatalysts For Catalytic Oxidation Of Natural Olefins**", organisées les 14-16 Janvier 2021 par les Chercheurs et Enseignants Chercheurs Lauréats du Maroc en Côte d'Ivoire en collaboration avec des Enseignants Chercheurs du Maroc, Abidjan, Côte d'Ivoire, (En ligne).
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication Orale à "**Phosphate Days 2018 - INTERNATIONAL CONFERENCE FOR RESEARCH ON PHOSPHATES AND DERIVATIVES**", intitulée : "**Valorisation of Moroccan natural phosphate via preparation of supported Palladium nanoparticles as catalyst for hydrogenation and dehydrogenation applications**", organisée les 12-13 Novembre 2018 par PHORESNET, Université Polytechnic Mohammed VI, Benguerir, Maroc.
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication Orale à la "**6^{ème} Journée Doctorale**", intitulée : "**Palladium Supported on Natural Phosphate Catalyst: Preparation, Characterization and Application in 4-Nitrophenol Reduction**", organisée le 5 Avril 2018 par le Centre d'Etude Doctorale Science et Technique, Université Hassan 1^{er}, Maroc.
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication Orale à "**Nano-TN 2018 : Nano-Materials: Theory and Experiments**", intitulée : "**Preparation of Pd@NP as novel, ecofriendly and recyclable catalyst using palladium nanoparticles: Application in hydrogenation and dehydrogenation reactions**", organisé les 25-28 Février 2018, Marrakech, Maroc.
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication par affiche au "**Trans Mediterranean Colloquium on Heterocyclic Chemistry (TRAMECH IX)**", intitulée : "**Palladium Nanoparticles supported natural phosphate: a high efficient and recyclable catalyst for dehydrogenation**", organisé les 22-25 Novembre 2017 par GMCH et IUPAC à Fès, Maroc.
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication par affiche au "**3rd International Symposium on Catalysis for Clean Energy and Sustainable Chemistry (CCESC 2016)**", intitulée : "**FeCl₃/NaOCl: A Safe reagent Allylic Chlorination of**

Terpenic olefins”, organisé les 7-9 septembre 2016 par l’association espagnole de l’hydrogène à Madrid, Espagne.

- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication Orale à la **“Journée scientifique sur les matériaux: application et devenir”**, intitulée : **“NaClO : a safe and efficient reagent for the oxidation of styrene in the presence of Co-Ag/SiO₂ catalyst”**, organisée le 2 Juin 2016 par le laboratoire de science des matériaux, environnement et modélisation à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Maroc.
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication par affiche à la **“Journée scientifique sur les matériaux: application et devenir”**, intitulée : **“Pd/NP : a highly active catalyst for 4-Nitophenol reduction”**, organisée le 2 Juin 2016 par le laboratoire de science des matériaux, environnement et modélisation à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga, Maroc.
- **A. A. Mekkaoui**, S. Jennane, S. El Houssame, B. Boualy, and L. El Firdoussi, Communication Orale à la **“8^{ème} Rencontre Nationale des Jeunes Chercheurs en Physique (RNJCP8-2015)”**, intitulée : **“ Co-Ag/SiO₂ catalysts prepared by impregnation method and its application in oxidation of styrene”**, organisée les 21-22 Décembre 2015 par le département de physique à la Faculté des Sciences Ben M’Sik, Université Hassan II, Casablanca, Maroc.

Résumé

La catalyse est un domaine très connu sur le plan industriel ainsi que sur le plan de recherche scientifique dans l'intérêt de diminuer le temps de réaction, améliorer la sélectivité ou la spécificité d'un catalyseur à l'autre. Elle est aussi un outil essentiel sur le plan économique et développement durable par ce qu'elle représente l'un des 12 principaux fondements de la chimie verte. Cette forte présence peut être traduite par plusieurs principes à la fois. Parmi les types des procédés catalytiques on trouve la catalyse hétérogène avec ces deux grandes classes de catalyseurs : massiques et supportés. Les catalyseurs supportés présentent un potentiel très élevé dû à leur versatilité, leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie.

Le présent travail a pour fil conducteur la synthèse de nouveaux nanocatalyseurs supportés sur le phosphate naturel mésoporeux et l'étude de leurs activités catalytiques vis-à-vis des réactions de transfert d'hydrogène, de déshydroaromatisation et de fonctionnalisation allylique des oléfines terpéniques, afin d'accéder à des produits naturels à haute valeur ajoutée.

La première partie traite les résultats de la synthèse et la caractérisation des nanoparticules de palladium et leur déposition sur le phosphate naturel mésoporeux.

La deuxième partie de ce mémoire est consacrée aux applications catalytiques des nanocatalyseurs préparés dans des réactions de transfert d'hydrogène et de déshydroaromatisation.

La troisième partie de notre travail présente les résultats de l'étude de la réaction de chloration allylique des oléfines terpéniques en présence de catalyseur hétérogène. Différents acides de Lewis supportés sur le phosphate naturel ou la silice ainsi qu'un nanocatalyseur magnétique à base de fer ont été entrepris.

Abstract

Catalysis is a very important field both industrially and in scientific research with the interest of reducing the reaction time, improving the selectivity or the specificity of catalysts. It is also an essential tool in terms of economics and sustainable development since it represents one of the 12 principles of green chemistry. Heterogeneous catalysis as a type of catalytic processes is divided into two major classes of catalysts: bulk and supported. The supported catalysts play a crucial role according to their versatility, their high surface area, their controllable porosity, and their well-defined structure.

The present work aims are directed toward the synthesis of new nanocatalysts supported on mesoporous natural phosphate and the study of their catalytic activities in hydrogen transfer reactions, dehydroaromatization and allylic functionalization of terpenic olefins to access to high added value natural products.

The first part of this thesis is devoted to the results of the synthesis and characterization of palladium nanoparticles and their deposition on mesoporous natural phosphate.

The second part presents the catalytic applications results of the prepared nanocatalysts in hydrogen transfer and dehydroaromatization reactions.

The third part of this work focused on the study of the allylic chlorination reaction of terpenic olefins in the presence of an heterogeneous catalyst. Different Lewis acids supported on natural phosphate or silica as well as an iron-based magnetic nanocatalyst were studied.

ملخص

يعد الحفز مجالاً مهماً للغاية سواء على المستوى الصناعي أو في البحث الأكاديمي بسبب الاهتمام بتقليل وقت التفاعل ، وتحسين انتقائية أو خصوصية المحفزات. إنها أيضاً أداة أساسية من حيث الاقتصاد والتنمية المستدامة لأنها تمثل أحد المبادئ الاثني عشر للكيمياء الخضراء. ينقسم الحفز الغير المتجانس كنوع من العمليات التحفيزية إلى فئتين رئيسيتين من المحفزات: المتكثلة والمدعومة. تلعب المحفزات المدعومة دوراً مهماً وفقاً لتعدد استخداماتها ، ومساحة سطحها المرتفعة ، ومساميتها التي يمكن التحكم فيها ، وتركيباتها المحددة جيداً .

تهدف هذه الأطروحة إلى تحضير محفزات نانوية جديدة مدعومة بفوسفات طبيعي مسامي ودراسة أنشطتها التحفيزية في تفاعلات نقل الهيدروجين ، وإزالة الهيدروجين ، والتوظيف الأليلي للأوليفينات التيربينية ، من أجل الحصول على منتجات طبيعية ذات قيمة مضافة عالية.

الجزء الأول من هذه الأطروحة مخصص لنتائج تحضير وتوصيف جسيمات البلاديوم النانوية وترسبها على فوسفات طبيعي.

الجزء الثاني يعرض نتائج التطبيقات التحفيزية للمحفزات النانوية المحضرة في تفاعلات نقل الهيدروجين ونزع الهيدروجين.

يركز الجزء الثالث من هذا العمل على دراسة تحضير الكلورات الأليلية لأوليفينات التربين بتحفيز غير متجانس. خلال هذا الجزء تمت دراسة محفزات أحماض لويس المختلفة المدعمة بفوسفات طبيعي أو السيليكا بالإضافة إلى محفز نانوي مغناطيسي قائم على الحديد.

Dédicace

En témoignage d'affection et de respect je dédie ce travail :

A la Mémoire de mon cher grand frère

...

A mes chers parents,

Pour votre amour, votre affection, vos prières et vos conseils, que ce travail soit le fruit de toutes vos peines et vos sacrifices. Acceptez ce travail comme témoignage de l'estime, le respect et le grand amour que nous éprouvons pour vous.

A ma chère sœur,

Symboles de fraternité, de soutien et d'encouragement. En témoignage de mon profond respect et affection.

A toute ma famille,

Avec toutes mes affections, et mes souhaits de bonheur et de réussite.

A tous mes ami(e)s,

*Pour votre soutien, votre encouragement et votre amitié sincères je vous dis
MERCI*

A tous mes professeurs de la FPK et la FSSM,

A tous les membres des laboratoires CMSE et LCCC,

Et à toute personne ayant consacré un jour, un moment de sa vie pour m'aider, me conseiller, m'encourager ou simplement me sourire...

Je dédie ce travail.

Sommaire

Avant-propos-----	15
Liste des abréviations-----	17
Introduction générale-----	18

Partie I : Préparation et caractérisations des nanoparticules de palladium et leur déposition sur le phosphate naturel

Chapitre I : Phosphate et Catalyse

I. Introduction à la catalyse -----	22
1. Procédés catalytiques -----	23
a. Types des procédés catalytiques -----	23
b. Choix du procédé catalytique -----	23
2. Processus catalytique-----	24
3. Domaines d'applications-----	25
II. Catalyse hétérogène -----	25
1. Catalyseurs hétérogènes-----	26
2. Processus catalytique en catalyse hétérogène-----	26
a. Adsorption -----	27
b. Chimisorption -----	27
III. Catalyseurs supportés -----	28
1. Supports catalytiques-----	28
2. Méthodes de préparation -----	29
a. Imprégnation simple -----	30
b. Imprégnation par combustion de surface-----	31
c. Déposition – Précipitation -----	31
d. Méthode Sol Gel-----	32
e. Echange d'ions-----	32
f. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)-----	33
g. Séchage-----	33
h. Calcination et activation-----	33
i. Autres méthodes-----	33
3. Méthodes de Caractérisations -----	34
IV. Introduction à l'industrie des phosphates-----	34
1. Types de roches de phosphate -----	37

2.	Caractéristiques minéralogiques, chimiques et texturales des minéraux phosphatés -----	38
3.	Fluorapatite -----	41
4.	Synthèse des apatites -----	42
5.	Techniques d'identification des minéraux phosphatés -----	43
6.	Principaux paramètres de la caractérisation du phosphate-----	43
V.	Phosphate et catalyse-----	44
1.	Apatites : matériaux respectueux de l'environnement -----	44
2.	Structure-réactivité de phosphate liées aux performances catalytiques -----	45
3.	Propriétés de surface des apatites -----	47
a.	Capacités d'adsorption des apatites -----	47
b.	Propriétés acido-basiques des apatites-----	48
4.	Stabilité thermique-----	49
5.	Apatites modifiées -----	51
a.	Apatites substituées-----	51
b.	Apatites comme supports de substances catalytiques actives -----	52
c.	Apatites comme macro-ligands pour des composés organométalliques -----	54
6.	Applications catalytiques des apatites modifiées-----	54
7.	Caractérisations des apatites modifiées -----	56
a.	Caractérisation des catalyseurs et des supports à base d'apatite naturel -----	56
b.	Caractérisation des catalyseurs et des supports à base d'apatite synthétique-----	59
VI.	Catalyseur de palladium supporté sur apatite-----	61
1.	Chimie de palladium et application en catalyse hétérogène -----	61
1.1.	Palladium en chimie organique-----	61
1.2.	Palladium dans les nanotechnologies vertes-----	62
2.	Méthodes de préparation et caractérisation de Palladium supporté sur des apatites-----	64
2.1.	Palladium supporté sur les apatites synthétiques -----	64
2.2.	Palladium supporté sur une apatite naturelle -----	65
a.	Méthode chimique -----	66
b.	Méthode physique-----	68
VII.	Conclusion-----	69
 Chapitre II : Préparation et Caractérisation des Pd@NP : Résultats et Discussions		
I.	Introduction -----	71
II.	Nanoparticules de palladium -----	71
1.	Préparation de nanoparticules de Pd-----	71

2.	Caractérisation de nanoparticules de Pd -----	72
2.1.	Etude par diffraction des rayons X (DRX) du CMCNa-Pd -----	72
2.2.	Etude de la solution colloïdale par microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champ -----	72
III.	Préparation des catalyseurs Pd@NP (1 ; 5 et 10%) -----	74
1.	Tamissage et broyage du phosphate naturel -----	74
2.	Déposition de la solution colloïdale de Pd(0) sur le phosphate mésoporeux-----	74
IV.	Caractérisation du PN mésoporeux et du Pd@NP-----	75
1.	Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)-----	75
2.	Etude par diffraction des rayons X-----	76
3.	Etude du degré d'oxydation du Pd par voltamétrie cyclique -----	77
4.	Porosité et surface spécifique (BET) -----	78
5.	Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'énergie dispersive par rayons X (EDX)-----	79
6.	Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)-----	82
7.	Détermination de la quantité de palladium par fluorescence X (FX) -----	84
V.	Conclusion -----	85
	Références bibliographiques-----	86

Partie II : Applications catalytiques des nanoparticules de palladium supportées sur le phosphate naturel Pd@NP

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I.	Introduction -----	94
II.	Applications catalytiques des catalyseurs de palladium supportés sur des apatites-----	94
1.	Palladium supporté sur des apatites synthétiques -----	94
a.	Réactions de couplage croisé -----	94
b.	Oxydation des alcools-----	96
c.	Réactions d'alkylation-----	96
d.	Réaction de déshalogénéation -----	97
e.	Hydrogénolyse du groupement Z -----	98
f.	Hydrogénation catalytique -----	99
g.	Déshydrogénation catalytique-----	99
2.	Palladium supporté sur une apatite naturelle-----	99
a.	Les réactions de couplage de Suzuki -----	99
b.	Hydratation des nitriles aromatiques en amides par PdNP-----	101
c.	Application du PdO/NP et Pd-NP en électrocatalyse-----	101

III.	Autres applications catalytiques -----	104
1.	Capacité pour la production et le transfert d'hydrogène catalytique -----	104
2.	Hydrogénation catalytique -----	104
3.	Déshydrogénation et déshydroaromatisation catalytique -----	106
a.	Préparation catalytique de l'aryl-himachalène -----	107
b.	Préparation catalytique du paracymène -----	108
c.	Préparation catalytique d'autres terpènes aromatiques -----	109
IV.	Conclusion -----	110

Chapitre II : Applications des nanocatalyseurs Pd@NP dans les réactions d'hydrogénation et de déshydroaromatisation: Résultats et discussions

A.	Introduction -----	112
B.	Génération et transfert d'hydrogène pour la réduction des nitroarènes -----	112
I.	Réduction des nitrophénols -----	112
II.	Réduction catalytique des nitroarènes non substitués -----	115
1.	Réduction catalytique du nitrobenzène -----	115
2.	Réduction catalytique du 4-nitrotoluène -----	116
3.	Réduction catalytique du nitro-aryl-himachalène -----	116
III.	Réduction catalytique des nitroanilines -----	117
IV.	Réduction catalytique d'autres nitroarènes substitués -----	117
V.	Etude de la recyclabilité du nanocatalyseur Pd@NP -----	118
C.	Déshydroaromatisation des terpènes naturels -----	120
I.	Déshydroaromatisation catalytique des himachalènes -----	120
II.	Extension de la déshydroaromatisation catalytique à d'autres oléfines terpéniques -----	121
III.	Etude de la recyclabilité du nanocatalyseur Pd@NP -----	123
D.	Conclusion -----	124
	Références bibliographiques -----	125

Partie III : Fonctionnalisation allylique : Chloration allylique des terpènes par catalyse hétérogène

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

A.	Introduction -----	134
B.	Voies de synthèse des chlorures allyliques -----	135
I.	Synthèse par voie classique -----	135
1.	Chloration allylique direct des oléfines -----	135
a.	Chlorure moléculaire -----	135

b.	Dérivés hypochlorites -----	136
c.	Dérivés des oxydes de chlore -----	137
d.	Dérivés du chlorure de sulfure -----	138
e.	N-chlorosuccinimide -----	139
f.	Réactif de Vilsmeier -----	140
2.	Préparation de chlorure allylique par “Halo-oléfination” -----	140
3.	Chloration des alcools allyliques -----	141
a.	Dérivés chlorés d’oxyde de soufre -----	141
b.	N-chlorosuccinimide -----	141
c.	Autres méthodes -----	142
II.	Synthèse par voie électrochimique -----	142
1.	Chloration allylique des terpénoïdes -----	142
2.	Chloration allylique des oléfines simples -----	143
III.	Synthèse par voie catalytique -----	143
1.	Systèmes catalytiques à base des organosélénides en présence de NCS -----	144
a.	Chloration en présence du mono et disélénides -----	144
b.	Chloration en présence de diallyl sélénide -----	146
2.	Chloration en présence de $MCl_x/NaOCl$ -----	147
a.	Chloration en présence de $CeCl_3/NaOCl$ -----	147
b.	Chloration en présence de $InCl_3/NaOCl$ -----	148
c.	Chloration en présence de $MoCl_5/NaOCl$ -----	149
IV.	Hétérogénéisation de la chloration catalytique allylique -----	149
C.	Conclusion -----	150

Chapitre II : Chloration allylique des terpènes par catalyse hétérogène : Résultats et Discussions

I.	Introduction -----	152
II.	Préparation et caractérisation des acides de Lewis supportés -----	153
III.	Chloration allylique de la carvone par des catalyseurs à base des acides de Lewis -----	154
1.	Etude comparative entre les catalyseurs supportés et non-supportés -----	154
2.	Effet de contre-ion d’acide de Lewis à base de fer -----	156
3.	Optimisation du système catalytique $FeCl_3/NaOCl$ -----	156
a.	Effet de l’équivalence de $FeCl_3$ -----	157
b.	Effet de l’équivalence de $NaOCl$ -----	157
IV.	Chloration allylique des oléfines terpéniques non fonctionnalisées -----	158
V.	Chloration allylique des oléfines terpéniques fonctionnalisées -----	159

VI.	Mécanisme de la chloration allylique-----	161
VII.	Chloration allylique par catalyse hétérogène-----	162
1.	Synthèse et caractérisation de nano-ferrite Fe ₃ O ₄ -----	162
2.	Chloration allylique catalytique en présence du nano-Fe ₃ O ₄ -----	164
VIII.	Conclusion-----	165
	Références bibliographiques-----	166

Partie Expérimentale

I.	Réactifs et solvants utilisés -----	171
II.	Conditions générales-----	171
1.	Techniques d'analyses et caractérisation-----	171
a.	Diffraction des rayons X (DRX) -----	171
b.	Voltamétrie cyclique -----	172
c.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) -----	172
d.	Adsorption/désorption d'azote-----	172
e.	Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB-----	172
f.	Microscopie électronique à transmission (MET) -----	172
g.	Four de calcination -----	173
h.	Chromatographie en phase gazeuse (CPG) -----	173
i.	Résonance magnétique nucléaire (RMN) -----	173
III.	Synthèse des nanocatalyseurs Pd@NP-----	174
1.	Préparation de la solution colloïdale de palladium -----	174
2.	Déposition des nanoparticules de Pd(0) sur le phosphate naturel -----	174
IV.	Réduction catalytique des nitroarènes-----	174
V.	Déshydroaromatization catalytique sans solvant-----	174
VI.	Chloration allylique par voie catalytique-----	175
1.	Préparation des catalyseurs hétérogènes MCl _x /NP et nano-Fe ₃ O ₄ -----	175
2.	Chloration allylique des oléfines terpéniques -----	175
3.	Analyses spectrales des dérivés terpéniques chlorés-----	175
	Conclusion générale-----	178
	Perspectives-----	180

Avant-propos

Ce manuscrit est le résultat de travaux de recherche réalisés conjointement au Laboratoire de Chimie, Modélisation et Sciences de l'Environnement **CMSE** de la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga – Université Sultan Moulay Slimane et le Laboratoire de Chimie de Coordination et Catalyse **LCCC** de la Faculté des Sciences Semlalia - Université Cadi Ayyad, sous la direction de Mr. **Soufiane EL HOUSSAME**, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga et la co-direction de Mr. **Larbi EL FIRDOUSSI**, Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia.

En terme de gratitude et témoignage de mes profondes reconnaissances au Professeur **Soufiane EL HOUSSAME**, je tiens à exprimer mes vifs remerciements en tant que directeur de ma thèse pour son encadrement tout au long de mon cursus académique, pour son aide, sa gentillesse, ses conseils sans oublier son soutien qui va rester gravé dans mes souvenirs à l'éternité, ce soutien qui m'a donné une opportunité d'acquérir une modeste expérience dans des domaines aussi connus tels que la catalyse et la valorisation des ressources naturelles, un merci ne suffira jamais...

Je tiens également à adresser mes plus vives gratitude au Professeur **Larbi EL FIRDOUSSI**. Je lui adresse toute ma sincère reconnaissance pour m'avoir co-encadré durant ma préparation de thèse ainsi que pour ses efforts soutenus et sa responsabilité de parrainage et ses précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je suis très honoré par la présence de Mr. **Abderrafia HAFID** et Mr. **Mostafa KHOULI** Professeurs à la Faculté des Sciences et Techniques de Béni-Mellal ainsi que Mr. **Bouchaib MANOUN** Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques de Settat, je les remercie infiniment pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et de siéger dans ce jury.

Je suis très honoré par la présence de Monsieur **Mustapha AIT ALI** Professeur à la Faculté des Sciences Semlalia, je lui exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et de présider ce jury.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Salah TOUIL** Professeur à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées de Khouribga, pour l'honneur de prendre part à ce jury.

J'adresse mes très sincères remerciements à Monsieur **Moulay Abderrahim El Mhammedi**, Professeur à la Faculté Polydisciplinaire de Khouribga et ex-directeur du laboratoire **CMSE**, non seulement pour sa disponibilité et ses conseils précieux, mais aussi pour sa générosité et son encouragement.

Je suis reconnaissant envers Monsieur **Rachid Chahboun**, Professeur à la Faculté des Sciences de Grenade, de m'avoir accueilli pour un séjour scientifique dans le laboratoire de l'équipe Natural Products and Applied Organic Synthesis (**ApplOrgSynth**).

Je tiens aussi à remercier tous les membres des laboratoires CMSE et LCCC ainsi que les autres laboratoires de la FPK et la FSSM qui n'ont jamais ménagé ni leurs temps ni leurs connaissances pour nous fournir toutes les informations nécessaires afin de mener à bien ce travail.

Enfin, que toute personne qui m'a permis d'améliorer et de progresser dans mes études sans sentir le manque des conditions de travail, trouve dans ce travail l'expression de mes profondes gratitude.

Liste des abréviations

PN	Phosphate naturel (désigné aussi par NP dans les symboles des catalyseurs supportés à base de PN)
HAP	Hydroxyapatite
FAP	Fluorapatite
NPs	Nanoparticules
CMCNa	Carboxyméthylcellulose de sodium
MCl _x	Acide de Lewis des chlorures métallique de type MCl _x
T.A	Température ambiante
NCS	N-Chlorosuccinimide
Nano-ferrite	Nanoparticules ferromagnétiques désignées aussi par nano-Fe ₃ O ₄
UV-Vis	Ultraviolet – Visible
CPG	Chromatographie en phase gazeuse
MS	Spectroscopie de Masse
RMN	Résonance magnétique nucléaire
δ	Déplacement chimique
J	Constante de couplage
M	Multiplet
S	Singulet
D	Doublet

Introduction générale

La catalyse intervient dans un grand nombre de processus industriels : l'industrie de pétrole et la production des carburants, des polymères et de plusieurs produits de chimie fine. Elle joue aussi un rôle crucial dans la valorisation d'énergie (économies d'atomes, biocarburants, piles à combustibles), la protection de l'environnement (pots catalytiques, traitement de l'eau, traitement de l'air, combustion), la santé et les médicaments, les agroressources etc. De même, on peut dire que la catalyse est partout, et si elle n'existait pas notre mode de vie actuel ne serait pas possible. Si vous avez l'esprit philosophique, vous pouvez considérer que notre vie elle-même est le résultat d'un nombre astronomique de processus catalytiques qui se déroulant dans nos cellules.

La catalyse ne représente pas seulement une curiosité de laboratoire mais aussi une dimension fondamentale de la chimie industrielle. Elle englobe, chaque année, une valeur ajoutée de dizaines de milliards d'euros dans l'économie mondiale. Au-delà, sans elle, la plupart des grands procédés industriels ne fonctionneraient pas et la vie serait simplement très différente. Elle est aussi un domaine de recherche très actif, qui permet de plonger dans des molécules en élucidant les mécanismes de leurs transformations. Parmi les types des procédés catalytiques on trouve la catalyse hétérogène avec ces deux genres de catalyseurs : massiques et supportés.

Dans le cadre des recherches développées au sein de notre laboratoire sur des voies de valorisation des oléfines terpéniques par voie catalytique ainsi que la valorisation du phosphate naturel à travers la préparation de nouveaux nanocatalyseurs supportés, le présent travail propose la préparation, caractérisation et application catalytique de nanocatalyseurs supportés à base d'un phosphate naturel mésoporeux.

La première partie de ce travail comporte deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur le phosphate et catalyse. Le deuxième chapitre de cette partie présente les différents résultats et discussions de la préparation et caractérisation des nanoparticules de palladium et leur déposition sur le phosphate naturel mésoporeux. Au cours de ce travail la méthode d'imprégnation à humidité naissante a été adoptée pour la préparation des nanocatalyseurs Pd@NP. Les différentes méthodes de caractérisation à savoir IR, DRX, CV, BET, MEB-EDX, MET et FX ont montré une bonne distribution et dispersion des nanoparticules de palladium sur le phosphate naturel à l'échelle nanométrique.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, le premier chapitre présente une synthèse bibliographique traitant les différentes applications des catalyseurs de palladium sur des apatites naturelles et/ou synthétiques. Le deuxième chapitre de cette partie présente les résultats de l'activité des nanocatalyseurs préparés Pd@NP vis-à-vis des réactions de transfert d'hydrogène et de déshydroaromatisation. Ainsi, la réaction d'hydrogénation de différents dérivés nitros en présence des nanocatalyseur Pd@NP a été réalisée avec de bons rendements en produits aminés. Par ailleurs, la déshydroaromatisation d'une variété d'oléfines terpéniques a permis la synthèse sélective de dérivés aromatiques naturelles avec de bons rendements. Une étude des différents facteurs influençant le cours réactionnel a été réalisée.

La troisième partie est répartie en deux chapitres. Le premier chapitre est réservé à une étude bibliographique sur la réaction catalytique de la chloration allylique. Par la suite, le deuxième chapitre s'intéresse aux résultats obtenus de la chloration allylique en présence de catalyseur hétérogène à base des acides de Lewis supportés sur le phosphate naturel et la silice ainsi qu'en présence du nanocatalyseurs magnétique nano-Fe₃O₄. Dans un premier temps la réaction est optimisée en présence de la carvone comme substrat modèle, ensuite la réaction a été étendue à d'autres oléfines terpéniques ouvrant ainsi une voie d'accès à de nouveaux dérivés chlorés naturels à haute valeur ajoutée.

Partie I :

Préparation et caractérisations des nanoparticules de palladium et leur déposition sur le phosphate naturel

Chapitre I :

Phosphate et Catalyse

I. Introduction à la catalyse

Le phénomène de la catalyse a été décrit pour la première fois par Aristote (384-322 avant JC) à travers les substances actives (catalyseurs) et les substances passives (réactifs) en cours de transformation ¹. En 1835 Berzelius a fourni une définition pour le terme catalyse: "Un catalyseur est une substance qui modifie directement la vitesse d'une réaction chimique sans entrer dans la réaction chimique lui-même". Il est intéressant de noter que par cette définition, un catalyseur pourrait augmenter ou diminuer la vitesse d'une réaction. Cependant, dans la définition d'aujourd'hui, seules les substances augmentant la vitesse de réaction sont désignées comme des catalyseurs ². Une définition moderne et encore valide a été introduite par Ostwald (1896) qui définit un catalyseur comme une substance qui accélère une réaction chimique sans être consommé au cours de cette réaction ³.

Depuis le début du XIXe siècle, les propriétés catalytiques de nombreux métaux, notamment le platine, ont fait l'objet de divers études approfondies ⁴. L'hydrolyse de l'amidon en dextrine puis en glucose sous l'action des acides minéraux a représenté l'exemple de la catalyse qui a attiré plus l'attention des chimistes ⁵. Ainsi, la combustion de l'hydrogène par Dobereiner en présence de platine divisé a été le premier exemple de la catalyse hétérogène ⁶, et les synthèses d'anhydride sulfurique et d'ammoniac représentent les premières applications industrielles ⁷.

Par ailleurs, Králík a schématisé les différences entre une réaction non-catalysée et catalysée avec/ou sans considération des intermédiaires réactionnels (Figure 1) ².

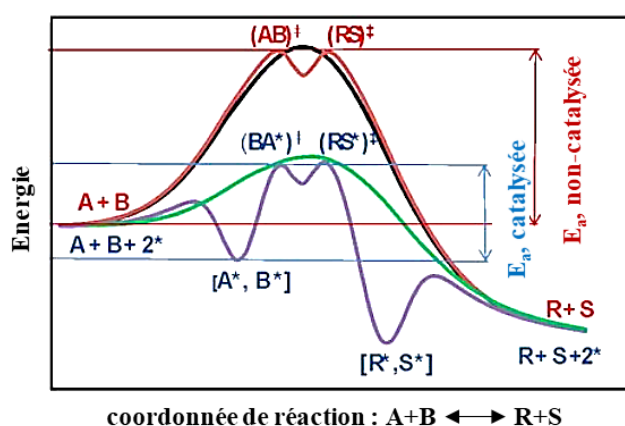


Figure 1 : schéma représentatif de la différence entre une réaction non-catalysée et catalysée ($\ddagger$ indique les états de transition, * indique un site catalytique)

En outre, le catalyseur est une substance qui modifie la cinétique, mais pas la thermodynamique de la réaction chimique. Il transforme le réactif en produit, par l'intermédiaire d'un cycle continu et répété des étapes élémentaires, dans lequel il participe pour être régénéré sous sa forme initiale à la fin de chaque cycle sans intervenir dans le bilan réactionnel. Selon les conditions opératoires, les réactifs peuvent subir plusieurs transformations thermodynamiques et suivant la nature du catalyseur, on distingue plusieurs types de catalyse : homogène, hétérogène, enzymatique...

1. Procédés catalytiques

a. Types des procédés catalytiques

Historiquement, trois groupes majeurs de systèmes catalytiques sont distingués ^{8,9}:

- Homogènes, à savoir les composants de la réaction et des fractions catalytiques sont dans la même phase, par exemple l'hydrolyse d'esters par des acides minéraux.
- Hétérogènes, à savoir les composants de la réaction et des fractions catalytiques sont dans des phases différentes, les plus communs sont des réactifs sous forme de gaz ou liquide et les catalyseurs en phase solide, par exemple la synthèse d'ammoniac à partir d'azote et d'hydrogène sur des catalyseurs de fer.
- La biocatalyse ou catalyse enzymatique.

À ceux-ci, les deux groupes suivants devraient être ajoutés :

- Catalyse hétérogénéisé, à savoir un fragment catalytiquement actif est ancré dans une surface ou une molécule, par exemple, le liquide ionisé de la seconde phase; un exemple typique est la catalyse à base d'acide effectué par des polymères modifiés anioniquement ⁹.
- Électrocatalyse, soit en utilisant des mécanismes qui contribuent à la vitesse des réactions de demi-cellules sur des surfaces d'électrode ¹⁰.

b. Choix du procédé catalytique

Les procédés sont choisis en fonction de plusieurs facteurs qui sont gouvernés par le but souhaité de l'étude (molécules cibles ou réactions cibles). La société française de chimie (SFC) a réalisé une étude sur « Intermédiaires et procédés catalytiques » ¹¹, ils ont étudié cette thématique de divers points de vue citons à titre d'exemple trois comparaisons :

La première étude concerne les procédés catalytiques et stœchiométriques (Figure 2-A), et une autre entre les trois grands types de procédés catalytiques (Figure 2-B) et la

dernière étude sur l'utilisation d'un procédé en phase gaz ou bien liquide (Figure 2-C). Ces comparaisons ont été réalisées pour la production de certains intermédiaires.

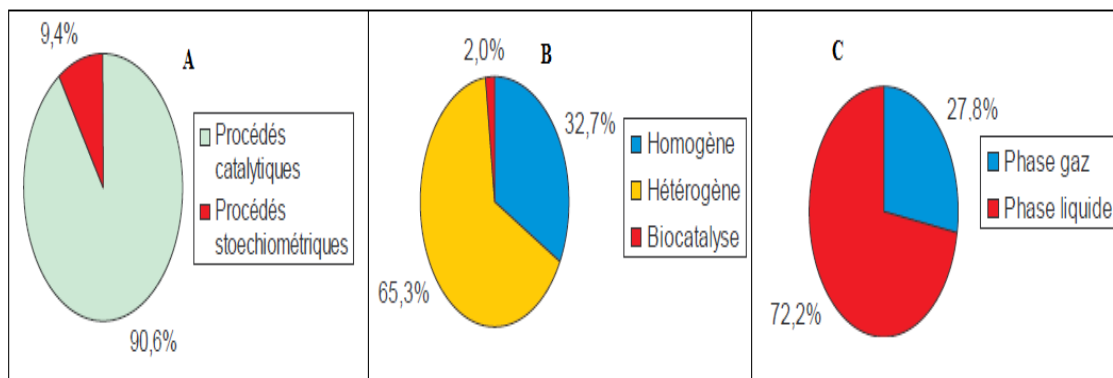


Figure 2 : Répartitions des procédés catalytiques réalisées par la SFC

Pour la première répartition (A), la catalyse qui est directement citée ou sous-jacente dans plusieurs principes pour une chimie durable est largement favori par son rôle bénéfique à plusieurs niveaux. Dans la deuxième répartition (B), une part notable dans la catalyse homogène est la catalyse acide, si on soustrait cette part la proportion de la catalyse hétérogène devient 76,2% tandis que la catalyse homogène passe à 21,4%. Alors la troisième répartition (C), met en évidence l'opposition des réactions en phase gazeuse aux réactions en phase liquide.

2. Processus catalytique

Généralement, un processus appelé aussi cycle catalytique peut être schématisé comme suit (Figure 3) :

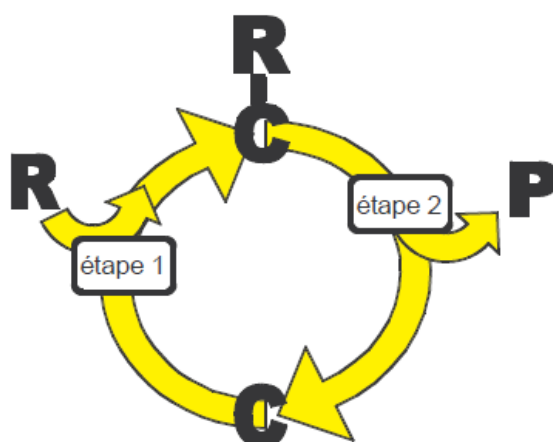


Figure 3 : Schéma général d'un cycle catalytique

Dans chaque tour du cycle, une molécule de réactif R est transformée, mais le catalyseur C est restitué tel quel pour être prêt à recommencer ce qui donne la notion de cycle catalytique. En outre, on peut parler d'un catalyseur sélectif et/ou spécifique :

- Un catalyseur est spécifique lorsqu'il agit seulement d'un type de réaction.
- Il est sélectif lorsque, dans un mécanisme réactionnel comportant plusieurs réactions parallèles, il agit sur une seule parmi toutes les réactions.

3. Domaines d'applications

La catalyse n'est pas seulement une curiosité de laboratoire mais elle représente aussi une dimension fondamentale de la chimie industrielle qui se traduit par des milliards d'euros dans l'économie mondiale. Elle intervient dans un grand nombre de processus industriels comme : l'industrie pétrolière et la fabrication des carburants, la fabrication des polymères ainsi que son rôle crucial dans la valorisation d'énergie (économie de l'hydrogène, biocarburants, piles à combustibles), la dépollution (pots catalytiques, traitement de l'eau, traitement de l'air, combustion), la santé et les médicaments, les agroressources...¹²

Plusieurs prix Nobel ont été accordés ces dernières années à des recherches sur la catalyse : Knowles, Nyori et Sharpless en 2001, Grubbs, Shrock et Schauvin en 2005, Ertl en 2007, Heck, Negishi et Suzuki en 2010.

II. Catalyse hétérogène

On parle de ce type de procédé catalytique lorsque le catalyseur, les réactifs et les produits ne représentent pas une seule phase. Généralement, le catalyseur est solide tandis que les réactifs et produits sont gazeux ou liquides. Ceci entraîne certains avantages propres à la catalyse hétérogène :

- Le catalyseur est aisément séparable du milieu réactionnel donc le plus souvent recyclable s'il n'a pas subi d'empoisonnement irréversible. De ce fait, il permet de limiter les rejets polluants.
- En tant que solide il est généralement de manipulation aisée et moins corrosif que certains catalyseurs homogènes (acides minéraux concentrés, etc.).
- La possibilité de travailler avec des réactifs et produits gazeux permet de mettre en œuvre des transformations difficiles demandant des conditions drastiques en termes de pression et/ou de température.

1. Catalyseurs hétérogènes

Il existe deux grandes classes de catalyseurs hétérogènes :

- Catalyseurs massiques : composés exclusivement constitués de substances catalytiquement actives (zéolites (craquage catalytique), Pt (oxydation de l'ammoniac))
- Catalyseurs supportés : constitué de substances déposées ou fixées sur un support conférant à l'ensemble les propriétés texturales et mécaniques recherchées.

Si on classe les catalyseurs par la nature des agents actifs, Il existe trois grandes catégories de catalyseurs représentés dans le tableau 1 ¹³:

Tableau 1 : Classification des catalyseurs par la nature des agents actifs

Agents actifs	Exemples	Réactions
Métaux	Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Ag, Cu, Zn	Hydrogénation Déshydrogénation Hydrogénolyse Cyclisation Oxydation
Oxydes et sulfures	NiO, CuO, ZnO, CoO, Cr ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ , MoO ₃ , ... WS ₂ , MoS ₂ , Ni ₃ S ₂ , Co ₉ S ₈	Oxydation Réduction Déshydrogénation Cyclisation Hydrogénation Désulfuration et désazotation
Oxydes acides et basiques	Zéolithes SiO ₂ – Al ₂ O ₃ SiO ₂ – MgO Al ₂ O ₃ + X Catalyseurs supportés de Friedel-Crafts MgO, La ₂ O ₃	Hydratation et déshydratation Isomérisation Polymérisation Alkylation Craquage

2. Processus catalytique en catalyse hétérogène

Les résultats expérimentaux et les enquêtes théoriques permettent de décrire un processus catalytique avec un catalyseur solide comme une séquence d'actions suivantes (Figure 4) ²:

- La chimisorption d'au moins l'un des composants de la réaction,
- Réaction de surface d'un composant chimisorbé soit avec un autre composant chimisorbé ou avec un composant de la phase liquide entourant le catalyseur solide,
- Désorption des produits.

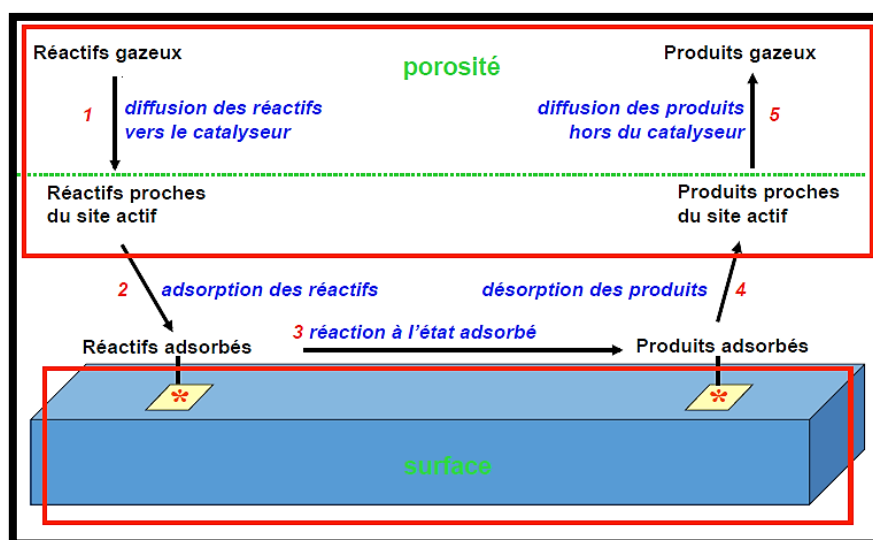


Figure 4 : Schéma détaillé d'un cycle catalytique en phase hétérogène

L'adsorption et la chimisorption de l'espèce réactionnelle est inévitable dans un procédé à catalyse hétérogène et, en outre, toutes les étapes sont accompagnées par la diffusion des réactifs et des produits ^{4,14}.

a. Adsorption

L'adsorption est un processus qui se produit quand un gaz ou un liquide soluté (adsorbat) accumulé sur la surface d'un solide ou un liquide (adsorbant), formant une surface moléculaire, ionique, ou un film atomique. Les espèces d'adsorption adhérentes à l'adsorbant sont appelées adsorbat. Le film formé d'adsorbat est habituellement une multicouche pour l'adsorption en phase gazeuse et une monocouche pour l'adsorption en phase liquide ².

b. Chimisorption

Les différences entre l'adsorption et la chimisorption sont répertoriées dans le tableau 2. Il convient de souligner que malgré les similitudes d'un composé chimique et un complexe d'adsorbat-adsorbant, dans la majorité des processus de chimisorption, les obligations adsorbat-adsorbant sont significativement plus faibles que celles des composés chimiques typiques ².

Tableau 2 : Différence entre adsorption physique et chimisorption

Propriétés	Adsorption physique	Chimisorption
Type de forces de liaison	Van der Waals	Semblable à une liaison chimique
Chaleur d'adsorption	Faible, 10-40 kJ mol ⁻¹	Grande, 20-400 kJ mol ⁻¹
Modification chimique d'adsorption	Aucune	Formation d'un composé de surface
Réversibilité	Entièrement réversible	Processus irréversible
Energie d'activation	Très faible	Grande
Effet de température	Négative	Positive : adsorption activée
Spécificité des interactions adsorbat-adsorbant	Très faibles	Grandes
Formation de multicouches	L'adsorption est accompagnée par liquéfaction dans les micropores et les mésopores	Non

III. Catalyseurs supportés

Les catalyseurs supportés se présentent sous la forme d'un solide finement divisé, ayant une grande surface spécifique, renfermant des éléments métalliques oxydés ou non. Cette surface spécifique est dépendante des propriétés remarquables de granulométrie et/ou de porosité interne des supports utilisés. L'utilisation de tels supports permet donc dans les procédés industriels d'atteindre des rendements de production élevés en mettant en œuvre des quantités faibles de catalyseurs. Aussi, l'utilisation d'un support permet de limiter les phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques, conférant ainsi une meilleure stabilité aux catalyseurs. Ajoutons enfin, que ces supports permettent de récupérer les catalyseurs en fin de la réaction.

L'usage industriel de ce type de catalyseurs est largement répandu dans la chimie de base (raffinage, pétrochimie, ...) et dans la chimie fine ¹⁵.

1. Supports catalytiques

Les principaux supports utilisés en catalyse hétérogène sont souvent des oxydes minéraux (silices, alumines, oxydes de tungstène, de zircon ou de cérium...) ¹⁶⁻¹⁹, du charbon actif ²⁰, des polymères ^{21,22} ou bien des argiles ²³ et composés phosphatés ²⁴⁻²⁶.

Dans les procédés catalytiques, la dispersion de métal dans un catalyseur fini joue un rôle essentiel car elle améliore son efficacité ²⁷. L'interaction de la surface de support à la fois avec le précurseur de métal et avec le solvant au cours de l'étape d'imprégnation a une grande influence sur l'adsorption et la dispersion des métaux dans le catalyseur ²⁸.

Une typologie de ces oxydes peut être établie sur la base de leur fonction au sein du catalyseur et on distinguera alors les supports ayant une fonction de dispersants inertes, les supports jouant le rôle de promoteur vis-à-vis de l'agent actif et les supports participant à l'acte catalytique.

Un support ne jouant que le rôle de dispersant inerte sera principalement utilisé du fait de ses propriétés physiques (surface spécifique en particulier) et permettra de contrôler l'activité du catalyseur en jouant sur le rapport atomique (agent actif accessible au réactif/agent actif total).

Un support jouant le rôle de promoteur impose la géométrie voire les propriétés électroniques (par le biais de la polarité des liaisons support/agent actif total) de l'agent actif. Dispersé sur sa surface, un agent actif aura une activité catalytique (exprimée par atome actif exposé) bien supérieure à celle de l'agent actif non supporté.

2. Méthodes de préparation

Il est bien connu que les méthodes de préparation influencent de manière significative les propriétés catalytiques des catalyseurs supportés ²⁹. Pour cela, l'une des contraintes fixées est d'assurer une dispersion maximale des espèces actives, selon la réaction ciblée, à la surface externe ou interne du support. Notons que le terme de « dispersion » désigne la fraction des atomes métalliques accessibles aux réactifs, autrement dit les sites actifs. Cette grandeur est inversement proportionnelle à la taille des éléments actifs et dépendante de la quantité de métal déposée.

Toutefois, la dispersion n'est pas la seule contrainte importante dans le processus d'élaboration du catalyseur. Selon la nature de la réaction envisagée la localisation du dépôt, appelée aussi répartition ou distribution, est également un paramètre important.

Ainsi la nature de la distribution des éléments actifs, dépendant du système réactionnel retenu, le type et les propriétés du support employé, la nature du sel précurseur et les différentes étapes élémentaires de la fabrication.

La préparation d'un catalyseur nécessite plusieurs étapes. Dans un premier temps, le précurseur de l'agent actif, généralement un sel, sera mis en contact avec un support. S'enchaîneront ensuite des étapes de séchage et de traitements thermiques, ces traitements sont destinés à transformer le sel précurseur en agent actif.

a. Imprégnation simple

La fixation des précurseurs dissous en phase aqueuse sur des supports en oxyde est généralement réalisée par la méthode dite imprégnation. Ce terme désigne une procédure dans laquelle un certain volume de la solution contenant le précurseur de l'élément actif du catalyseur est mis en contact avec le support solide.

Si le volume de la solution est égal ou inférieur au volume des pores du support, la technique est désignée comme l'humidité naissante. Lorsque la force d'interaction du précurseur actif en solution avec le support est faible, la méthode d'imprégnation d'humidité naissante (incipient wetness impregnation) suivie d'un séchage peut être utilisée pour appliquer des imprégnations élevées de précurseurs. L'imprégnation maximale est limitée par la solubilité du précurseur dans la solution de remplissage des pores. Cependant, en l'absence d'interactions suffisamment fortes, l'étape de séchage se traduit généralement par redistribution sévère de l'espèce imprégnée, et le support peut devenir non homogène couvert par le matériau actif dans le catalyseur final (Figure 5).

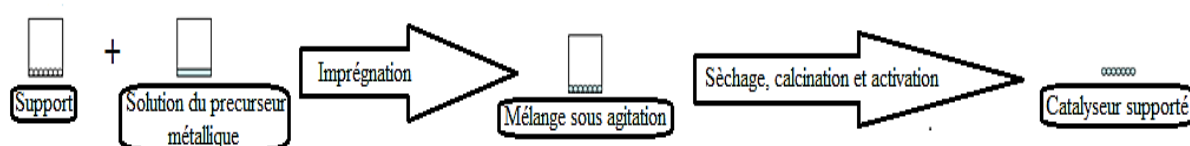


Figure 5 : Etapes de la méthode d'imprégnation

Dans la technique d'imprégnation par voie humide (wet impregnation), un excès de solution est utilisé. Après un certain temps, le solide est séparé de la solution, et le solvant en excès est éliminé par séchage ³⁰.

Pour l'utilisation de la « wet impregnation » un contrôle de pH est nécessaire puisque le précurseur de catalyseur dans la solution se fixe sur le support soit par : réaction d'échange, avec des groupes OH de surface ou par adsorption (Figure 6). Le support comporte des groupes -OH en fonction des paramètres thermiques et chimiques. Le point de charge nulle (PZC) est le pH auquel la surface est électriquement neutre et chaque support a un PZC propre à lui. La charge des groupes hydroxyles de surface varie en fonction du pH donc les

forces électrostatiques mèneront à l'adsorption préférentielle d'anions ou de cations sur la surface chargée ³¹.

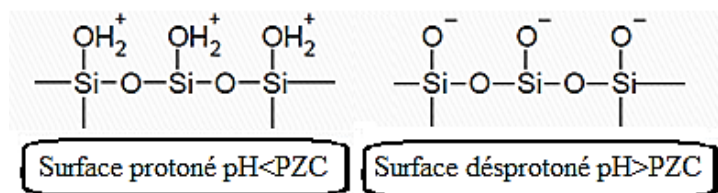


Figure 6 : Présentation de l'état de surface en fonction du pH

Pour la préparation de catalyseurs bimétalliques par imprégnation on peut utiliser l'une des deux méthodes suivantes :

- Imprégnation successive : Dans un premier temps, le catalyseur monométallique est préparé par imprégnation du sel métallique du premier métal, puis activé par traitement thermique. Le catalyseur bimétallique est ensuite préparé de la même manière, par imprégnation du sel métallique du deuxième métal sur le catalyseur monométallique synthétisé précédemment et il est ensuite activé.
- Co-imprégnation : par cette technique, les sels métalliques des différents métaux sont imprégnés simultanément sur le support. Le support imprégné est ensuite séché et activé.

b. Imprégnation par combustion de surface

Cette méthode proposée par L. Shi et al. ³², permet la préparation de catalyseurs supportés métalliques avec des tailles de particules fines et une dispersion plus élevée. Cette technique est basée sur un procédé sol-gel chimique combiné avec le processus de combustion ultérieure. Une solution aqueuse contenant les sels de métaux désirés et le carburant organique est imprégnée sur le support, en formant le xérogel par le procédé sol-gel. Ensuite, le xérogel est enflammé pour la combustion dans différentes atmosphères, ce qui donne un produit volumineux et duveteux avec une grande surface.

c. Dépôt – Précipitation

Le procédé de dépôt-précipitation a été développé pour surmonter les problèmes liés à la surface. Lorsqu'il est accompagné par adsorption, cette méthode peut fournir un précurseur actif bien dispersée et homogène même si la teneur en métal est élevée.

Le processus chimique implique un réactif qui transforme le précurseur de catalyseur en une forme insoluble qui est générée lentement en solution, et sa concentration est soulevée de manière homogène ³⁰.

Le procédé contrôlé par voie électrochimique peut être aussi réalisé, l'agent de précipitation est généré soit à l'anode ou à la cathode d'une cellule électrochimique. La méthode offre l'avantage d'un contrôle précis du pH et de la valence des ions à être précipités. En outre, la dissolution anodique d'un métal peut être combinée avec son dépôt-précipitation sur un support suspendu ³⁰.

Quand la charge en métal dépasse 10-15%, la méthode de coprécipitation est préférée. Elle consiste à mélanger en solution un sel métallique à un composé se convertissant en support ³³.

d. Méthode Sol Gel

Le procédé sol-gel qui vient de l'abréviation de solution et gélification, est un procédé qui permet d'élaborer un solide à partir d'une solution en utilisant un "sol" et un "gel" dans l'étape intermédiaire. Un sol est une suspension colloïdale de particules solides dans un liquide dans laquelle les forces gravitationnelles sont négligeables et/ou les faibles interactions qui dominent sont de type Van der Waals ³⁴.

Un gel est un milieu biphasé constitué par un solide et un liquide. C'est un système dans lequel les molécules de solvant seulement eau et alcool sont emprisonnées dans un réseau solide. La gélification est le phénomène selon lequel un solide se transforme en gel par le biais des réactions d'hydrolyse et de polycondensation. Selon les conditions expérimentales associées au séchage des gels (évaporation des solvants) on obtient des aérogels (séchage hypercritique) ou des xérogels (séchage traditionnel à une température proche de la température ambiante) ³⁴.

e. Echange d'ions

Le procédé d'échange d'ions permet l'introduction, d'une manière contrôlée, d'un précurseur de la solution aqueuse sur le support. L'expression d'échange d'ions a été utilisée pour décrire tous les processus où les espèces ioniques de solution aqueuse qui sont attirées par les sites chargés électrostatiquement sur la surface de support ($SNa^+ + M^{2+} \rightarrow SM^{2+} + Na^+$). La différence entre les procédés d'échange d'ions et adsorption électrostatique à la surface chargée d'oxydes n'a pas été toujours explicitement prise en compte ³⁰.

f. Dépôt chimique en phase vapeur (CVD)

Le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (chemical vapor deposition) permet un dépôt direct de la matière active sur des supports de catalyseurs, en général dans des conditions de basse pression. Cette méthode évite les processus d'imprégnation, de lavage, de séchage, de calcination et d'activation qui sont impliqués dans la préparation de catalyseurs assistée par solvant. D'autres complications causées par le solvant pendant la préparation en phase liquide, telles que la dissolution, l'empoisonnement de la surface, et la redistribution de la matière active au cours du séchage, sont également éliminés ³⁰.

g. Séchage

Le séchage est un traitement thermique à des températures situées entre 80 et 200°C. Selon les systèmes, des variantes spécifiques sont choisies telles que : le taux de chauffage, le temps et la température finale du traitement, ainsi que le type d'atmosphère. Ces conditions affectent les résultats obtenus : un très lent taux de séchage conduit à une augmentation de concentration de la solution à l'intérieur des pores dû à l'évaporation du solvant, permettant une diffusion profonde du sel dans les pores du solide. En revanche, un taux de séchage trop élevé produit une précipitation dû au gradient de température, qui attire la solution vers la couche externe des particules.

h. Calcination et activation

C'est la transformation des précurseurs dans la phase catalytiquement activée par:

- Décomposition, désorption des composants volatils,
- Liaison chimique au support,
- Transformation chimique (traitement thermique sous gaz inerte ou atmosphérique).

i. Autres méthodes

Diverses études ont été réalisées soit par modifications des méthodes citées précédemment ou par le fondement de nouvelles méthodes. Y. Zhang et al. ³⁵, ont étudié l'effet de différents solvants d'imprégnations et ils ont trouvé des résultats remarquables avec l'éthanol absolu comme solvant. Ainsi que la combinaison des deux méthodes l'imprégnation et la précipitation homogène a été étudiée par K. Shimura et al. ¹⁷. Xiaofeng Zhou et al. ¹⁶, ont exploité l'effet de l'imprégnation sous vide sur la performance du catalyseur Co/SiO₂ de Fischer-Tropsch. En utilisant la méthode de l'imprégnation sous vide, un gradient de pression

est généré entre le support et l'environnement atmosphérique externe, ce qui contribue à améliorer à la fois la vitesse de diffusion d'imprégnation et les microspores. Tandis que N. Osakoo et al. ³⁶, ont étudié la méthode de micelle inverse par rapport à l'imprégnation pour la synthèse de Fisher-Tropsch. Toujours dans la modification de l'imprégnation Zhou Xiaofeng et al. ³⁷, ont étudié l'influence des ultrasons sur le rendement d'imprégnation du catalyseur Co/Zr/SiO₂ pendant la synthèse de Fischer-Tropsch. L'imprégnation peut être aussi modifiée par une méthode simple de co-imprégnation.

3. Méthodes de Caractérisations

De nombreuses techniques physico-chimiques sont mises en œuvre pour caractériser les catalyseurs. On retrouve en particulier toutes les techniques classiques de caractérisation des solides (diffraction des RX, Infra-Rouge, RPE, RMN, etc.). Cependant pour accéder à la chimie de surface du catalyseur, il faut utiliser soit des techniques physiques de surface (XPS par exemple) soit la médiation d'une molécule sonde.

Par ailleurs, l'étude de la physisorption du diazote sur un matériau permet d'accéder à sa surface spécifique exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$: il faut déduire de l'allure de l'isotherme d'adsorption le nombre de molécules de diazote physisorbées et connaître la surface occupée par une molécule.

De la même manière il est possible de suivre la chimisorption d'une molécule réactive et d'en déduire une surface réactive. Par exemple, si la molécule est le dihydrogène on accède à la surface métallique d'un échantillon en considérant qu'une molécule de dihydrogène se chimisorbe sur les atomes métalliques de surface qui seront appelés sites actifs.

IV. Introduction à l'industrie des phosphates

Au niveau mondial, les phosphates sous forme d'engrais, sont essentiels dans le secteur agricole. Ils sont aussi des constituants très importants dans les secteurs agroalimentaires et autres industries chimiques. Environ 95% de la production mondiale en roche de phosphate est consommée dans l'industrie des engrais.

L'importance des matériaux phosphatés a été mise en évidence par le biochimiste Izaak Asimov qui a déclaré ³⁸: « À l'avenir, le charbon sera probablement remplacé par l'énergie nucléaire, le bois par les plastiques, la viande par la levure et soupçonnant la solitude par l'amitié, mais il n'y a pas de substitut au phosphore ».

La recherche de gisements des roches phosphatées est devenue un effort mondial au XXe siècle à mesure que la demande des roches phosphatées augmentait. L'exploitation de la roche phosphatée a évolué au fil du temps et, dans le monde entier, elle repose sur un volume élevé et une technologie de pointe utilisant principalement des méthodes d'extraction à ciel ouvert et des systèmes de transport avancés pour déplacer des centaines de millions de tonnes de surcharge pour produire des centaines de millions de tonnes de minerai, qui sont favorisés pour produire des millions de tonnes de concentré de phosphate naturel par an. Le concentré de grade appropriée et de bonne qualité chimique est ensuite utilisé pour produire de l'acide phosphorique, base de nombreux engrais et autres produits chimiques ³⁹. Le taux de production mondiale de phosphate depuis 1850 selon JASINSKI et ABOUZEID et al est illustré dans la Figure 7 ^{40,41}.

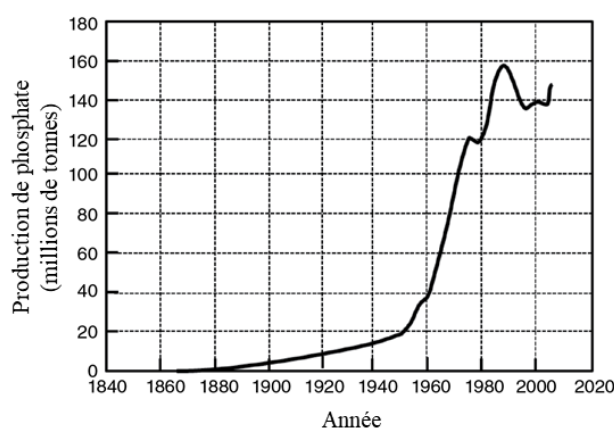


Figure 7 : Taux de production mondiale de phosphate depuis 1850

La valeur économique des phosphates se limite aux gisements de minerai à grande teneur. Parfois, la roche naturelle suffit pour être utilisée. Cependant, si le minerai est de faible teneur, il doit être concentré à l'aide des techniques de traitement physique ainsi que thermique. Le secteur d'industrie de phosphate comporte plus que 40 pays à travers le monde qui produisent le phosphate naturel. En janvier 2020, le rapport annuel du “*U.S. Geological Survey*” a indiqué que la production mondiale de phosphate a atteint 249 Mt (million de tonnes) en 2018 tandis que 240 Mt ont été estimées pour 2019, dont 90% ont été produites par 9 grands pays producteurs de phosphate ⁴². Ces pays, disposés dans l'ordre décroissant de leurs capacités de production, sont présenté dans la Figure 8.

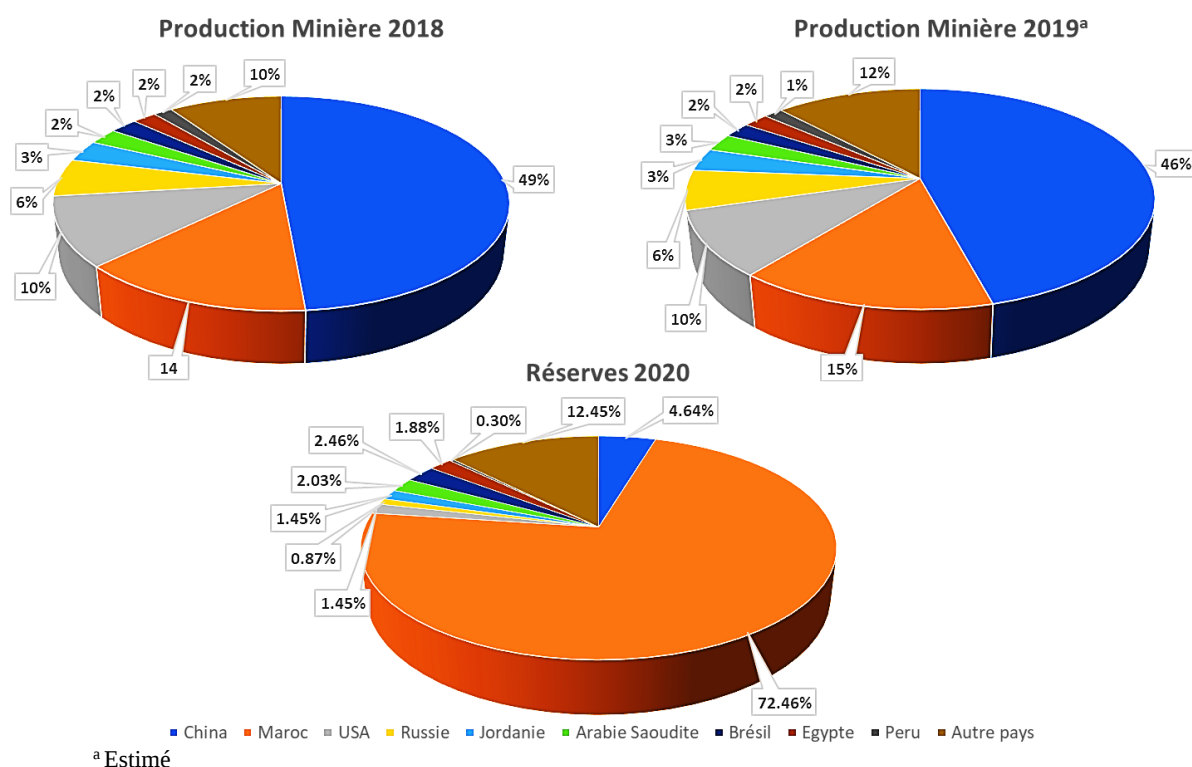


Figure 8 : Production et réserves mondiales par pays producteurs de phosphate naturel

Au Maroc, l'industrie des phosphates étant le premier secteur minier revêt un caractère capital tant de point de vue économique que social. Le royaume est l'un des plus grands producteurs mondiaux de phosphate et contient environ 75% des réserves mondiales estimées. Ces réserves de gisements phosphatés sont localisées dans plusieurs zones du pays qu'on peut regrouper néanmoins en deux séries principales (Figure 9) :

➤ La première série qui est la plus importante se situe dans la partie nord du pays et s'étend tout au long de l'atlas entre cette chaîne de montagne et le littoral atlantique, de Oued Zem à Essaouira. Les réserves contenues dans cette série sont estimées à 71% des réserves mondiales et représentent ainsi 95% des réserves marocaines. Cette série se compose de trois ensembles phosphatés :

- A l'ouest, le gisement de Meskala situé entre Marrakech et Essaouira (Figure 9-A),
- Au centre, le gisement de Gantour où se trouvent les zones de Youssoufia et Benguérir (Figure 9-A),
- A l'est, le gisement des Ouled Abdoun où se trouve les zones de Khouribga, Oued Zem, sidi Chenane et sidi Hajjaj (Figure 9-B).

➤ La deuxième série se situe dans la partie sud du pays et s'étend de Boucraa à la frontière sud avec la Mauritanie. Les réserves contenues dans cette série sont estimées à 4% des réserves mondiales et 5% des réserves marocaines.

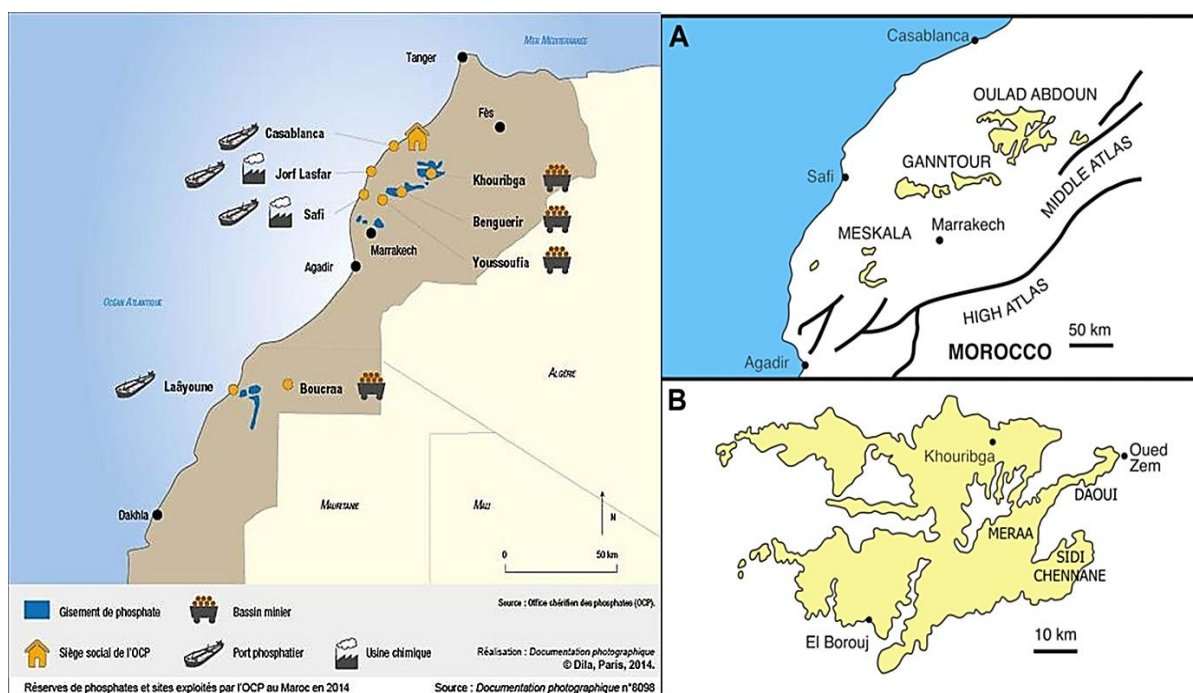


Figure 9 : Lieu des minerais phosphatés et des industries des phosphates au Maroc

En dehors du ce secteur de l'agriculture, une grande importance a été donnée à ce matériau en raison de son abondance en étudiant diverses applications dans de nombreux domaines scientifiques, notamment la géologie, la chimie, la biologie et la médecine ⁴³⁻⁴⁷.

1. Types de roches de phosphate

La roche phosphatée est un terme globalement accepté mais imprécis décrivant tout matériau géologique naturel qui contient un ou plusieurs minéraux phosphatés adaptés à un usage commercial. Le terme comprend à la fois le minerai de phosphate non transformé ainsi que les produits de phosphate concentrés ⁴⁸.

Les divers minéraux phosphatés présents dans les roches phosphatées ont des origines et des propriétés chimiques et physiques diverses. La teneur en phosphore est communément signalée comme du pentoxyde de phosphore (P_2O_5). Les principaux minéraux phosphatés dans les roches phosphatées sont les phosphates de calcium, principalement les apatites ⁴⁹.

L'apatite est le nom générique, qui a été introduit pour la première fois par le géologue allemand A.G. Werner. Ces minéraux et leurs analogues synthétiques représentent une classe majeure de composés ioniques et la forme cristalline la plus courante des phosphates de

calcium, qui intéressent de nombreuses branches industrielles et disciplines scientifiques. Les roches phosphatées contenant de l'apatite (fluorapatite), étant le minéral phosphaté le plus abondant, représentent une source importante de phosphore inorganique ⁵⁰.

Il existe cinq grands types de ressources en phosphate dans le monde ⁴⁹:

- Gisements de phosphate marin,
- Dépôts de phosphate ignés,
- Dépôts métamorphiques,
- Dépôts biogènes,
- Dépôts de phosphate dus aux intempéries.

Les ressources mondiales de phosphate sont réparties, selon leur type, approximativement comme suit : 75% de dépôts marins sédimentaires, 15-20% de dépôts ignés, métamorphiques et intempéries, et 1 à 2% de sources biogéniques ⁴⁹.

2. Caractéristiques minéralogiques, chimiques et texturales des minéraux phosphatés

Les phosphates de calcium forment une classe privilégiée de biomatériaux en raison de leur bonne biocompatibilité, de leur possibilité de biodégradabilité et de leur éventuelle bioréactivité. En fonction du rapport Ca/P, plusieurs familles d'orthophosphates de calcium peuvent être définies comme le pyrophosphate (Ca/P = 1), le phosphate octacalcique (Ca/P = 1,33), le phosphate tricalcique (Ca/P = 1,5), l'hydroxyapatite (Ca/P = 1.67) et le phosphate de tétracalcium (Ca/P = 2) ⁴⁶.

Les phosphates de calcium font partie des apatites de formule générale $\text{Me}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Y}_2$ et qui cristallisent dans le système hexagonal (groupe spatial: P6 3/m), où ⁴⁶:

- (Me) représente un cation généralement divalent (Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , ...) qui peut être remplacé par des cations monovalents (Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , K^+ ...), des cations trivalents (Re^{3+} , Al^{3+} , An^{3+} ...) et les cations tétravalents (U^{4+} , Pu^{4+} , Th^{4+} ...),
- (XO_4) est un tétraèdre anionique souvent trivalent tel que PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , VO_4^{3-} qui peut être remplacé par un groupement tétravalent (SiO_4^{4-} , GeO_4^{4-} ...) ou même bivalent (SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} ...),

➤ Y est un site occupé par un anion souvent monovalent (F^- , OH^- , Cl^- ...) et parfois bivalent (O^{2-} , CO_3^{2-} ...). Des postes vacants peuvent également être trouvés sur le site Y.

L'apatite $[Ca_5(PO_4,CO_3)_3(OH, F, Cl)]$ est le minéral de phosphate le plus abondant, qui représente plus de 95% de tout le phosphore de la croûte terrestre et se trouve comme minéral dans la composition de la plupart des types de roches sur la surface de la Terre, principalement parce qu'elle est stable dans une grande variété de conditions géologiques et sur une gamme de processus géologiques différents ⁵¹⁻⁵⁷.

La composition des roches phosphatées varie d'un gisement à l'autre. On peut donc s'attendre à ce que les roches phosphatées de différentes sources se comportent différemment dans les processus d'enrichissement et d'acidulation. Les roches phosphatées sont principalement composées du groupe apatite en association avec un large assortiment de minéraux accessoires, principalement des fluorures, des carbonates, des argiles, du quartz, des silicates et des oxydes métalliques ⁵⁸⁻⁶⁰.

Le silicium (Si), le calcium (Ca), le fer (Fe) et l'aluminium (Al) sont les éléments compagnons les plus courants dans les roches phosphatées, avec des abondances médianes en poids de 53.3%, 30.0%, 13.6% et 8.0%, respectivement, par rapport au P_2O_5 . Dans certaines mines de phosphate à faible teneur, la teneur en Fe et Al est encore plus élevée que celle du P_2O_5 , et il est courant que la teneur en P_2O_5 dans la roche phosphatée soit inférieure à la teneur en Si et en Ca. De plus, certains éléments très rares se trouvent naturellement dans la croûte terrestre, et il n'est pas surprenant qu'ils se révèlent relativement abondants dans les roches phosphatées. Chen et Graedel ont reporté qu'au moins 63 éléments, 55 métaux et 8 non-métaux, sont des compagnons occasionnels ou fréquents de la roche phosphatée. La Figure 10 montre un tableau périodique des éléments en fonction de leurs abondances médianes dans la roche phosphatée ⁶¹.

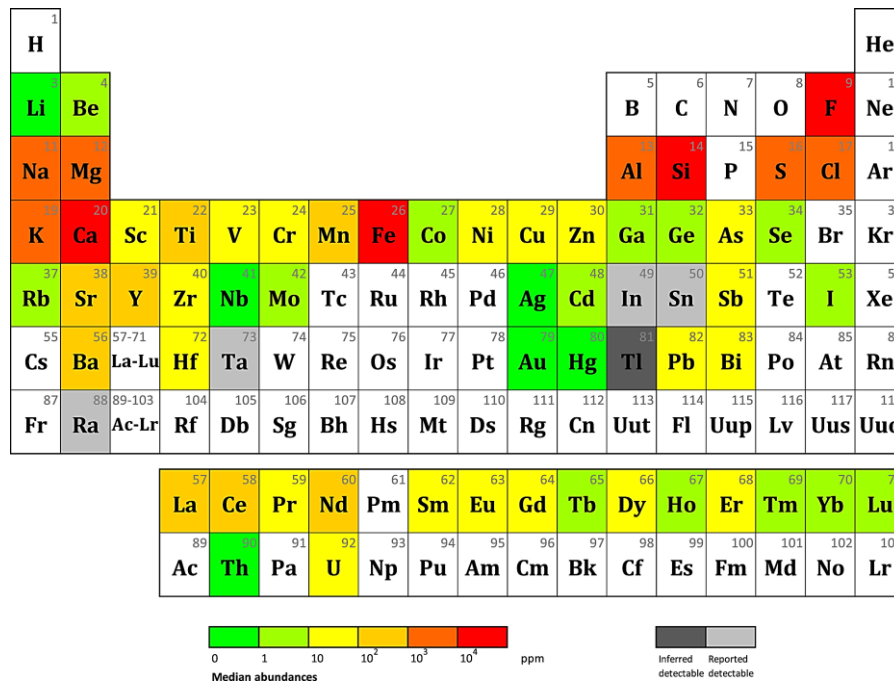


Figure 10 : La distribution moyenne des oligo-éléments dans la roche phosphatée

Différents types de roches phosphatées ont des caractéristiques minéralogiques, chimiques et texturales très différentes. Bien qu'il existe plus de 200 minéraux phosphatés connus, le groupe minéral principal des phosphates est le groupe des apatites. Les phosphates de calcium du groupe des apatites se trouvent principalement dans les milieux primaires (dans les roches sédimentaires, métamorphiques et ignées) mais aussi dans les milieux dus aux intempéries. D'autres phosphates comprennent des minéraux du groupe de crandallite, ainsi que la variscite et la strengite, qui sont des phosphates contenant du fer et de l'aluminium principalement trouvés dans des environnements des intempéries secondaire ⁴⁹.

Les minéraux phosphatés présents dans l'environnement primaire comprennent ^{49,62}:

- Fluorapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) : trouvée principalement dans les milieux ignés et métamorphiques, par exemple, dans les carbonatites, et les mica-pyroxénites,
- Hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) : trouvée dans les milieux ignés, métamorphiques mais aussi dans les dépôts biogènes, par exemple, dans les dépôts osseux,
- Carbonate-hydroxyapatites ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$) : trouvé principalement sur les îles et dans les grottes, dans les excréments d'oiseaux et de chauves-souris, guano,

- Francolite $(\text{Ca}_{10-x-y}\text{Na}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_{6-z}(\text{CO}_3)_z\text{F}_{0.4z}\text{F}_2)$: Cette apatite complexe, substituée par le carbonate, se trouve principalement dans les environnements marins et également dans les environnements des intempéries, par exemple sur les carbonatites,
- Dahllite $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3$: Cette structure de phosphate se retrouve dans les sédiments marins,
- Collophane $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{Ca}(\text{CO}_3, \text{F}_2, \text{O}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Ce type de minéraux phosphatés est typique des sédiments phosphatés marins.

La capacité de substitution des anions au phosphate dans l'apatite n'est pas limitée aux ions F^- , CO_3^{2-} et OH^- , qui se trouvent dans les différentes variantes de l'apatite. Ainsi du silicate, du vanadate, de l'aluminate, du titanate et de l'arséniate peuvent également se trouver à la place d'une partie du phosphate. De même, le calcium peut être substitué en partie par de l'uranium, des terres rares lanthanides ou certains autres métaux en état de traces tels que le cadmium, le zinc, le magnésium, le strontium et le baryum. Dans certains cas, le chlore se trouve à la place d'une partie du fluor. Généralement, la substitution et la nature des substituts dépendent des conditions régnant au moment de la formation de l'apatite et de l'influence des événements ultérieurs, tels que les intempéries. Dans les dépôts sédimentaires d'origine marine, le matériau phosphaté se trouve dans des mélanges avec des matériaux détritiques tels que le quartz, le mica et l'argile, souvent avec du calcaire et parfois avec de la dolomite. Les apatites ignées peuvent contenir d'autres impuretés, que l'on ne trouve pas couramment dans les dépôts sédimentaires, provenant d'autres constituants du magma à partir duquel l'apatite s'est cristallisée ^{41,63}.

3. Fluorapatite

Les apatites naturelles les plus courantes sont les phosphates de calcium de stœchiométrie proche de la formule générale $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Y}_2$ où $\text{Y} = \text{OH}^-$, F^- , Cl^- , où la fluorapatite ($\text{Y} = \text{F}^-$) est la plus stable thermodynamiquement ⁴⁶.

La fluorapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ (apatite riche en F, FAP) ⁶⁴, représente le minéral le plus commun du groupe des apatites que l'on trouve principalement dans les roches ignées, comme accessoire commun dans les syénites ⁵⁵ et milieux métamorphiques, par exemple dans les carbonatites et les mica-pyroxénites ⁴¹. Le minéral cristallise sous forme de cristaux hexagonaux bien formés allongés sur $[0001]$, forme des cristaux tabulaires à discoïdes aplatis sur $\{0001\}$ ou se présente sous forme granulaire, globulaire à réniforme, nodulaire et massive (Figure 11) ⁵⁰.

La couleur du minéral fluorapatite est vert pâle, vert, bleu clair, jaune, violet ou blanc. Certaines variétés sont incolores. La fluorapatite est la plus insoluble des minéraux phosphatés ^{65,66}.

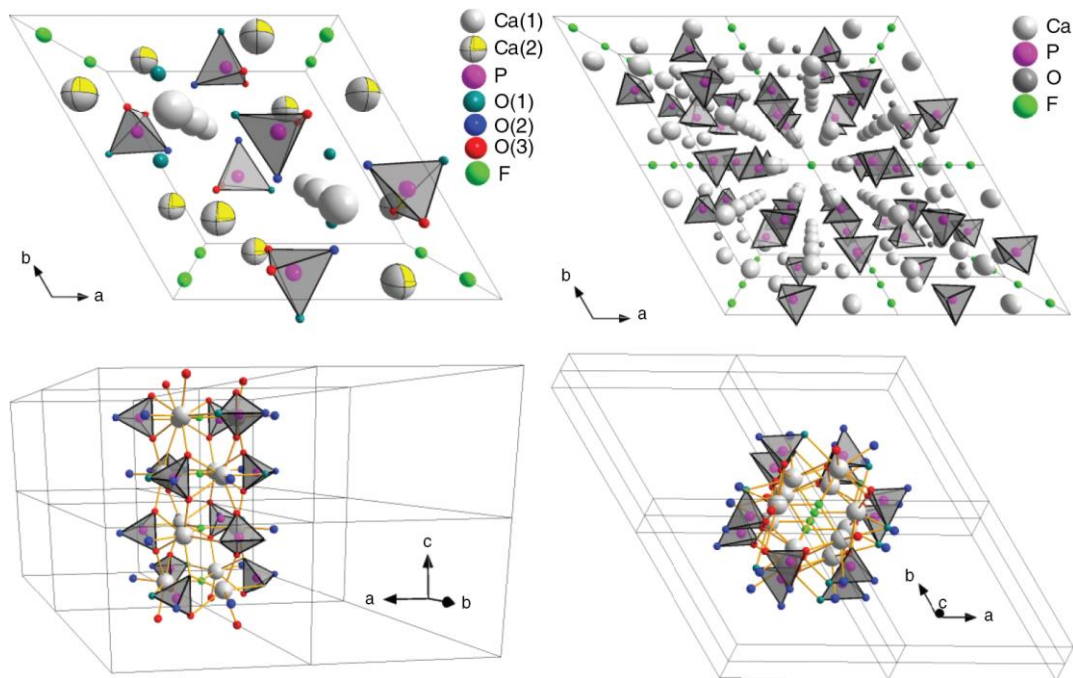


Figure 11 : Cellule élémentaire primitive de fluorapatite avec des atomes marqués selon le type symétrique d'élément (a), la structure cristalline de l'apatite (b), vue en perspective le long de l'axe (c) et la structure des colonnes (c, d)

La fluorapatite a été la première apatite à structure établie ⁶⁷⁻⁶⁹. Elle cristallise dans un système cristallin hexagonal bipyramidal. Sa structure cristalline hexagonale est du groupe spatial P63 / M, ainsi que les atomes de Ca occupent deux sites distincts ^{70,71}. la structure de la fluorapatite est plus stable par rapport à l'hydroxyapatite ⁵⁰.

4. Synthèse des apatites

Plusieurs méthodes de synthèse des apatites sont connues et pourraient être classées comme des méthodes de précipitation humide et de réaction à l'état solide ⁷²⁻⁷⁴. En outre, la méthode de synthèse sol-gel est la plus utilisée. Le gel obtenu dans la première étape de la synthèse est calciné à haute température et conduit à la formation d'apatite. Des particules de taille nanométrique sont obtenues par précipitation humide en raison de la faible solubilité des apatites à un pH correspondant à 7. Le processus de précipitation est principalement contrôlé par la température, la concentration de calcium et de phosphore en solution et par le taux d'addition des solutions. La taille et la morphologie des particules d'apatite sont également contrôlées et modifiées par l'ajout de différentes molécules organiques (surfactants,

polymères solubles, acides aminés, etc.) Les apatites obtenues par des réactions à l'état solide à haute température (900-1100 °C) sont bien cristallisées et stœchiométriques.

5. Techniques d'identification des minéraux phosphatés

Les techniques les plus importantes utilisées pour identifier les minéraux phosphatés sont ⁴⁹:

- Diffraction des rayons X (DRX) pour l'analyse minéralogique,
- Fluorescence X (FX) pour l'analyse élémentaire,
- Microscope électronique à balayage (MEB) pour l'étude d'interaction des grains et analyse ponctuelle,
- Méthodes infrarouges (IR) pour la détection de la structure de la couche de surface,
- Analyse par microsonde pour la distribution élémentaire dans la matrice,
- Identification microscopique pour la minéralogie et l'interrelation des grains,
- Méthodes chimiques analytiques,
- Mesure des indices de réfraction,
- Mesures de porosité et de distribution de la taille des pores,
- Mesures de surface,
- Analyse thermique (ATD), (ATG),
- Dimensions de la cellule unitaire (valeur a) et taille des cristaux.

6. Principaux paramètres de la caractérisation du phosphate

Plusieurs paramètres sont utilisés pour caractériser les roches phosphatées. Parmi ces paramètres figurent ⁴⁹:

- Cellule unitaire (valeur a), une expression cristallographique de la composition de l'apatite. La dimension de la cellule a est exprimée en Angström,
- Indice de réfraction,
- Données de solubilité basées sur des méthodes d'extraction chimique, par exemple, la solubilité neutre du citrate d'ammonium (NAC),
- Rapport PO_4/CO_3 comme mesure de la substitution de carbonate dans les minéraux phosphatés,

- Superficie (exprimée en m^2g^{-1}) et distribution de la taille des pores indiquant la réactivité potentielle.

La teneur en phosphate de calcium du phosphate naturel est exprimée dans différentes régions du monde par l'un des termes suivants ⁷⁵:

- BPL (bone phosphate of lime)
- TPL (triphosphate of lime)
- P_2O_5 (pentoxyde de phosphore)
- P (phosphore - pas couramment utilisé)

Une illustration de la relation entre les termes ci-dessus est : $80\% \text{ BPL} = 80\% \text{ TPL} = 36,6\% \text{ P}_2\text{O}_5 = 16\% \text{ P}$.

V. Phosphate et catalyse

Le phosphate étant par définition le premier secteur minier du royaume du Maroc est un matériau naturel à faible coût qui présente des propriétés intéressantes telles que la capacité de substitution ionique, la stabilité structurelle et une capacité d'adsorption élevée, faisant de lui un bon candidat comme catalyseur ou support catalytique attractif et rentable pour plusieurs transformations chimiques. Au cours des dernières décennies, divers catalyseurs hétérogènes au phosphate ont été préparés et utilisés tels que le phosphate naturel (PN), l'hydroxyapatite (HAP), la fluorapatite (FAP), etc. Ces matériaux ont été utilisés comme support d'halogénure métallique, de sodium, de nitrate de lithium, etc. ²⁶. Dans cette étude, on s'intéressera au phosphate naturel qui existe dans diverses classes minéralogiques et proviennent généralement de la famille des apatites phosphocalciques.

1. Apatites : matériaux respectueux de l'environnement

Les apatites sont considérées comme des matériaux respectueux de l'environnement pour de nombreuses raisons, parmi lesquelles figurent sa non-toxicité et sa biocompatibilité. Ces composés de phosphate de calcium particulièrement attrayant d'un point de vue environnemental possèdent des propriétés intrinsèques à travers diverses applications environnementales. Il s'agit en effet de leur capacité à être issu de sources naturelles, et plus précisément de déchets ⁴⁶.

Cependant, il est important de mentionner que l'apatite dérivée de sources naturelles diffère des apatites synthétiques en termes de pureté plus faible ainsi que le degré plus élevé

de substitution et de déficit, qui peut avoir une influence directe sur l'efficacité catalytique de l'apatite utilisée. Pour cette raison, un prétraitement d'apatite d'origine naturelle est généralement effectué avant son utilisation, afin d'éliminer les matières organiques restantes et d'atteindre une phase d'apatite pure, ce qui donnerait un matériau phosphaté aux propriétés et efficacité comparables à celles des matériaux synthétiques ^{26,76}. Il est important de comprendre que l'utilisation des apatites à partir de source naturelle n'offre pas seulement des avantages économiques puisqu'elle repose sur l'utilisation de matériaux naturels peu coûteux mais qu'elle contribue également à la réalisation d'un développement durable en participant activement au processus global de l'économie circulaire.

Tous les facteurs cités ci-dessus font que les apatites sont considérées des matériaux respectueux de l'environnement comme candidats pour des applications en catalyse et chimie verte.

2. Structure-réactivité de phosphate liées aux performances catalytiques

Depuis l'utilisation du phosphate naturel comme catalyseur hétérogène pour la condensation de Knoevenagel en 1994 (Schéma 1) ⁷⁷, le développement de la catalyse par les phosphates soulève, évidemment, de nombreuses questions relatives au mécanisme de leur action. Dans ce sens, pour bien comprendre l'activité catalytique des matériaux phosphatés, beaucoup de points ont été élucidés partiellement dans la littérature mais d'autres études sont nécessaires pour essayer d'apporter d'autres éléments de réponse. Par définition, une forte corrélation existe entre l'activité catalytique d'un solide et sa surface spécifique et par conséquent, des solides possédant de grandes surfaces spécifiques seront plus actifs que leurs homologues ayant des surfaces spécifiques plus faibles. En revanche, les catalyseurs phosphatés possèdent des surfaces spécifiques faibles ou très faibles et par conséquent ne devraient pas être utilisés en catalyse. Pour cela, les matériaux phosphatés continuent de susciter un vif intérêt en tant que catalyseurs pour trouver une explication rationnelle à l'origine de leur supériorité catalytique par rapport à d'autres matériaux, ayant des surfaces spécifiques 100 ou 200 fois plus élevées⁷⁶.

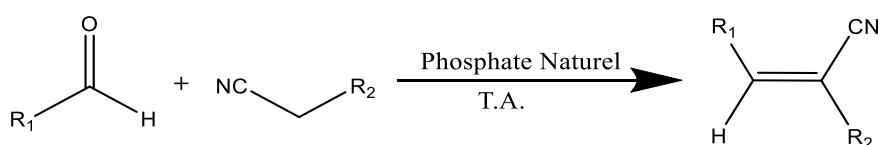


Schéma 1 : Réaction de Knoevenagel en présence du phosphate naturel

En ce qui concerne les propriétés catalytiques des phosphates, différentes études ont été rapportées par plusieurs auteurs en vue d'avoir des explications rationnelles ⁷⁸. Dans le cas de la réaction d'addition de Michael, il a été démontré en utilisant la spectroscopie RMN 2D que les groupes hydroxyles présents en surface jouent un rôle clé dans le processus catalytique (Figure 12) ⁷⁹. Pour bien expliquer la meilleure efficacité des apatites dans les réactions catalytiques acido-basiques, par rapport aux catalyseurs ayant une plus grande surface spécifique, il a été proposé que les petites cavités situées à la surface de l'apatite peuvent complexer les molécules d'eau résiduelles de sorte que la basicité de leurs atomes d'oxygène augmente (Figure 13) ⁷⁶. Par conséquent, la surface spécifique des apatites peut être considérée comme plus grande que celle obtenue par les mesures BET classiques.

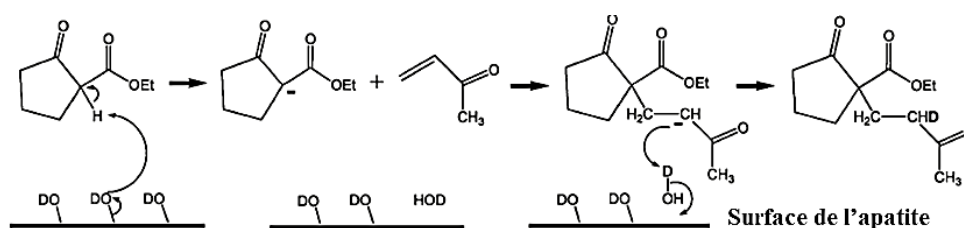


Figure 12 : Mécanisme proposé pour le transfert de deutérium de la surface de l'apatite vers le produit d'addition finale

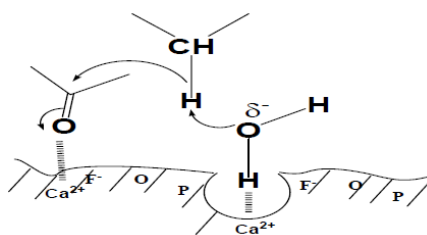


Figure 13 : Mécanisme proposé pour expliquer l'efficacité des apatites dans les réactions catalytiques acido-basiques

Une autre explication a été donnée pour le mécanisme de fonctionnement d'apatite modifiée dans le cas de réaction d'aldolisation croisée (Figure 14) ⁸⁰. Dans la première étape, pour donner un composé nucléophile sur le niveau de carbone, le groupe carbonyle du cyclocétone est activé par le site acide et le proton en position α du carbonyle par le site de base. Ensuite, le composé nucléophile créé réagit avec le carbonyle de l'aldéhyde qui est activé par le site acide, ce qui le rend hautement électrophile, pour donner l'aldol 4, qui serait ensuite déshydraté pour donner le produit 5. Le produit résultant réagirait avec une deuxième molécule d'aldéhyde pour former le produit final. Il est cependant très important de mentionner que le catalyseur intervient dans toutes ces étapes en affaiblissant les réactifs et en diminuant par conséquent l'activation l'énergie.

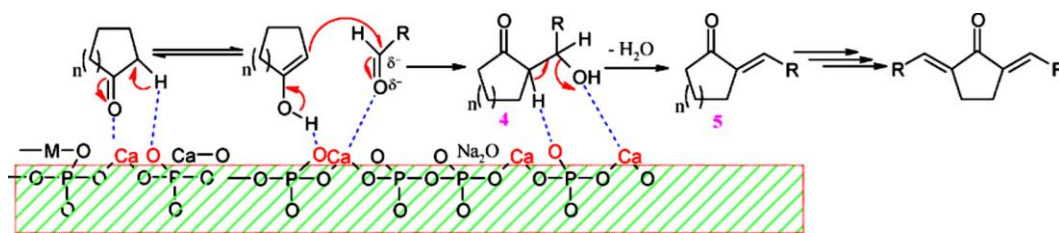


Figure 14 : Mécanisme proposé d'aldolisation croisée sur l'hydroxyapatite modifiée au sodium

En raison de leur polyvalence dans la composition anionique et cationique et de leur capacité à adsorber des molécules organiques et organométalliques ainsi que des sels métalliques, les propriétés de surface des apatites peuvent être ajustées et elles peuvent se comporter comme de puissants catalyseurs dans une large gamme de réactions organiques. Dans de nombreux cas, les catalyseurs à base d'apatite peuvent être utilisés sans solvant et présentent une bonne capacité de recyclage. Les propriétés catalytiques proviennent principalement du caractère acido-basique de la surface de l'apatite. Dans certains cas, les fractions adsorbées sont responsables des propriétés catalytiques, les apatites jouant le rôle de support solide ⁸¹. En outre, les activités catalytiques peuvent résulter de la combinaison des propriétés de la surface de l'apatite et des fractions adsorbées ou ancrées ⁷⁸.

3. Propriétés de surface des apatites

Comme il a été rapporté dans la littérature ^{46,78}, pour surmonter les nombreuses questions fondamentales relatives au mécanisme d'action et aux performances catalytiques supérieures des apatites malgré leurs faibles surfaces spécifiques, il se révèle nécessaire d'étudier les propriétés de surface de ces matériaux à travers deux facteurs majeurs : leur capacités d'adsorption ainsi que leurs propriétés acido-basiques.

a. Capacités d'adsorption des apatites

Les propriétés d'adsorption d'un matériau sont très importantes lors de l'activité catalytique dans les surfaces hétérogènes. En effet, le matériau adsorbant peut faciliter le processus catalytique à travers une étape critique des réactions catalytiques se traduisant par une adsorption suivie d'une activation des réactifs en surface du catalyseur.

Différentes études ont démontré que l'apatite possède de grandes capacités d'adsorption, propriété qui a favorisé l'utilisation de l'hydroxyapatite à titre d'exemple dans les colonnes chromatographiques pour la séparation des protéines, des acides nucléiques et des virus ⁸²⁻⁸⁴. Effectivement, les apatites possèdent deux sites de liaison distincts, les sites C

et P, présents à la surface. En outre, les sites C, constitués des ions de calcium, sont chargés positivement et adsorbent préférentiellement les molécules d'acide, tandis que les sites P constitués des groupes phosphate sont chargés négativement et adsorbent préférentiellement les molécules basiques^{85,86}. L'hydroxyapatite présente deux types de plans cristallins, chacun affichant sa disposition atomique caractéristique. Pendant que, les plans a et b exposent principalement des ions Ca chargés positivement, les plans c exposent des groupes phosphate et hydroxyle chargés négativement⁴⁶.

Par ailleurs, il est vraiment important de se rendre compte qu'en fonction des propriétés de l'adsorbat, il est possible d'améliorer les performances d'adsorption d'une apatite en ajustant simplement certains paramètres pour mieux s'adapter à l'application requise. Par exemple, le paramètre le plus influent qui doit être pris en compte lors de la synthèse ou la sélection de l'apatite dans le but d'exploiter ses propriétés d'adsorption et/ou catalytiques, est le rapport molaire Ca/P. Une variation de ce rapport pourrait soit améliorer, soit aggraver son efficacité d'adsorption selon la nature acido-basique de l'adsorbat⁴⁶. Par conséquent, les capacités d'adsorption des apatites se révèlent dépendantes à ses propriétés acido-basiques.

b. Propriétés acido-basiques des apatites

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les propriétés acido-basiques des catalyseurs sont connues pour jouer un rôle clé dans leurs performances catalytiques. Le nombre et la force des sites acido-basiques étant des facteurs déterminants de l'activité et de la sélectivité de nombreuses réactions catalytiques, non seulement dans les transformations acido-basiques mais également dans les réactions de réduction et d'oxydation⁴⁶.

En ce qui concerne les propriétés catalytiques d'un matériau, il est nécessaire d'étudier sa composition de surface et ses propriétés. Ainsi, plusieurs auteurs ont démontré que la composition globale et celle de la surface de divers matériaux phosphatés n'est pas nécessairement la même⁸⁷⁻⁹⁰.

Fondamentalement, les apatites possèdent une rare propriété de contenir à la fois des sites acides et basiques dans leurs structures inhérentes⁴⁶. Cette propriété est fortement corrélée au rapport atomique Ca/P. La surface de l'apatite peut être décrite comme possédant des centres d'électrons riches (P-O⁻, OH⁻ ou F⁻) ainsi qu'acides (M²⁺, PO₂H²⁺)⁷⁸. Ces centres acides et basiques proches de la surface peuvent faciliter un processus catalytique acido-basique. Afin de mieux comprendre la corrélation entre le rapport Ca/P et les propriétés acido-

basiques, Silvester et al. ont illustrés que l'acidité de l'hydroxyapatite provient de deux types de sites acides : les sites acides de Brönsted et les sites acides de Lewis (Figure 15) ⁹¹.

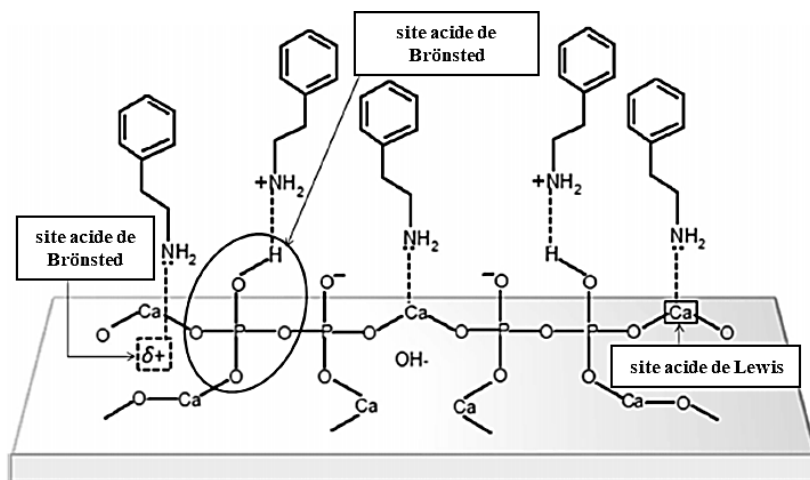


Figure 15 : Modèle d'adsorption de la 2-phényléthylamine (utilisée comme molécule sonde) sur les sites acides de Lewis et Brönsted à la surface des apatites [(δ +) = lacunes OH⁻]

4. Stabilité thermique

La stabilité thermique est l'un des facteurs déterminants de la durée de vie d'un catalyseur, étant donné que le frittage thermique est une cause majeure de désactivation irréversible du catalyseur. Par conséquent, lors du choix du matériau à utiliser dans les applications catalytiques, la stabilité thermique est considérée comme un critère important. Il est donc significatif qu'une autre caractéristique principale des apatites soit leur bonne stabilité thermique et chimique. Cette capacité est traduite par leur maintien de stabilité dans une large gamme de pH et de température ⁴⁶.

En outre, l'incorporation des ions dans la structure des apatites peut également affecter les propriétés du réseau cristallin, ce qui renforce ou diminue leur stabilité thermique et chimique. Par exemple, l'introduction d'ions fluorure dans le réseau de l'apatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_{2-2x}\text{F}_{2x}$), avec des quantités variables ($x=0, 0.2, 0.4$ et 1), améliore la stabilité thermique et chimique lorsque $x>0.4$ en entravant le processus de décomposition, comme le montre la Figure 16 ⁹²⁻⁹⁵. Cette étude a révélé l'existence d'une certaine teneur en fluor au-dessus de laquelle la FHA (hydroxyapatite substituée au fluor) présentait une stabilité thermique et chimique nettement améliorée ⁹⁵. Ce phénomène a été expliqué en considérant la structure cristalline de l'hydroxyapatite. Comme le montre la Figure 17, les ions d'hydrogène (H^+) de l'hydroxyapatite ont été disposés dans les interstices atomiques voisins aux ions d'oxygène (O_2), formant des groupes OH^- et étaient orientés de manière aléatoire, ce qui

conférait un certain degré de désordre dans la structure cristalline de l'hydroxyapatite. Une fois les groupes OH^- ont été partiellement remplacés par les groupes F^- , l'hydrogène des ions OH^- est lié aux ions F^- voisins en raison de l'affinité des ions F^- par rapport aux ions oxygène, produisant une structure d'apatite assez bien ordonnée, qui a provoqué l'augmentation de la stabilité thermique et chimique de la matrice hydroxyapatite. Autrement dit, cette étude représente une bonne explication à la supériorité en termes de stabilité de la fluorapatite de manière générale et spécifiquement le phosphate naturel marocain (fluorapatite naturel) par rapport aux autres types des apatites et précisément l'hydroxyapatite. En revanche, d'autres substitutions peuvent réduire la stabilité du matériau en augmentant sa solubilité de telle sous forme de substitutions de strontium, de magnésium, de manganèse et de carbonate ⁹⁶⁻⁹⁸.

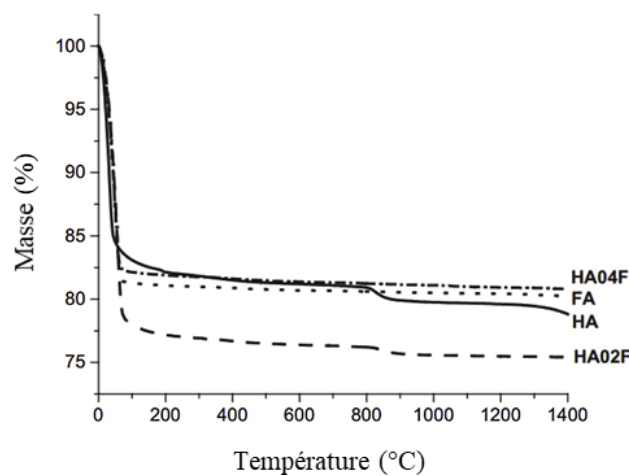


Figure 16 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des poudres hydroxyapatite (HA), hydroxyapatite substituée au fluor (HA04F et HA02F) et fluorapatite (FA) calcinées à 1400°C à l'air sec

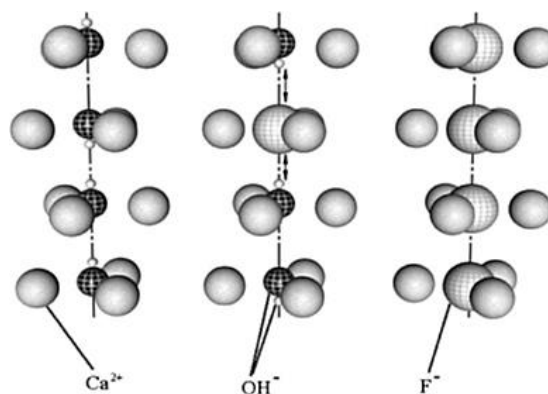


Figure 17 : Arrangement des groupes OH^- et des ions F^- dans les structures cristallines HA, FHA et FA

5. Apatites modifiées

D'un point de vue catalytique, M. Gruselle a divisé les apatites modifiées en trois grandes classes en donnant un exemple pour chaque cas à travers des processus catalytiques décrits ⁷⁸. Ainsi, Kaneda et al. ont résumé leur travaux sur les catalyseurs à base des apatites dans la figure 18 ⁹⁹. Le choix des apatites en tant que support de catalyseur est motivé par les caractéristiques suivantes : (i) des espèces actives monomériques bien définies peuvent être immobilisés sur leur surface, grâce à leur grande capacité d'échange d'ions et la capacité d'adsorption ; (ii) la structure non poreuse peut aider à surmonter les problèmes qui limitent le transfert de masse ; et (iii) les propriétés acido-basiques faibles empêchent les réactions secondaires induites par le support lui-même.

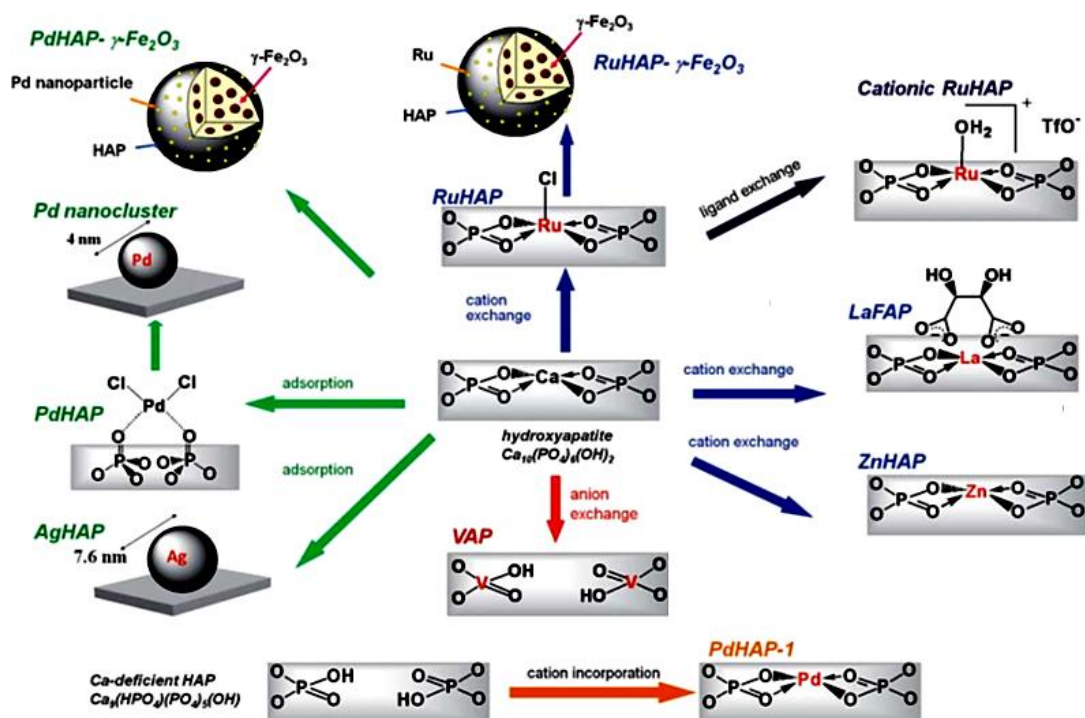


Figure 18 : Résumé des catalyseurs à base des apatites

a. Apatites substituées

Il existe de nombreux exemples d'apatites dans lesquelles les atomes de calcium sont remplacés par des ions métalliques divalents ¹⁰⁰⁻¹⁰³. Tandis que, les groupements tétraèdres PO_4 qui lient les ions calcium peuvent être remplacés par VO_4 ou AsO_4 groupes ^{78,104}.

T. Hara et al. ont démontré qu'une apatite de vanadate de calcium (VAp); dans laquelle le PO_4^{3-} de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) est complètement substitué par le VO_4^{3-} ; agit comme un catalyseur basique hétérogène de haute performance pour diverses

réactions de formation de liaisons carbone-carbone (Figure 19) telles que les réactions de Michael et d'aldol en milieu aqueux et les réactions d'échange H-D utilisant l'oxyde de deutérium ¹⁰⁴.

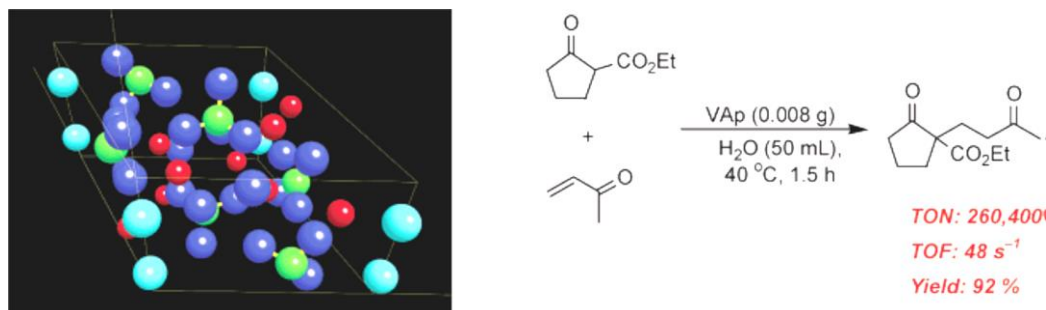


Figure 19 : Apatite de vanadate de calcium (VAp) : catalyseur des réactions de formation de liaisons C-C

b. Apatites comme supports de substances catalytiques actives

Kaneda et Mizugaki ont principalement développé une approche nommée : "Concerto Metal Catalyst" dont les apatites elles-mêmes étaient considérées comme des macro-ligands pour les espèces de métaux actifs ⁹⁹. Ces matériaux inorganiques sont qualifiés comme des supports de catalyseurs nanostructurés avancés qui permettent de contrôler l'emplacement des espèces métalliques catalytiquement actives dans le réseau cristallin, à la surface ou bien dans l'espace inter-couche (Figure 20). Suivant cette approche, les catalyseurs montrent l'effet de "concerto" entre les espèces métalliques actives et les propriétés de surface, et sont donc considérés comme des catalyseurs "concerto". De cette façon, ils ont insisté sur le fait que la création des sites de métaux actifs bien définis sur une surface solide est un avantage pour concevoir des catalyseurs spécifiques. Un autre avantage de tels catalyseurs supportés consiste en l'effet de coopération potentiel entre les espèces actives et les propriétés de la surface.

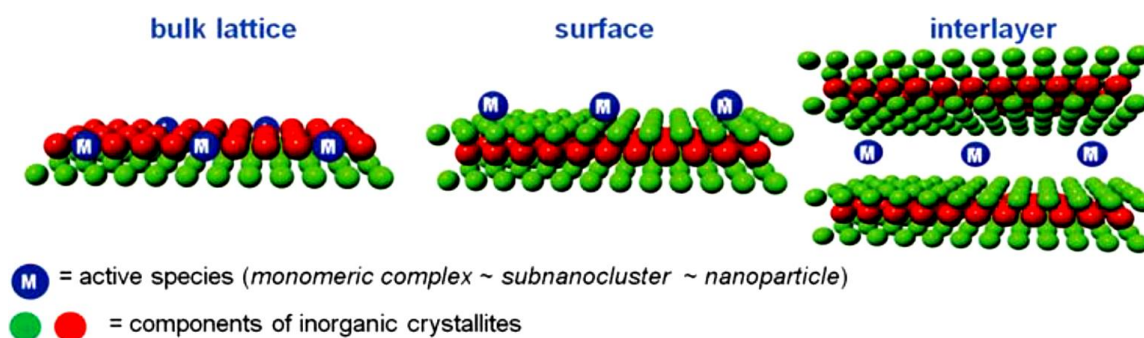


Figure 20 : Conception de catalyseurs utilisant des composés inorganiques cristallins comme macro-ligands

Ainsi, l'équipe de Kaneda a déjà rapporté qu'ils ont dévoilé une nouvelle stratégie pour la conception de catalyseurs hétérogènes de haute performance utilisant l'hydroxyapatite comme macro-ligand pour les centres catalytiques actifs (Figure 21) ¹⁰⁵. Ils ont indiqué que le choix des hydroxyapatites comme supports de catalyseur est motivé par les avantages suivants: (i) des espèces actives monomères bien définies peuvent être immobilisées sur leur surface sur la base de multiples fonctionnalités, par exemple la capacité d'échange de cations, la capacité d'adsorption et la non-stœchiométrie, (ii) leur caractère hydrophile permet des réactions en douceur dans des conditions aqueuses, et (iii) en raison de leur structure robuste, aucune lixiviation de métal n'est observée, les catalyseurs sont recyclables sans aucune perte d'activité.

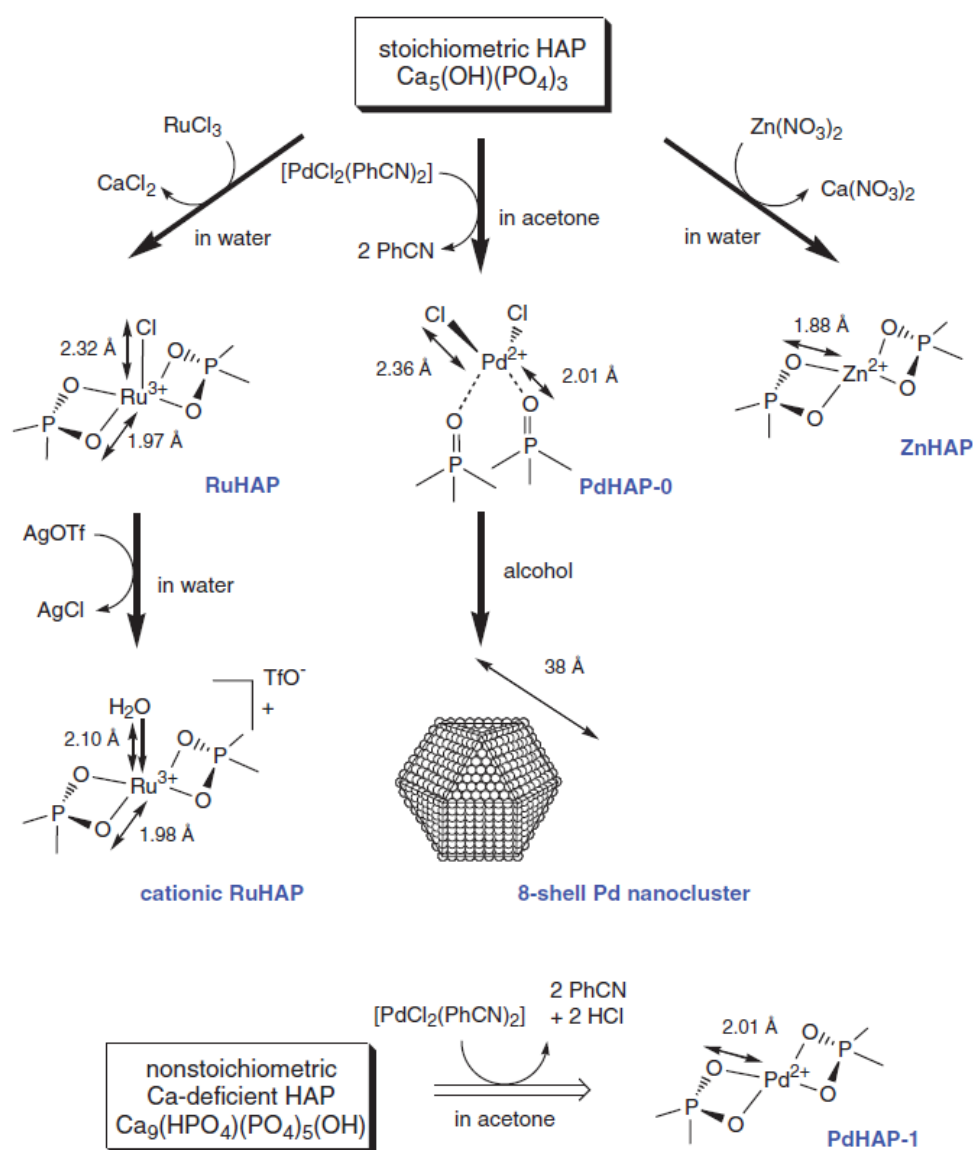


Figure 21 : Stratégie pour la conception de catalyseurs à base d'hydroxyapatite

Cette conception des catalyseurs concerto nanostructurés utilisant des composés à base des apatites est fondée sur les propriétés (a) d'échange cationique, (b) d'échange anionique et (c) de capacité d'adsorption. Par conséquent, la création de sites de métaux actifs bien définis sur une surface solide ouvre non seulement une voie vers des matériaux qui augmentent les performances catalytiques, mais aide également à comprendre les fondements moléculaires de la catalyse hétérogène.

c. Apatites comme macro-ligands pour des composés organométalliques

Un autre concept reposant cette fois-ci sur les apatites en tant que macro-ligands pour les composés organométalliques a été développé par plusieurs auteurs ^{106,107}. Ce concept est basé sur la capacité soit des groupes phosphates situés à la surface à se lier directement à un ion métallique de transition, soit des ions de calcium situés à la surface à se lier à la partie anionique d'un ligand organique complexant un ion métallique de transition. Un de ces exemples a été illustré par le phosphate tricalcique apatitique qui a été utilisé comme support pour la catalyse en phase aqueuse supportée (SAPC) en utilisant un complexe de rhodium dinucléaire comme ligands hydrophiles ¹⁰⁶. Ces apatites modifiées ont été aussi décrites dans le cas de catalyseur supporté à base de complexe organométallique de rhodium (Rh) (Schéma 2) ¹⁰⁷.

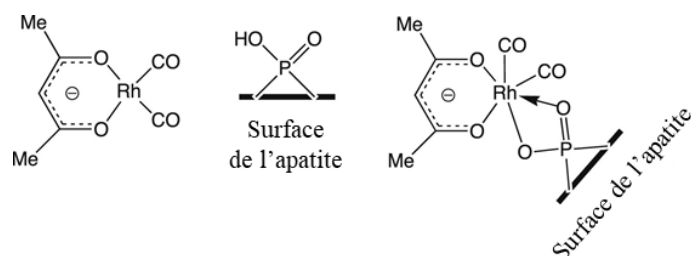


Schéma 2 : Complexe de rhodium lié sur une surface d'apatite par un groupe phosphate

6. Applications catalytiques des apatites modifiées

Dans leur article de synthèse bibliographique, Kaneda and Mizugaki ont rapporté les différentes conceptions des catalyseurs hétérogènes à haute performance utilisant des matériaux à base d'apatite pour la synthèse organique en phase liquide ¹⁰⁸. Ils ont décrit à travers les recherches récentes que les apatites présentent des caractéristiques uniques et sont utilisées pour concevoir des catalyseurs hétérogènes métalliques à haute performance, comprenant soit des complexes métalliques de surface monomériques ou bien des nanoparticules métalliques sur la surface d'apatite comme des macro-ligands, pour des applications catalytiques de synthèse organique en phase liquide telles que l'oxydation

sélective, hydrogénation/hydrogénolyse, formation de liaison carbone-carbone et fixation du CO₂ (Figure 22). Cette approche s'appuie sur des espèces de métaux actifs bien définies sur la surface de l'apatite qui correspond au concept de "catalyseur supporté à base d'apatite".

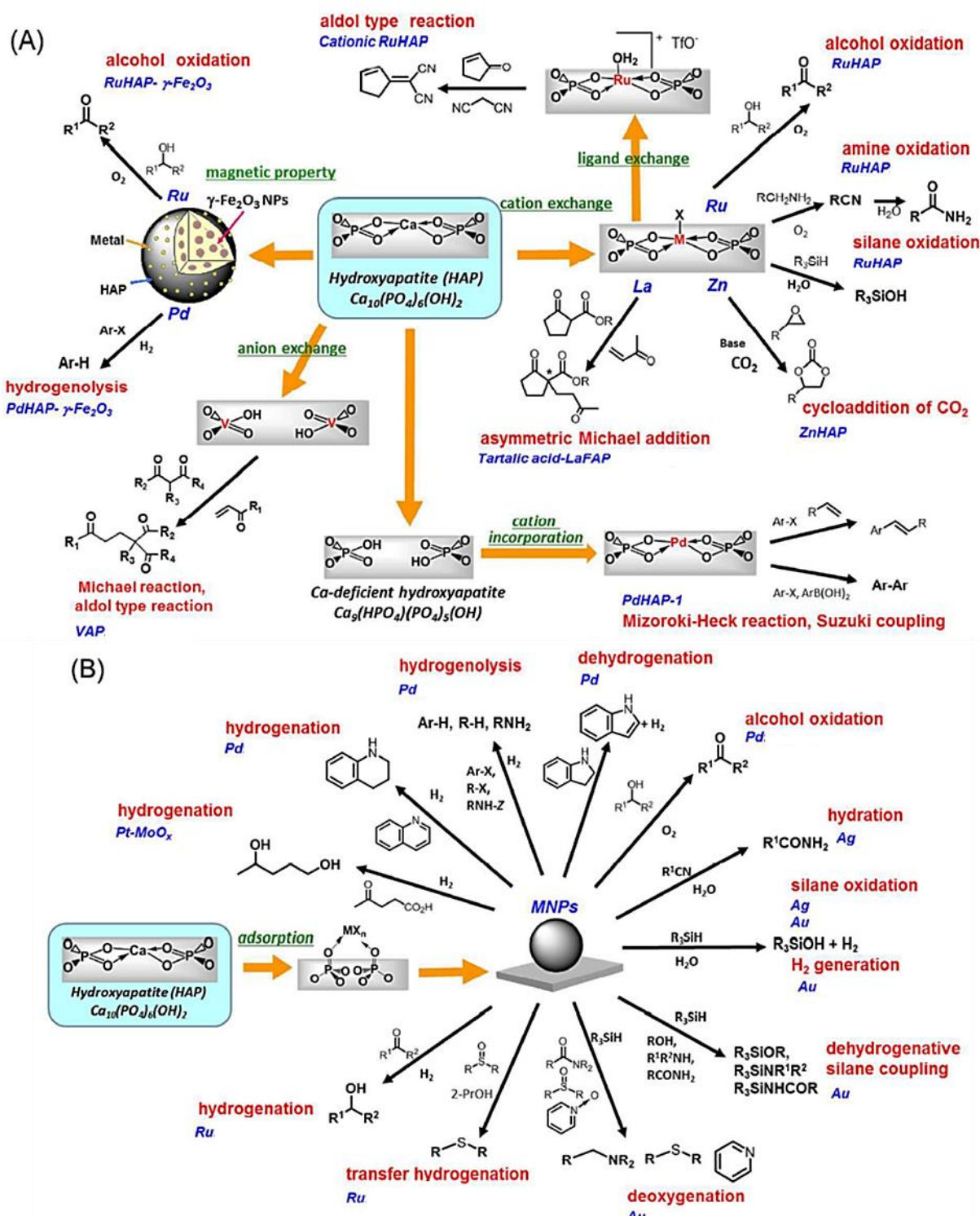


Figure 22 : Conception de catalyseurs à base d'apatite pour la synthèse organique en phase liquide : (A) Complexes de surface et (B) nanoparticules métalliques supportées

Ces catalyseurs hétérogènes prometteurs présentent un potentiel de réutilisation prolongée et de récupération facile des mélanges réactionnels dans des systèmes discontinus, et peuvent être appliqués à des systèmes à flux continu, ce qui favorise la durabilité et la productivité de la synthèse organique à l'échelle préparative ¹⁰⁸.

7. Caractérisations des apatites modifiées

a. Caractérisation des catalyseurs et des supports à base d'apatite naturel

Plusieurs techniques physico-chimiques sont utilisées pour caractériser le phosphate naturel comme catalyseur ou support catalytique. Parmi les techniques connues, La diffraction des rayons X, l'infrarouge et la MEB sont utilisés pour caractériser les structures et les microstructures du phosphate naturel, tandis que les analyses thermogravimétriques servent à étudier les propriétés thermiques et les transformations de phase ¹⁰⁹. L'analyse ATD-ATG a été utilisée pour étudier le comportement thermique du phosphate naturel qui représente un processus endothermique accompagnant une perte de poids rapide et importante à 780°C, en raison de la décomposition du carbonate et de la réorganisation de la structure de l'apatite (Figure 23). Ainsi, Les deux premiers processus endothermiques correspondent à la perte d'eau (à 150°C) et à la décomposition de la matière organique (à 350°C) ¹⁰⁹.

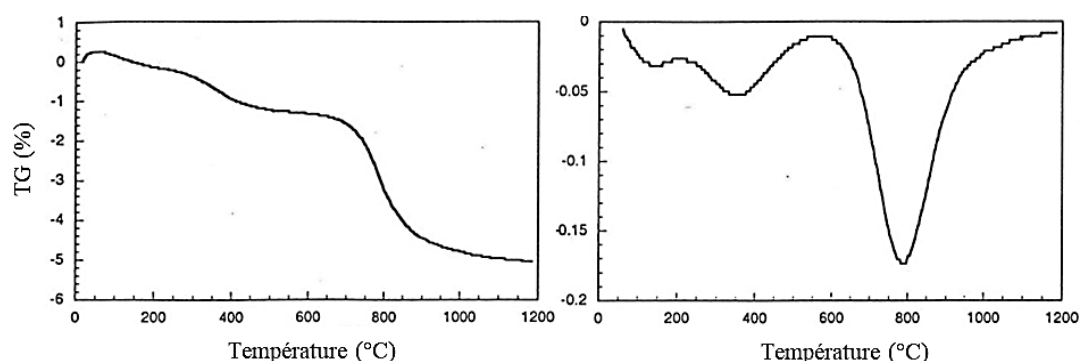


Figure 23 : Mesure ATD-ATG du phosphate naturel

Dans une étude sur l'amélioration des propriétés structurales et minéralogiques de la roche phosphatée tunisienne, Daik et al. ont rapporté que la modification de la structure physique de l'échantillon traité par rapport au minerai brut a été étudiée par le MET (Figure 24). Cette procédure a permis l'étude des altérations de la structure, l'agglomération, la porosité, la morphologie, la composition et la distribution, avec une identification qualitative et semi-quantitative des éléments ¹¹⁰.

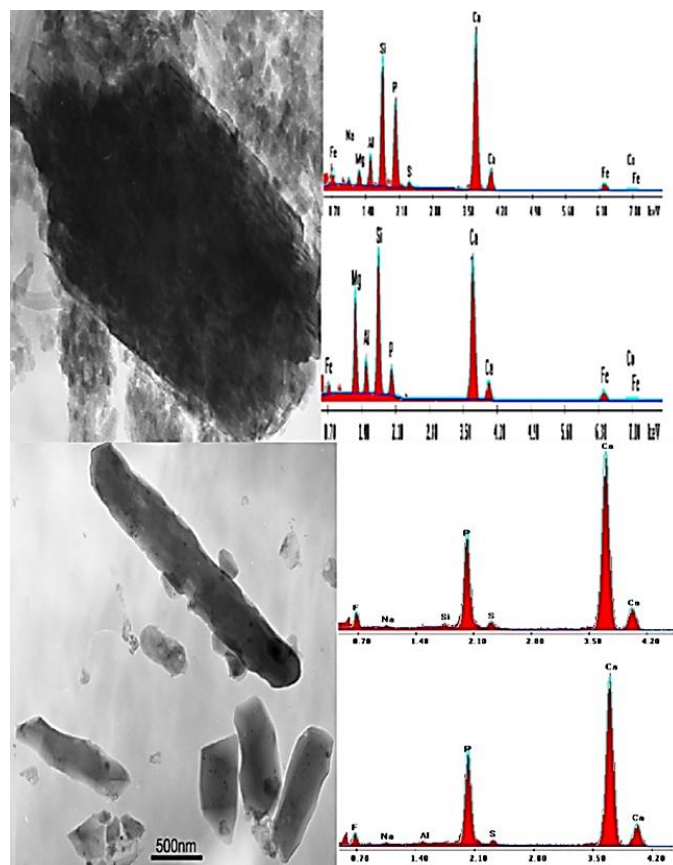


Figure 24: Analyse MET et EDX de la roche phosphatée tunisienne avant et après traitement

En catalyse hétérogène, les techniques microscopiques sont considérées parmi les caractérisations nécessaires pour un support catalytique ou un catalyseur hétérogène pour bien étudier la surface et la composition de ces matériaux à l'échelle micro et nano. Plusieurs études faisant appel à la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDX), ont été rapportées sur le phosphate naturel (PN) et les catalyseurs supportés à base de ce matériau. Dans leur étude de phosphate naturel modifié au vanadium, Dakkach et al. ont indiqué que l'examen des images MEB révèle que le PN est caractérisé par de microparticules en forme d'ovoïde ou de bâtonnet hexagonal, dû à la structure cristalline du matériau (Figure 25 - colonne a), tandis que le catalyseur préparé V/PN a présenté un net changement de la morphologie (Figure 25 - colonne b) ¹¹¹. Dans une autre étude, Essamlali et al. ont réalisé une analyse MEB-EDX (Figure 26) ¹¹², du phosphate naturel (PN) et du catalyseur supporté à base de TiO_2 (TiO_2/NP). Les images MEB ont montré cette fois-ci la présence de microparticules de géométrie irrégulière du phosphate naturel sous la forme agglomérée ainsi que la morphologie de surface du catalyseur n'était pas identique à celle du support du PN. Cependant, l'analyse EDX montre que TiO_2 a été incorporée dans la surface du support avec une bonne stabilité de la composition de l'apatite.

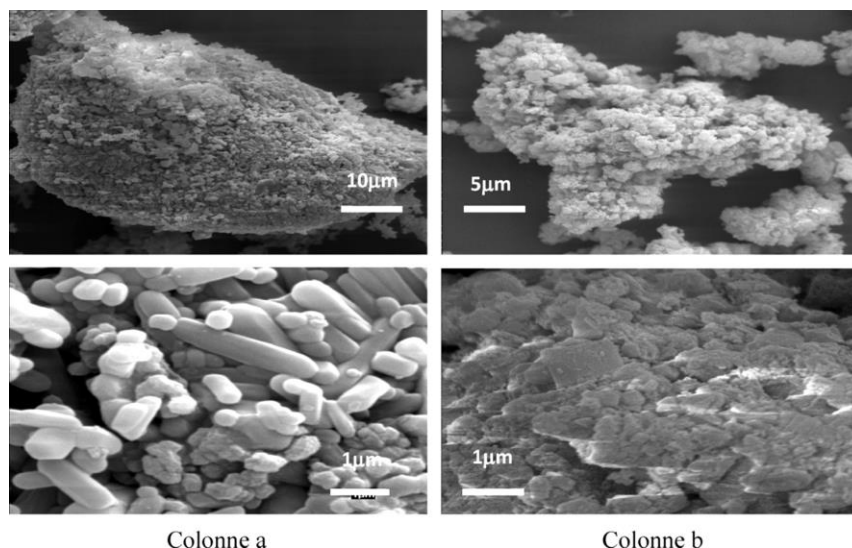


Figure 25 : Analyse MEB du PN (Colonne a) et du catalyseur V/PN (colonne b)

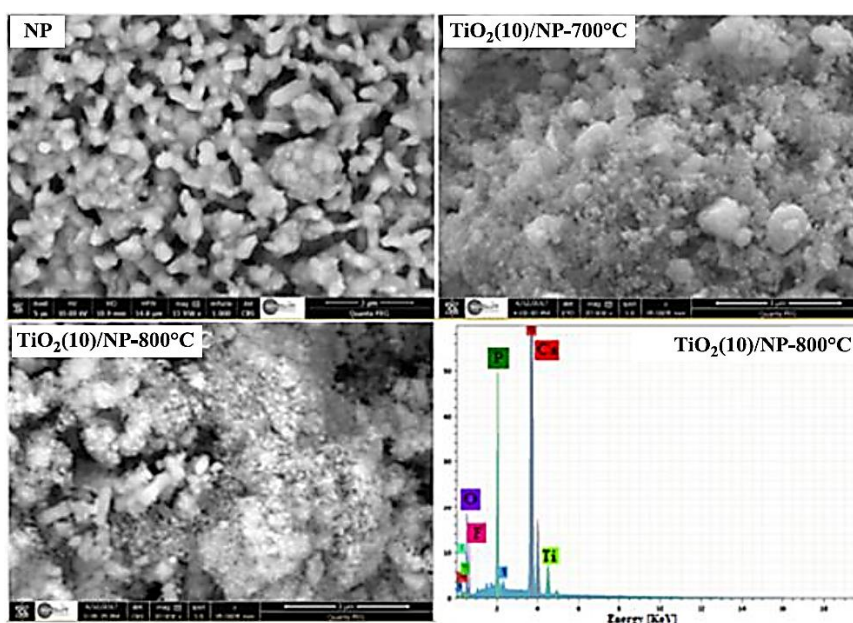


Figure 26 : Analyse MEB-EDX du PN et du catalyseur TiO₂/NP

Peu d'exemples portant sur l'étude du phosphate naturel par microscopie électronique à transmission (MET) sont reportés dans la littérature avec une insuffisance en termes de qualité d'analyse et d'interprétation et précisément pour le cas du support (phosphate naturel). Pour étudier des systèmes catalytiques de platine reposant sur des phosphates naturels, Hidalgo-Carrillo et al. ont effectué des analyses MET pour les différents matériaux étudiés¹¹³. Ils ont supposé que les phosphates naturels ne représentent pas un bon support pour l'étude par la technique MET dû aux régions noires qui ne pourraient pas être attribuées au platine à cause de la similarité des images (Figure 27). Tandis que, Essamlali et al. ont réalisé l'analyse seulement au système catalytique TiO₂/NP avec une légère différence par rapport à l'étude précédente dû à la présence des nanoparticules métalliques (figure 28)¹¹².

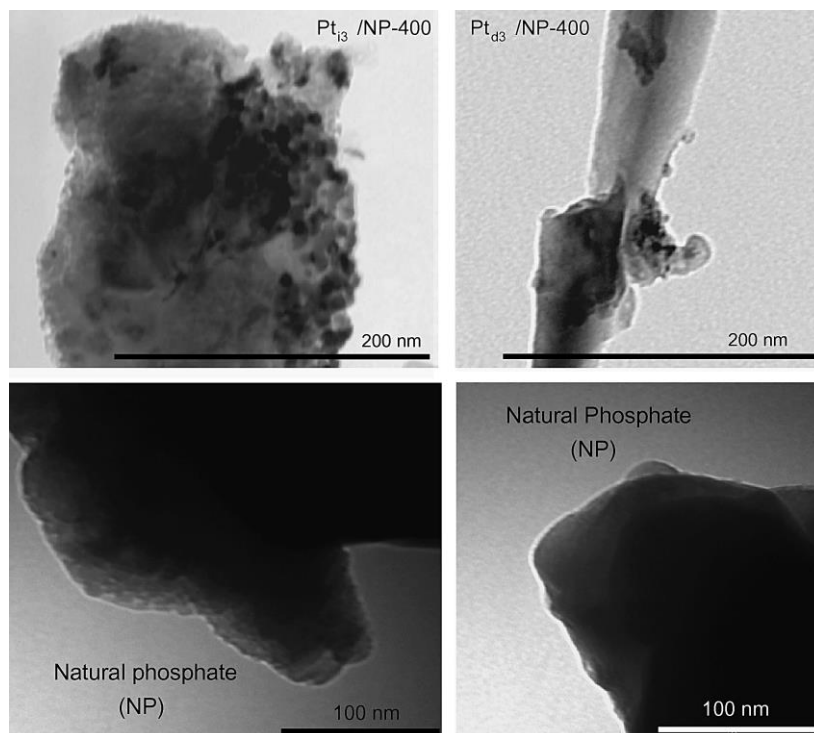


Figure 27 : Analyse MET du PN et du système Pt/NP

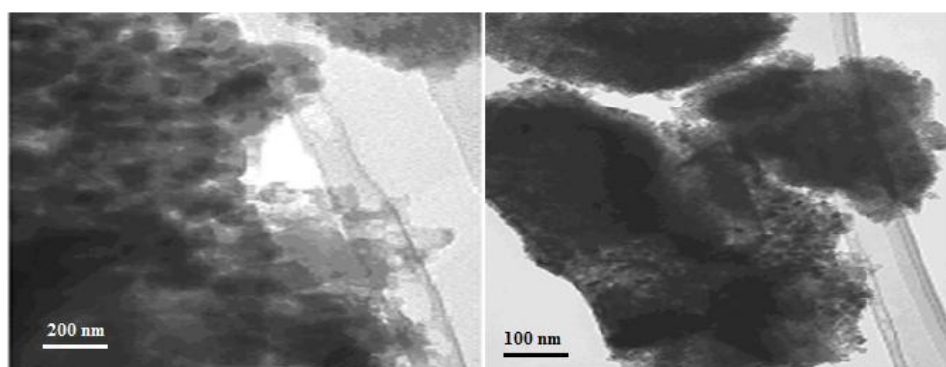


Figure 28 : Analyse MET du système TiO₂/NP

b. Caractérisation des catalyseurs et des supports à base d'apatite synthétique

Contrairement aux apatites naturelles, différentes études par microscopie électronique à transmission des analogues synthétiques sont présentes dans la littérature ¹¹⁴⁻¹¹⁷. Dans une étude récente, Guo et al. ont rapporté une analyse MET bien détaillée du support et des différents matériaux préparés lors de la recherche de nanocatalyseurs à base de composite TiO₂-Hydroxyapatite ¹¹⁷. Les images MET ont montré que le support HAP a une structure de nano-tiges presque uniforme (Figure 29). Les nano-tiges ont un diamètre d'environ 30-40 nm, et leur longueur dépasse les centaines de nanomètres. De plus, de nombreux lacunes (pores) ont été présentées sur l'HAP. Ainsi, la dispersion et la distribution des espèces métalliques à l'échelle nanométrique ont été observées.

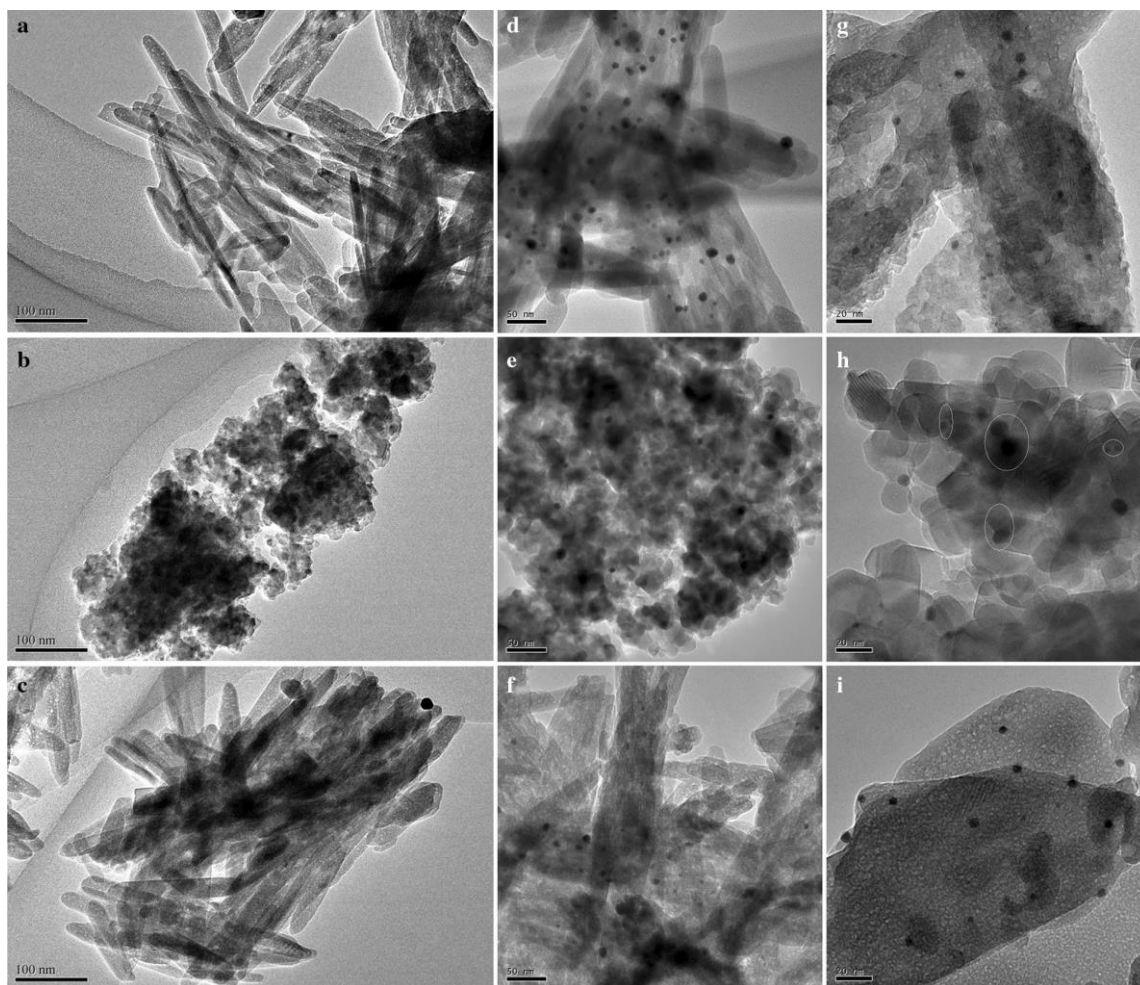


Figure 29 : MET de l'HAP (a), TiO_2 (b), TiO_2 -HAP (c), Au/HAP-300 (d), Au/ TiO_2 -300 (e), Au/ TiO_2 -HAP-300 (f), Au/HAP-600 (g), Au/ TiO_2 -600 (h) et du Au/ TiO_2 -HAP-600 (i)

Parmi les avantages de l'utilisation de la technique de caractérisation MET pour les catalyseurs supportés, on trouve l'identification des nanoparticules des espèces métalliques dans le cas des catalyseurs à base de nanoparticules. C'est le cas étudié par Mitsudome et al. lors de la préparation de catalyseur à base de nanoparticules d'argent supporté sur l'hydroxyapatite (AgHAP) ¹¹⁸. Ils ont montré que des nanoparticules d'Ag, d'un diamètre moyen de 7,6 nm, avec une distribution de taille étroite et un écart-type de 1,8 nm, se formaient à la surface du support HAP (Figure 30).

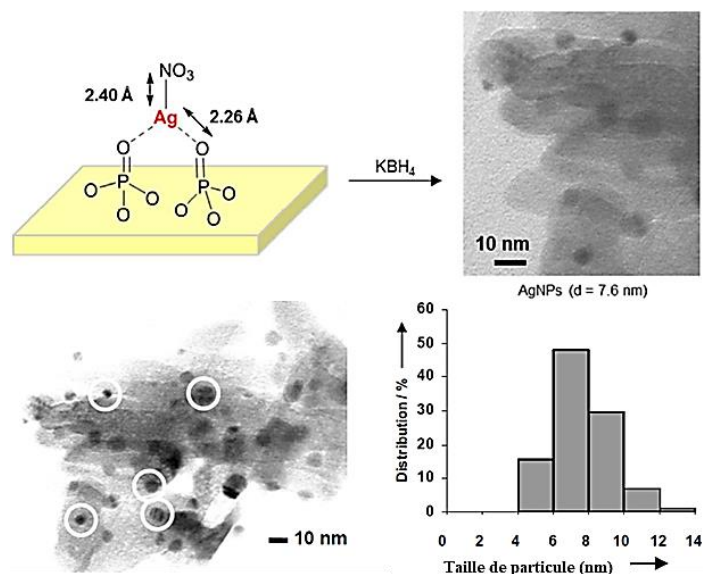


Figure 30 : Préparation et analyse MET du AgHAP

Dans une investigation de sorption des ions tartrate vers le calcium modifié par le lanthane (III), Aissa et al. ont montré une certaine similarité entre les images typiques des cristaux de l'HAP et la FAP, respectivement, et présentant de longs monocristaux réguliers de 50-500 nm (Figure 31) ¹¹⁹.

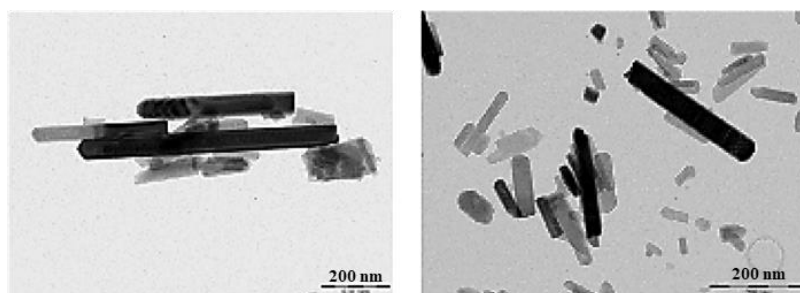


Figure 31 : Images MET de la morphologie d'HAP (à gauche) et de FAP (à droite)

VI. Catalyseur de palladium supporté sur apatite

1. Chimie de palladium et application en catalyse hétérogène

1.1. Palladium en chimie organique

Le palladium (Pd), nommé d'après l'astéroïde Pallas, est sans doute le métal le plus polyvalent et le plus omniprésent dans la synthèse organique moderne ¹²⁰⁻¹²². Les procédés à base de palladium sont devenus des outils essentiels, couvrant d'innombrables applications dans les synthèses de produits naturels, polymères, produits agrochimiques et pharmaceutiques. Ces champs d'applications étendus sont considérablement dus à la capacité

du palladium à participer aux transformations catalytiques, ainsi qu'à sa forte tolérance au groupe fonctionnel.

Il existe un certain nombre de réactions bien connues qui mettent en œuvre le palladium, notamment les couplages croisés Heck, Suzuki, Stille et Buchwald-Hartwig, le processus Wacker et l'allylation Tsuji-Trost ^{120–123}. De plus, le palladium permet également l'hydrogénation, l'hydrogénolyse, la carbonylation, la formation de liaisons C-C, C-O, C-N et C-S, la cyclo-isomérisation ainsi que des réactions péricycliques ^{120–122,124,125}. Les méthodes à base de palladium sont généralement connues par leurs conditions douces permettant des rendements élevés, avec d'excellents niveaux de stéréo-, régio- et de chimio-sélectivité. La catalyse en domino, où de multiples transformations catalysées par le palladium sont effectuées en une seule étape, est également une puissante extension de cette chimie ¹²⁶.

1.2. Palladium dans les nanotechnologies vertes

La recherche en nanotechnologies dans le domaine de la catalyse a connu une évolution rapide au cours de la dernière décennie et a conduit au développement de nouveaux matériaux catalytiques à l'échelle nanométrique ¹²⁷. De nombreuses propriétés, connues pour être constantes dans les catalyseurs massiques, varient en fonction de la taille, la forme et la structure de surface des nanocatalyseurs ¹²⁸. Diverses caractéristiques physiques et processus chimiques ont été exploités dans la synthèse de plusieurs nanomatériaux y compris des catalyseurs à base de nanoparticules métalliques ¹²⁹. Toutefois, ces méthodes restent coûteuses et impliquent l'utilisation des produits chimiques dangereux qui sont responsables de divers risques biologiques à travers la formation de sous-produits toxiques, de déchets nuisibles et de polluants nocifs. Il y a donc un intérêt croissant pour le développement des méthodes alternatives "nanotechnologies vertes", respectueuses de l'environnement et durables (Figure 32) ^{130,131}.

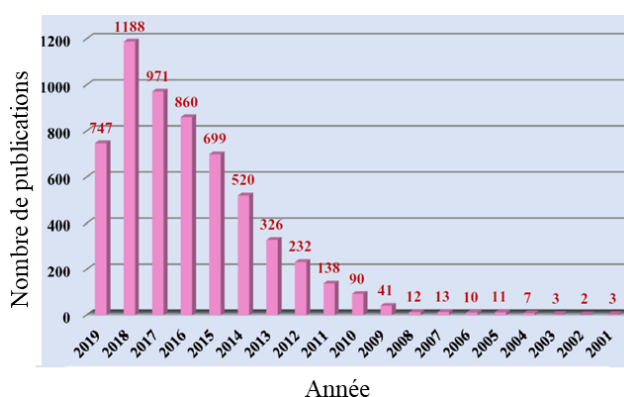


Figure 32 : Progrès dans la synthèse des nanostructures à l'aide de sources vertes

Pour une mesure plus écologique, la biosynthèse des nanoparticules représente une voie prometteuse comme une tendance et une perspective d'avenir pour une exploitation verte et durable des nanocatalyseurs ¹³²⁻¹³⁴. Cette tendance accrue a été rapportée par Nasrollahzadeh et al. dans leur synthèse bibliographique sur les progrès récents dans l'élaboration, la caractérisation et les applications étendues des nanoparticules de Pd biosynthétisées pour des applications environnementales et catalytiques ¹³⁵. Ainsi un mécanisme a été proposé pour la biosynthèse des nanoparticules de Pd (Schéma 3). Ces nanoparticules biosynthétiques à base de Pd ont été identifiées comme des nanocatalyseurs précieux et respectueux de l'environnement dans diverses réactions catalytiques en raison de leur excellente activité et de leur sélectivité.

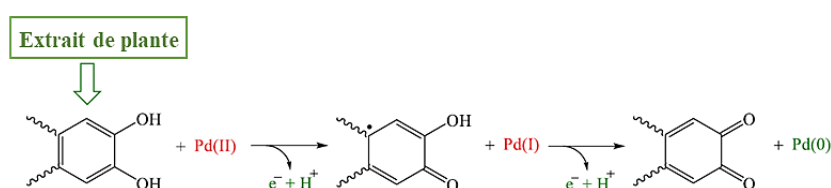


Schéma 3 : Mécanisme proposé pour la biosynthèse des nanoparticules de Pd

Cette méthode de biosynthèse a permis une préparation écologique des nanoparticules sphériques de palladium (20-25 nm) déterminé à l'aide d'analyse EDS et des images MET (Figure 33) ¹³⁶. Cependant, certains paramètres physico-chimiques des nanoparticules de Pd tels que la stabilité, la distribution et la dispersion des espèces métalliques montrent bien la nécessité de l'utilisation d'un support catalytique. Ces paramètres ont été mis à l'étude lors de la biosynthèse des nanoparticules de Pd qui ont été déposées sur l'oxyde de graphène réduit (RGO) pour empêcher l'agglomération et simplifier leur séparation (Figure 34) ¹³⁷.

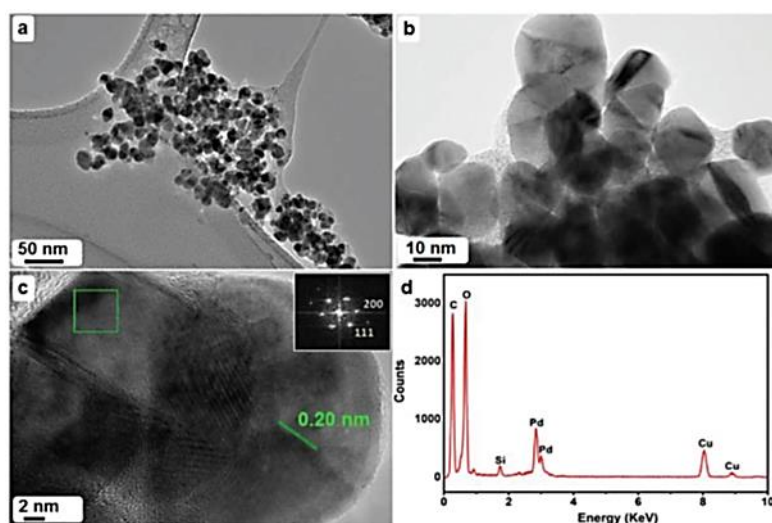


Figure 33 : MET (a, b et c) et analyse EDS des nanoparticules de Pd

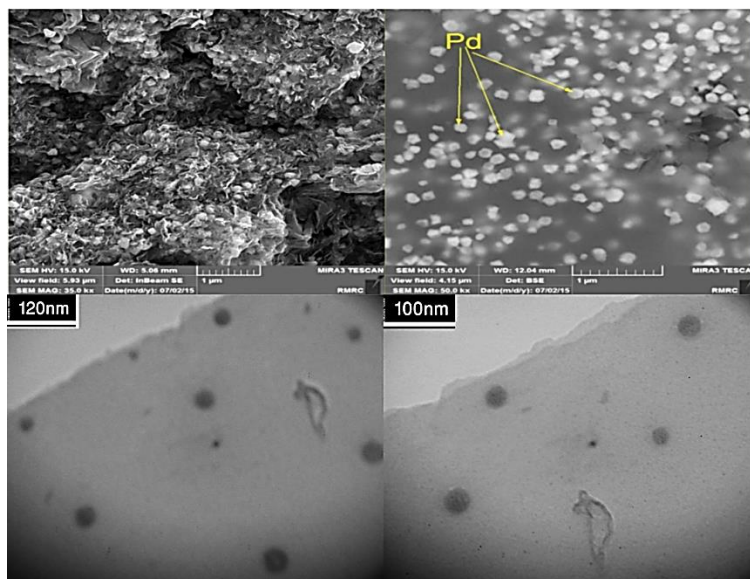


Figure 34 : Analyses MEB et MET des nanoparticules de Pd supportées sur RGO

2. Méthodes de préparation et caractérisation de Palladium supporté sur des apatites

2.1. Palladium supporté sur les apatites synthétiques

Une caractéristique de l'HAP est la présence d'une forme non stœchiométrique à structure cristalline inchangée, c'est-à-dire la forme déficiente en Ca^{2+} (HAP-1), $\text{Ca}_{10-n}(\text{HPO}_4)_n(\text{PO}_4)_{6-n}(\text{OH})_{2-n}$ ($0 < n < 1$, $1,5 < \text{Ca/P} < 1,67$)¹⁰⁸. La déficience de charge causée par le manque de Ca^{2+} est compensée par la liaison de H^+ avec les ions PO_4^{3-} et l'élimination de OH^- . En se basant sur ce principe et la considération d'hydroxyapatite comme macro-ligand, le complexe de palladium (PdHAP-1) lié à l'hydroxyapatite non stœchiométrique déficiente en Ca^{2+} , $\text{Ca}_9(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_5(\text{OH})$, a été synthétisé par traitement du support avec $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ dans une solution d'acétone¹³⁸. Une étude précédente, propose une comparaison entre le Pd supporté sur hydroxyapatite stœchiométrique et non stœchiométrique déficiente (HAP-0 et HAP-1)¹³⁹. Par conséquent, une espèce monomère de PdCl_2 a été greffée par chimisorption sur la surface d'HAP-0, tandis qu'un complexe monomère de phosphate Pd^{II} entouré de quatre oxygènes a été formé dans un site déficient en Ca^{2+} du HAP-1 (Schéma 4). On en déduit que deux espèces uniques de Pd monomère avec des environnements intrinsèquement différents peuvent être créées sur les surfaces solides par un contrôle précis des rapports Ca/P.

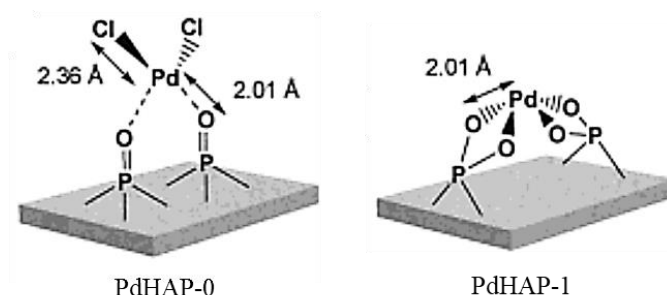


Schéma 4 : Structures de surfaces proposées pour PdHAP-0 et PdHAP-1

Basant sur sa capacité adsorptive, l'hydroxyapatite stœchiométrique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ a été traitée de la même manière par $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ dans l'acétone pour l'oxydation catalytique des alcools. Il a été prouvé que l'espèce monomère de PdCl_2 chimisorbée à la surface d'HAP se transforme facilement en nanoclusters de Pd^0 ayant une distribution de taille étroite en présence d'alcool (Figure 35) ¹⁴⁰.

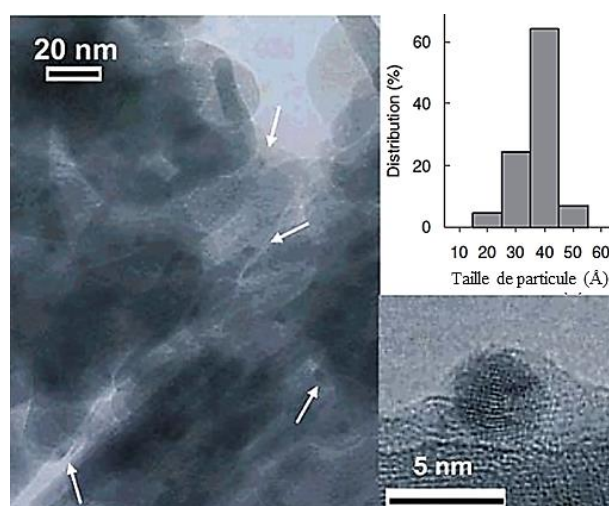


Figure 35 : Analyses MET et distribution de taille de nanocluster de Pd à coquille de 8 sur HAP après oxydation du 1-phényléthanol

2.2. Palladium supporté sur une apatite naturelle

Une multitude de travaux traitant des catalyseurs de palladium supportés sur des apatites synthétiques, a été rapporté dans la littérature ^{99,105,108,141}. En revanche, peu de travaux ont été consacrés au phosphate naturel comme support catalytique au palladium ^{142–146}.

Deux méthodes principales de préparation ont été étudiées, l'imprégnation chimique et l'imprégnation physique (réaction en phase solide) ^{144–146}. En 2013, la première méthode de préparation d'un catalyseur de palladium à base de phosphate naturel a été investiguée par Hassine et al. ¹⁴⁴. Cette préparation, est basée sur le principe d'une méthode d'imprégnation par solvant organique ¹³⁹.

a. Méthode chimique

Jusqu'à présent, deux méthodes chimiques sont décrites dans la littérature :

Dans la première méthode, Le phosphate naturel (PN) utilisé est extrait d'un minéral de la région de Khouribga (Maroc). Ainsi, un échantillon de taille de grain comprise entre 100 et 400 μm est lavé à l'eau et calciné à 900 °C pendant 2 h, puis lavé à nouveau et recalciné à 900 °C pendant 30 min et enfin broyé (63-125 μm). L'échantillon obtenu (2 g) est agité dans 100 ml d'une solution d'acétone de $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ (2,8 M) à température ambiante pendant 8h. Enfin, la suspension obtenue est filtrée, lavée à l'acétone et séchée sous vide, donnant ainsi le catalyseur PdNP ¹⁴⁴.

La caractérisation du PdNP a été effectuée par diverses méthodes d'analyses (Figure 36) ¹⁴³. A travers l'analyse DRX, la structure du PN est similaire à celle de la fluorapatite. De même, les pics DRX du PdNP sont similaires à ceux du phosphate naturel. La surface spécifique BET du PN a diminué de 2 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ à 1,7 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ après imprégnation. Les images MEB illustrent une microstructure homogène pour PN, tandis que PdNP, seuls des agglomérats compacts de particules ont été révélés. L'analyse XPS, montre que le complexe PdCl_2 n'existait pas seul, mais également différentes espèces dans différents états d'oxydation.

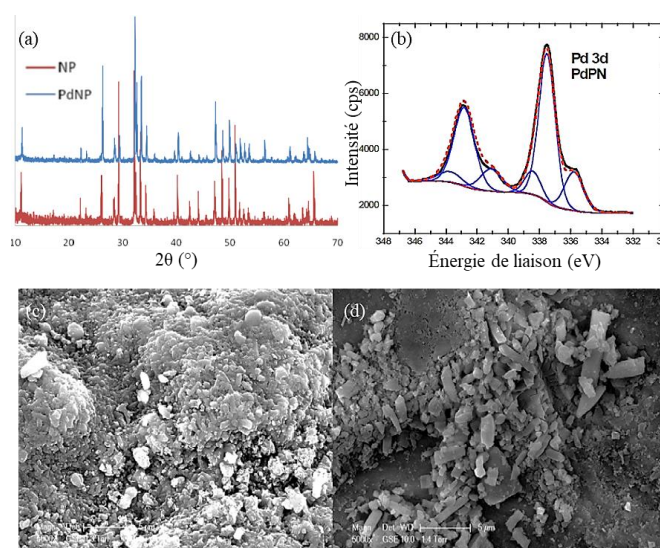


Figure 36 : DRX du phosphate naturel et du PdNP (a), XPS du Pd^{2+} dans le PdNP (b) ainsi que les images MEB du PN (c) et du PdNP (d)

La deuxième méthode repose sur l'imprégnation chimique en milieu ¹⁴⁶. Ainsi, le phosphate naturel (PN) obtenu de la région de Khouribga (Maroc), avant son utilisation est traité par des techniques impliquant l'attrition, le tamisage, des calcinations (900 °C), le

lavage et la recalcination. Le catalyseur PdO/NP, avec un rapport massique de 10%, a été synthétisé à l'aide de poudre de phosphate naturel et de solution aqueuse de chlorure de palladium par imprégnation. Après une agitation de 2,5 h à température ambiante, le mélange est séché à 100 °C pendant la nuit et calciné à 900 °C à l'air pendant 14 h. La forme de poudre du PdO/NP a été obtenue en broyant le composite et en le tamisant à travers un tamis de 100 mailles (150 µm).

L'analyse MEB du phosphate naturel et PdO/NP (Figure 37) a montré un changement dans la morphologie du PN, après l'ajout de palladium, sous une forme de mosaïque qui apparaît sur la surface du PdO/NP. La caractérisation du PdO/NP par spectroscopie IR a révélé la présence des bandes caractéristiques des groupes de phosphate à 470, 560-600, 960, 1030-1120 cm^{-1} . Le suivi du processus de calcination par DRX indique qu'à partir de 500 °C la présence de nouvelles raies correspondent aux oxydes de palladium avec une modification de l'intensité des raies du PN. Ceci, montre bien que la réaction en phase solide entre le PdCl_2 supporté et le support du phosphate de calcium commence précisément entre 400 et 500 °C pendant le processus de décomposition des chlorures. De même, une perte de poids a été indiquée entre 600 et 900 °C, confirmant bien que la réaction en phase solide entre le PdCl_2 et le PN ne se produit qu'à haute température. Par conséquent, la surface spécifique du PdO/NP est légèrement supérieure ($8,9 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) par rapport au PN.

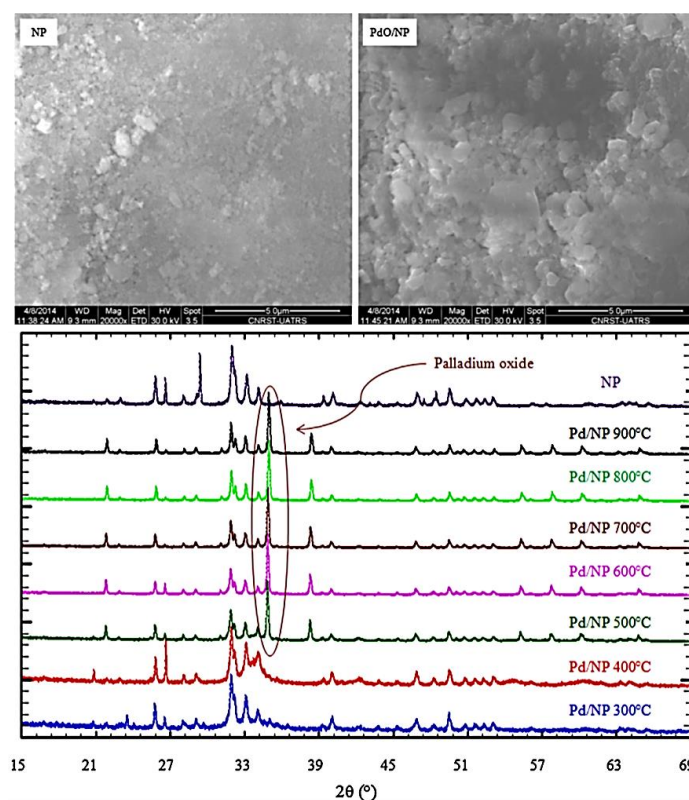


Figure 37 : Images MEB et analyses DRX du PN et PdO/NP

b. Méthode physique

La méthode physique repose sur une réaction par voie solide ¹⁴⁵. En effet, divers catalyseurs à base de particules de palladium dispersées sur du phosphate naturel (Pd-NP) ont été synthétisées, par une réaction à l'état solide entre le PdCl₂ et le phosphate naturel (PN). Les mélanges ont été broyés puis traités progressivement à une vitesse de 50° h⁻¹ jusqu'à 900 °C pendant 12 h. Les matériaux synthétisés ont été exposés aux analyses pour caractérisation (Figure 38).

Il a été indiqué que la taille des particules de Pd-NP est plus grande que celles du PN. L'analyse IR a montré des bandes attribuées aux groupes phosphate et hydroxyle d'apatite cristalline. De même que l'étude précédente, le suivi du processus de calcination par DRX, indique également la présence de nouvelles raies dans les échantillons Pd-NP avec une modification de l'intensité des raies du PN.

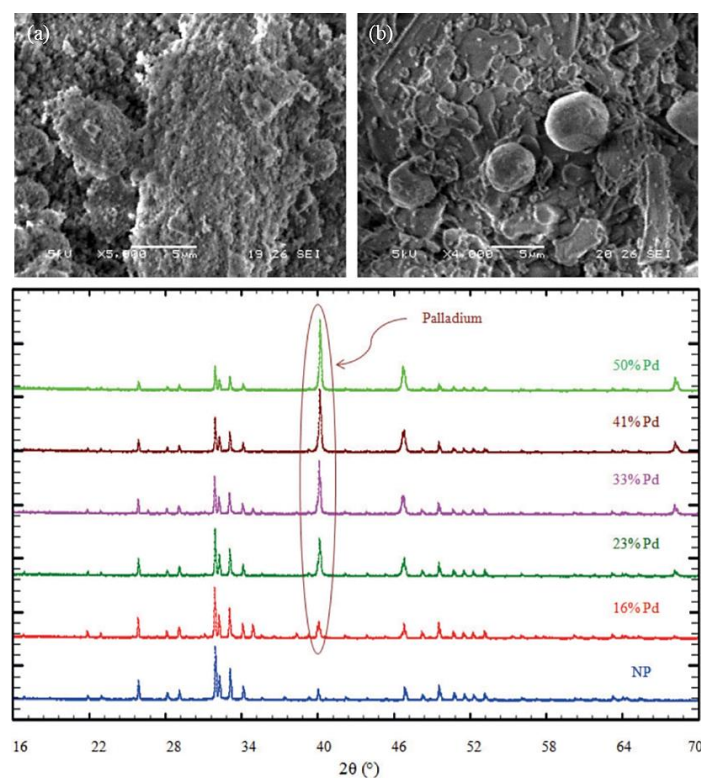


Figure 38 : Images MEB et analyses DRX du PN (a) et Pd-NP (b)

VII. Conclusion

Pendant les deux dernières décennies, les catalyseurs de palladium à base d'apatite continuent à générer un grand potentiel d'application catalytique dans divers domaines chimiques ou parachimiques. Divers travaux ont traité les catalyseurs de palladium supportés sur des apatites synthétiques. Cependant, peu de travaux ont été dédiés à leurs équivalents naturels.

Deux méthodes de préparation de palladium supporté sur le phosphate naturel ont été étudiées jusqu'à présent. Ces méthodes sont traduites par des imprégnations chimique et physique (réaction en phase solide). Ainsi, l'étude de nouveaux catalyseurs de palladium basé sur le phosphate naturel marocain constituera un outil de choix à la valorisation des ressources naturelles marocaines.

Chapitre II : Préparation et Caractérisation des Pd@NP : Résultats et Discussions

I. Introduction

Les catalyseurs supportés présentent un intérêt très élevé dû à leur versatilité, leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie. De plus, les catalyseurs supportés utilisés en faibles quantités permettent d'atteindre des rendements de production élevés en divers procédés industriels. Leur processus de fonctionnement permet leur récupération à la fin de la réaction, la limitation des phénomènes d'agglomération entre les espèces métalliques ainsi qu'une meilleure stabilité des espèces actives. Ils sont largement utilisés dans les secteurs industriels tels que la chimie de base (raffinage et pétrochimie) et la chimie fine.

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse de nouveaux catalyseurs à base de nanoparticules de palladium supportées sur le phosphate naturel mésoporeux. Ainsi qu'une présentation des résultats et interprétations des diverses méthodes de caractérisations physico-chimiques du support PN mésoporeux et les catalyseurs préparés Pd@NP (1, 5 et 10%) sera discutée.

II. Nanoparticules de palladium

1. Préparation de nanoparticules de Pd

Une solution de H_2PdCl_4 a été utilisée pour la préparation des nanoparticules de palladium en présence du carboxyméthylcellulose de sodium (CMCNa) comme stabilisant sans faire appel à un agent de réduction. Le suivi de la réaction de réduction est effectué par spectroscopie UV-Vis (Figure 1).

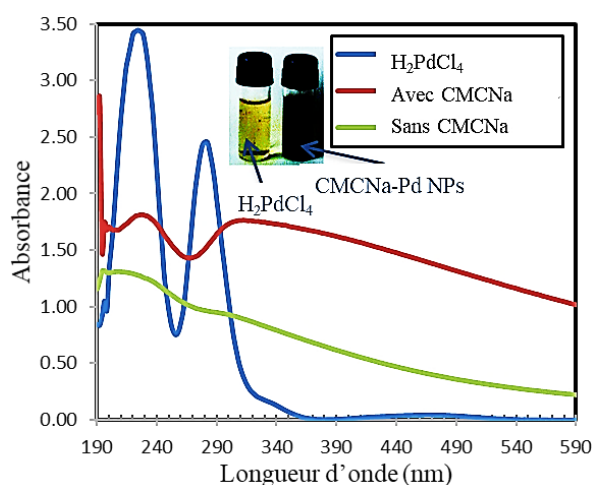


Figure 1 : Spectres UV-Vis de la réduction de H_2PdCl_4 avec et sans CMCNa

Les spectres UV-Vis de la solution de H_2PdCl_4 , avant et après réduction, sont représentés dans la figure 1. Les pics à 228 et 290 nm, correspondants à la présence du $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ¹⁴⁷, sont caractéristiques de la réaction de réduction des Pd(II) en Pd(0). En absence de CMCNa, la figure 1 montre une diminution d'intensité en raison de la réduction de palladium en solution. Tandis qu'en présence du CMCNa, l'absence du pic d'absorption de Pd(II) confirme la réduction totale de la solution H_2PdCl_4 en nanoparticules de Pd(0). Par la suite, les nanoparticules de palladium synthétisées, CMCNa-Pd, ont été séparées de la solution colloïdale.

2. Caractérisation de nanoparticules de Pd

2.1. Etude par diffraction des rayons X (DRX) du CMCNa-Pd

La cristallinité des nanoparticules de palladium (CMCNa-Pd) a été examinée par analyse DRX (Figure 2).

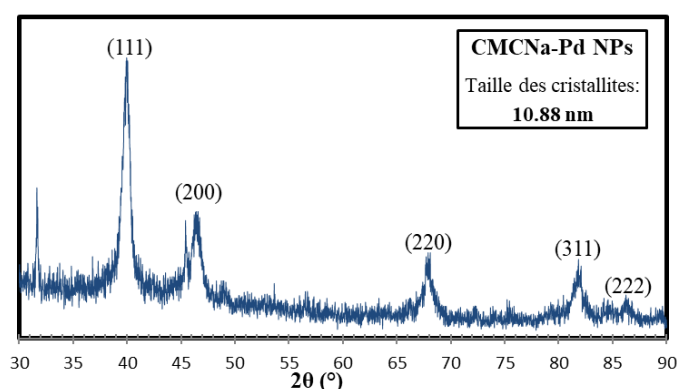


Figure 2 : Spectres DRX des nanoparticules de palladium préparées (CMCNa-Pd)

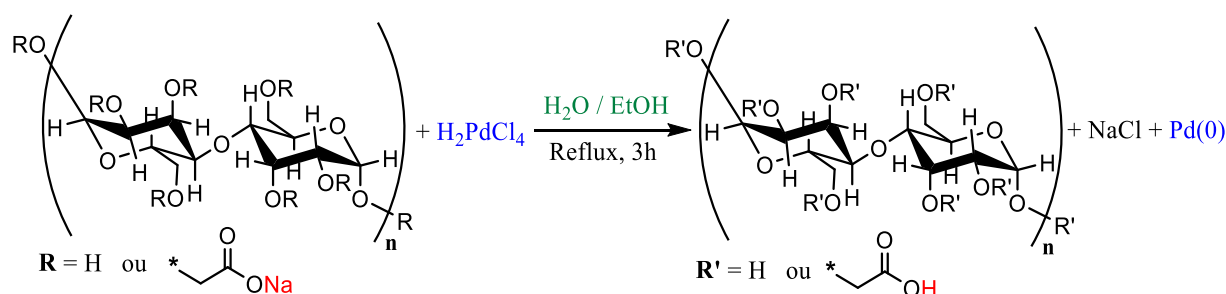
La figure 2 montre cinq réflexions distinctes à $39,87^\circ$ (111), $46,34^\circ$ (200), $67,83^\circ$ (220), $81,74^\circ$ (311) et $86,40^\circ$ (222), correspondantes à la structure cubique à face centrée des nanoparticules de Pd. L'étude des nanocristaux par DRX est généralement basée sur la forte réflexion à (111)¹⁴⁸. Ainsi, la taille moyenne des cristallites (10,88 nm) des nanoparticules de Pd a été calculée à l'aide de l'équation de Scherrer¹⁴⁹.

2.2. Etude de la solution colloïdale par microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champ

La solution colloïdale de palladium a été étudiée par la microscopie électronique à balayage (MEB) à émission de champ (Figure 3). Dans un premier temps, la solution a été métallisée et déposée sur une surface de cuivre (Figure 3, a) puis analysée par EDX (Figure 3, b). L'image du dépôt sur Cu montre une bonne dispersion de la solution colloïdale ainsi

Figure 1 consists of four panels (a, b, c, d) showing SEM and EDS analysis of Pd NPs. Panel (a) is an SEM image of Pd NPs, showing a porous, interconnected network of particles. Panel (b) is an EDS spectrum of Pd NPs, showing peaks for Cu, Na, Cl, and Pd. Panel (c) is an SEM image of Pd NPs, showing a dense distribution of small particles. Panel (d) is an EDS spectrum of Pd NPs, showing peaks for Pd, Cl, and S. The spectra are labeled 'Pd_solution' and 'Pd NPs' respectively.

Une voie de la synthèse des NPs de Pd(0) stabilisées par CMCNa a été proposée en se basant sur différents résultats obtenus par diverses techniques d'analyses et de caractérisations (Schéma 1). En plus de la réduction totale du précurseur métallique de palladium en Pd(0), cette proposition a été aussi renforcée par la présence de NaCl confirmée par analyse DRX.



[73]

III. Préparation des catalyseurs Pd@NP (1 ; 5 et 10%)

1. Tamisage et broyage du phosphate naturel

Le phosphate naturel (PN) utilisé, est extrait de la région de “Khouribga” (Maroc)¹⁵⁰, traité par des techniques d'attrition, de tamisage, de calcination (900 °C), de lavage et de recalcination. Ce phosphate traité a la composition chimique suivante : CaO (54,12%), P₂O₅ (34,24%), F (3,37%), SiO₂ (2,42%), SO₃ (2,21%), CO₂ (1,13%), Na₂O (0,92%), MgO (0,68%), Al₂O₃ (0,46%), Fe₂O₃ (0,36%), K₂O (0,04%) et plusieurs métaux en ppm.

Avant son utilisation, le PN a été broyé et tamisé à plusieurs reprises afin d'obtenir une taille homogène des particules (Figure 4). La fraction avec une granulométrie <45 µm est choisie comme support mésoporeux pour la suite de notre travail.

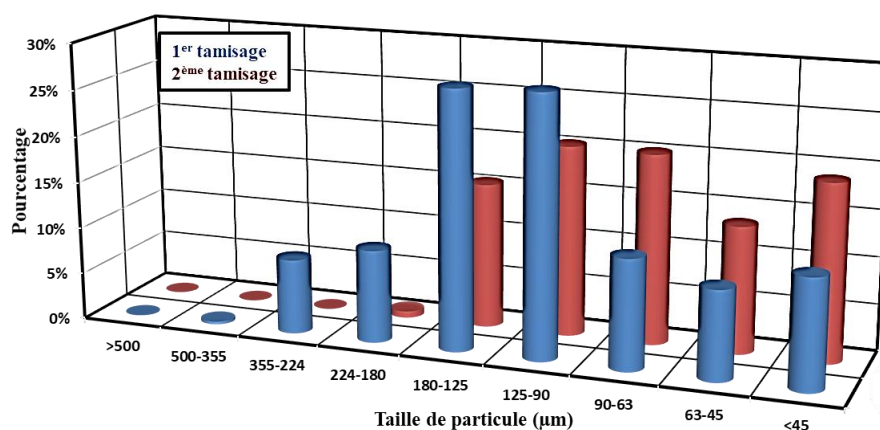


Figure 4 : Distribution de la taille des particules après 1^{er} et 2^{ème} tamisage

2. Dépôt de la solution colloïdale de Pd(0) sur le phosphate mésoporeux

La solution colloïdale, des nanoparticules de Pd(0), a été utilisée pour préparer les catalyseurs de nanoparticules de palladium supportés sur le phosphate naturel mésoporeux. Les catalyseurs Pd@NP, à 1 ; 5 et 10 % massique, sont préparés en utilisant la méthode d'imprégnation par voie humide suivie d'une calcination à 600°C pendant 3 heures (schéma 2).

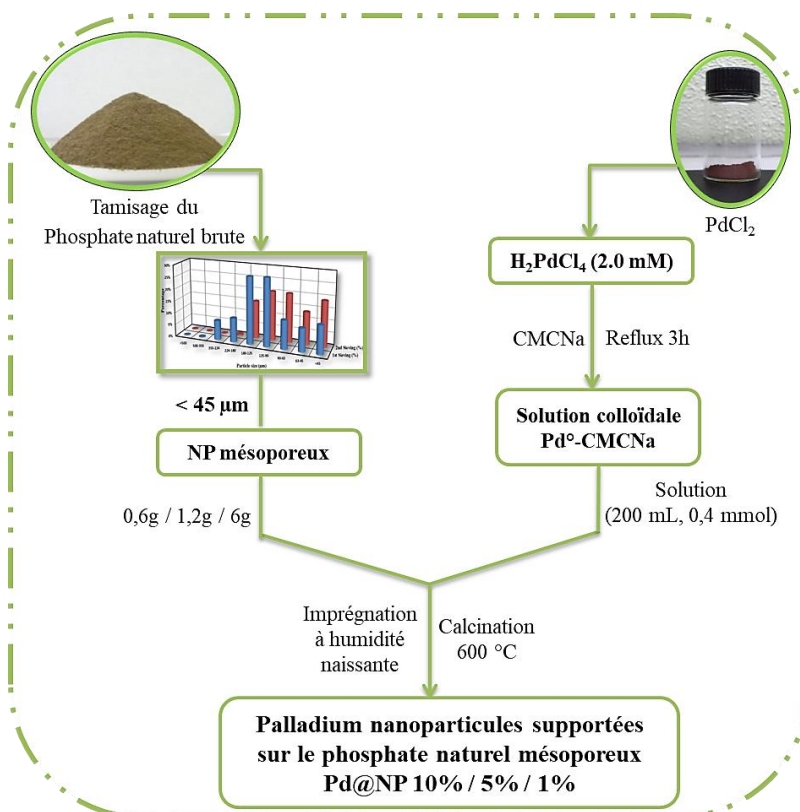


Schéma 2 : Méthode de préparation de Pd@NP 1, 5 et 10%

IV. Caractérisation du PN mésoporeux et du Pd@NP

1. Analyse par spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR (Figure 5), du support mésoporeux PN et des catalyseurs Pd@NP, montrent bien les mêmes bandes caractéristiques de l'apatite cristalline dans tous les échantillons (les bandes des groupes de phosphate à 470, 560-600, 960, 1030-1120 cm^{-1})¹⁵¹.

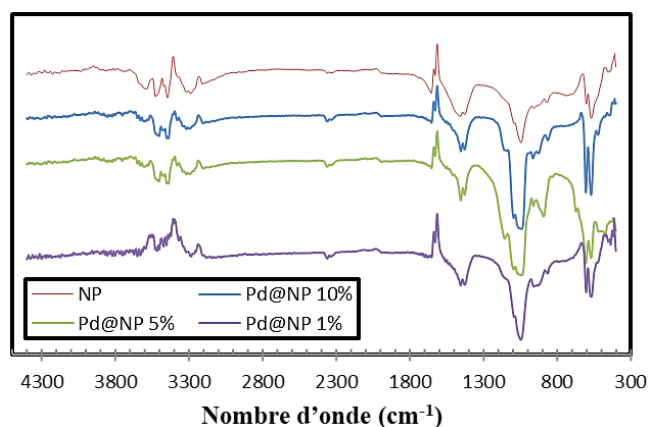


Figure 5 : Spectres IR du PN mésoporeux et des Pd@NP (1, 5 et 10%)

2. Etude par diffraction des rayons X

Contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature ¹⁴², les spectres de diffraction des rayons X de PN mésoporeux et Pd@NP (Figure 6), montrent une différence entre le PN mésoporeux et les catalyseurs préparés Pd@NP, liée à la présence de palladium.

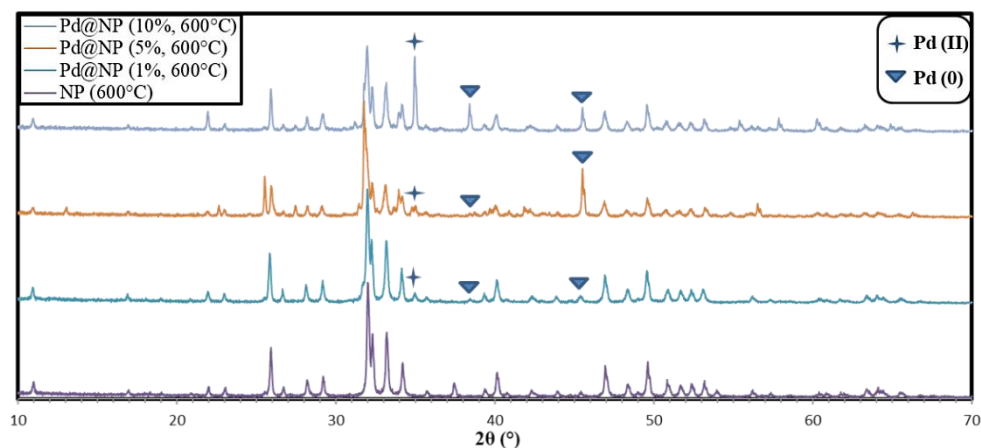


Figure 6 : Spectres DRX du PN mésoporeux et des Pd@NP (1 ; 5 et 10%)

Par conséquent, les spectres DRX des Pd@NP indiquent que le palladium est présent dans deux états d'oxydation, Pd(0) ¹⁵² et Pd(II) ¹⁴⁶. En outre, les spectres DRX du catalyseur Pd@NP 10%, avant et après calcination (Figure 7), indique que l'existence du Pd(II) est due à la réoxydation de Pd(0) pendant la calcination. De même, En fonction de l'intensité des pics de Pd(II), les catalyseurs Pd@NP 1 % et 5 % montrent une différence notable par rapport aux Pd@NP 10 %. Cette différence indique que la réoxydation du Pd(0) est négligée, pendant la calcination pour des teneurs en Pd inférieure à 10 %.

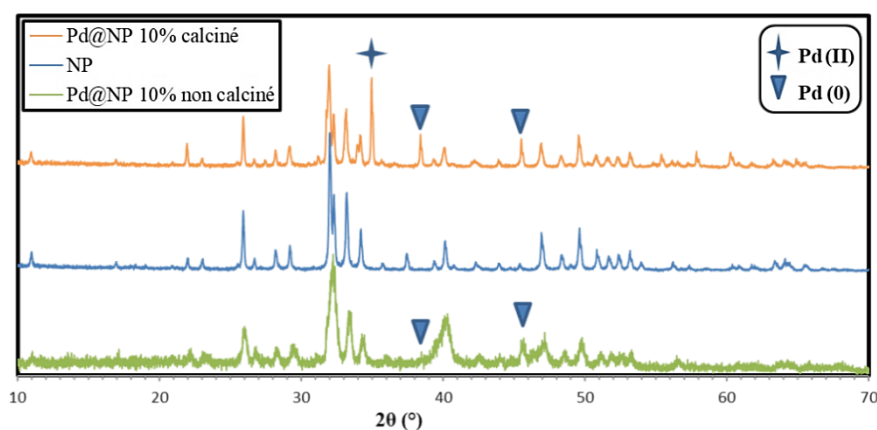


Figure 7 : Spectres DRX du PN mésoporeux et du Pd@NP 10%, avant et après calcination

Le tableau 1 résume les valeurs de paramètres de mailles et les tailles de cristallites calculées à partir des spectres DRX des matériaux hybrides étudiés (PN et Pd@NP), ainsi que les principaux pics détectés de palladium. Les valeurs obtenues indiquent que la déposition de

nanoparticules de palladium sur la surface du phosphate naturel mésoporeux n'affecte pas le système cristallin hexagonal de l'apatite. D'autre part, l'homogénéité de taille des cristallites (de 52 à 67 nm) indique l'aspect de nanomatériaux du support et des catalyseurs Pd@NP.

Tableau 1 : Paramètres du réseau cristallin et de mailles, tailles de cristallites et position des pics de Pd

Echantillons	d (Å)	Plan [hkl]	Paramètres de mailles (Å)		Taille de cristallites (nm)	Pic de palladium - 2 θ (°)		
			a=b	c		Pd (II) [101]	Pd (0) [111]	Pd (0) [200]
PN mésoporeux	1,836	[004]	9,47	7,343	63	----	----	----
	1,934	[312]						
Pd@NP 1%	1,838	[004]	9,471	7,35	58	34,83	38,31	45,22
	1,934	[312]						
Pd@NP 5%	1,836	[004]	9,487	7,346	52	34,92	38,30	45,36
	1,936	[312]						
Pd@NP 10%	1,837	[004]	9,481	7,349	67	34,86	38,29	45,36
	1,936	[312]						

3. Etude du degré d'oxydation du Pd par voltamétrie cyclique

D'après l'étude DRX, les nanoparticules de palladium, supportées sur le PN mésoporeux, présentent deux états d'oxydation (Pd(0) et Pd(II)). Cependant, la voltamétrie cyclique (CV) représente un outil de choix pour la détermination de l'état d'oxydation prédominant d'espèce métallique. Pour cela, des voltammogrammes sont réalisés avec des électrodes à pate de carbone à base des matériaux hybrides étudiées, PN, Pd@NP ainsi que PdCl₂ pour comparaison. Les échantillons Pd@NP 10% non calciné et PN sont inertes à la voltamétrie cyclique comparés aux autres matériaux hybrides Pd@NP. Les voltammogrammes de PdCl₂ et Pd@NP (1, 5 et 10%), sont présentés dans la figure 8.

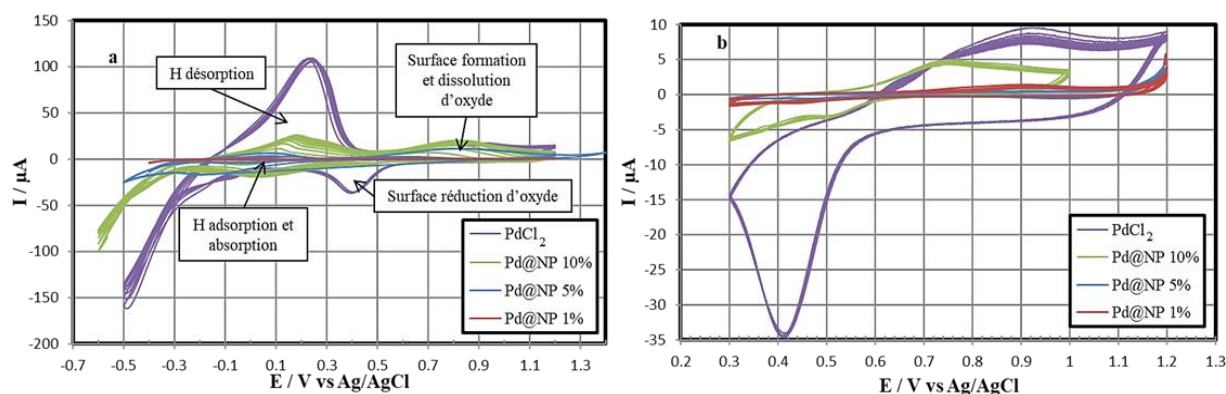


Figure 8 : Courbes de voltamétrie cyclique des électrodes à pâte de carbone modifiée avec PdCl₂ et Pd@NP, réalisées entre (a) 1,5 V/-0,5 V et (b) 1,2 V/0,3 V à 100 mV s⁻¹

L'étude des électrodes de palladium présente quatre zones spécifiques, les deux premières représentent l'adsorption, l'absorption et la désorption de l'hydrogène tandis que les deux autres sont dues à la formation, la réduction et la dissolution de l'oxyde de surface ¹⁵³. Les zones de surface d'oxyde, de tous les catalyseurs préparés (Pd@NP 1%, 5% et 10%), confirment la prédominance du Pd(0) sur la surface du PN mésoporeux (Figure 8). D'autre part, les zones d'hydrogène (figure 8, b) démontrent l'efficacité des catalyseurs Pd@NP et pour des processus de transfert d'hydrogène à l'interface des catalyseurs.

4. Porosité et surface spécifique (BET)

Pour étudier les surfaces spécifiques et la nature des pores des nanomatériaux PN et Pd@NP, nous avons réalisés des mesures de gaz-sorption de Brunauer-Emmett-Teller (BET) (Figure 9).

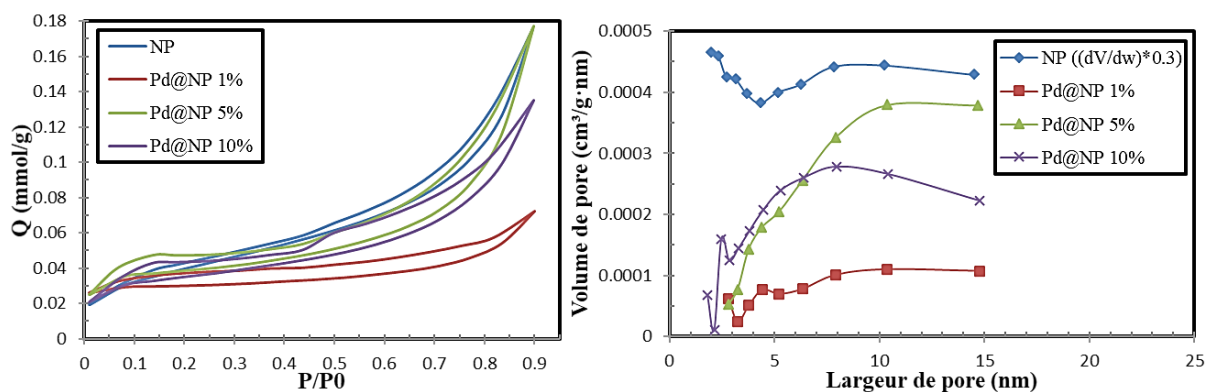


Figure 9 : Isothermes d'adsorption/désorption de l'azote et la distribution du diamètre des pores du PN et Pd@NP (1 %, 5 % et 10 %)

Les valeurs des mesures BET du PN et des catalyseurs préparés Pd@NP (1, 5 et 10%) sont indiqués dans le tableau 2.

Tableau 2 : Surface spécifique BET, diamètre de pore moyen et volume de pore du NP et Pd@NP (1, 5 et 10%)

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Diamètre de pore moyen BET (nm)	Volume de pore (cm ³ /g)
PN	14.893	7.327	2.728*10 ⁻²
Pd@NP 1%	2.082	4.806	2.502*10 ⁻³
Pd@NP 5%	2.821	8.731	6.185*10 ⁻³
Pd@NP 10%	3.754	7.236	6.792*10 ⁻³

D'après le tableau 2, les valeurs de surface BET de PN et Pd@NP (1, 5 et 10%) sont de 14,893, 2,082, 2,821 et 3,754 m²/g, respectivement. Par conséquent, la diminution de la BET de tous les catalyseurs Pd@NP est due au dépôt de nanoparticules de Pd et à l'agglomération des espèces métalliques pendant la calcination. Le phénomène d'agglomération des espèces de Pd explique aussi les valeurs élevées de porosité de Pd@NP 1% et 5%. Ainsi, ces valeurs de diamètre et volume de pore sont réduites pour le Pd@NP 1%, indiquant que les nanoparticules de palladium ont été imprégnées dans les pores du support PN. Par ailleurs, la porosité mesurée confirme que le support et les catalyseurs sont des matériaux mésoporeux.

5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'énergie dispersive par rayons X (EDX)

Les analyses MEB-EDX des nanomatériaux mésoporeux (PN et Pd@NP) sont représentées sur la figure 10. Les images MEB montrent que la morphologie de surface du catalyseur n'est pas identique à celle du support PN mésoporeux. Les catalyseurs Pd@NP 1, 5 et 10% montrent la présence de Pd(0) à l'échelle nanométrique avec une bonne distribution et dispersion proportionnelles à la teneur du Pd sur le support. D'autre part, les résultats EDX du PN indiquent la présence des éléments de la structure de la fluorapatite. Tandis que les analyse EDX des catalyseurs Pd@NP (1%, 5% et 10%) confirme la présence de palladium avec une stabilité de composition de la fluorapatite.

Également, la distribution des éléments dans le matériau hybride a été effectuée pour les catalyseurs préparés Pd@NP (1 %, 5 % et 10 %) et le support PN (Figure 11 et 12). Les principaux éléments représentant le phosphate naturel (fluorapatite (Ca₅(PO₄)₃F) et autres éléments) montrent une bonne distribution (Figure 11). Par conséquent, ces éléments permettent une bonne dispersion et distribution des nanoparticules de palladium (1 %, 5 % et 10 %) dans le matériau hybride du phosphate naturel mésoporeux (Figure 12).

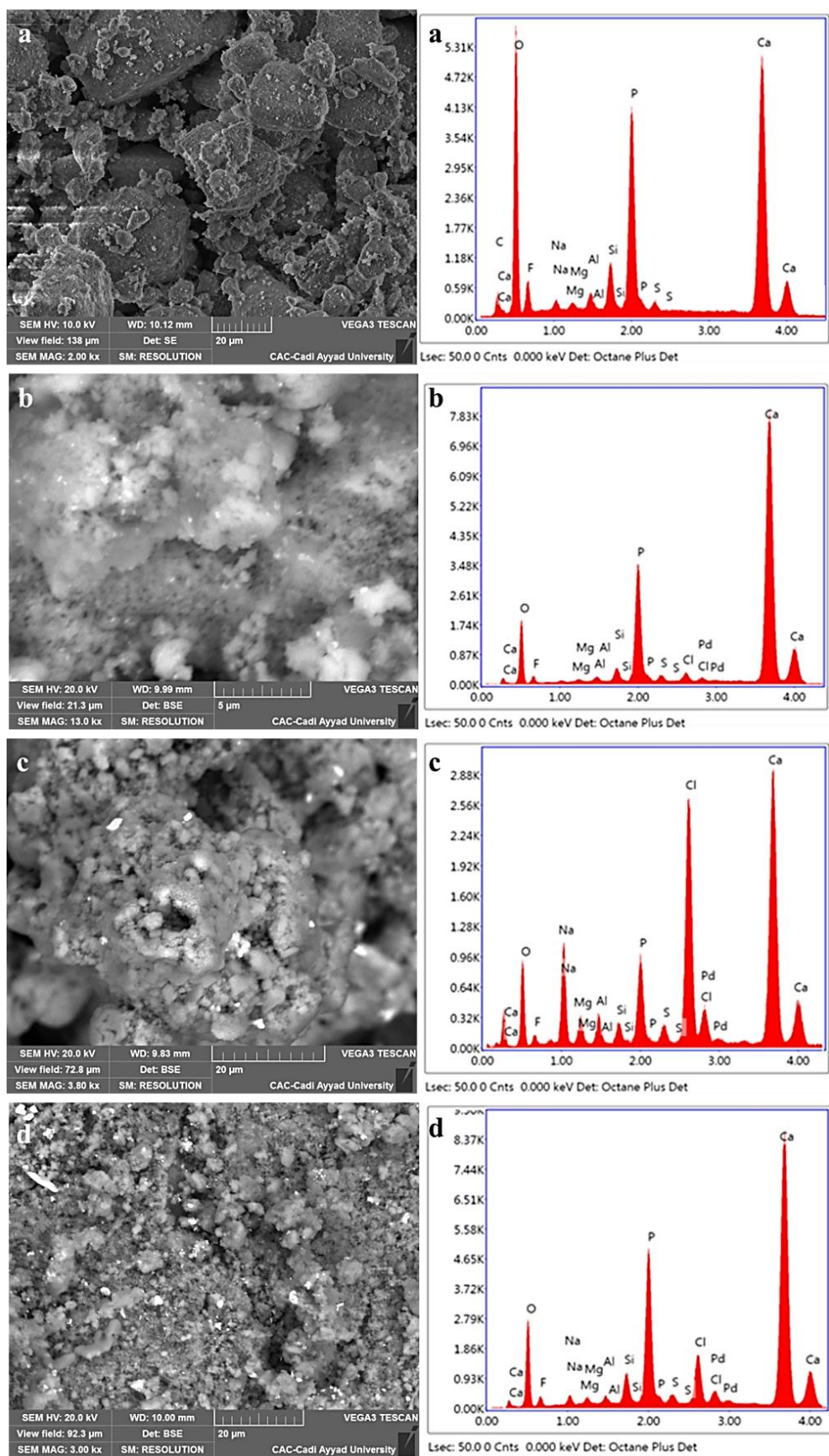


Figure 10 : Images de microscopie électronique à balayage (MEB) et analyse par rayons X à dispersion d'énergie (EDX) de : (a) PN et (b, c et d) Pd@NP (1%, 5% et 10%)

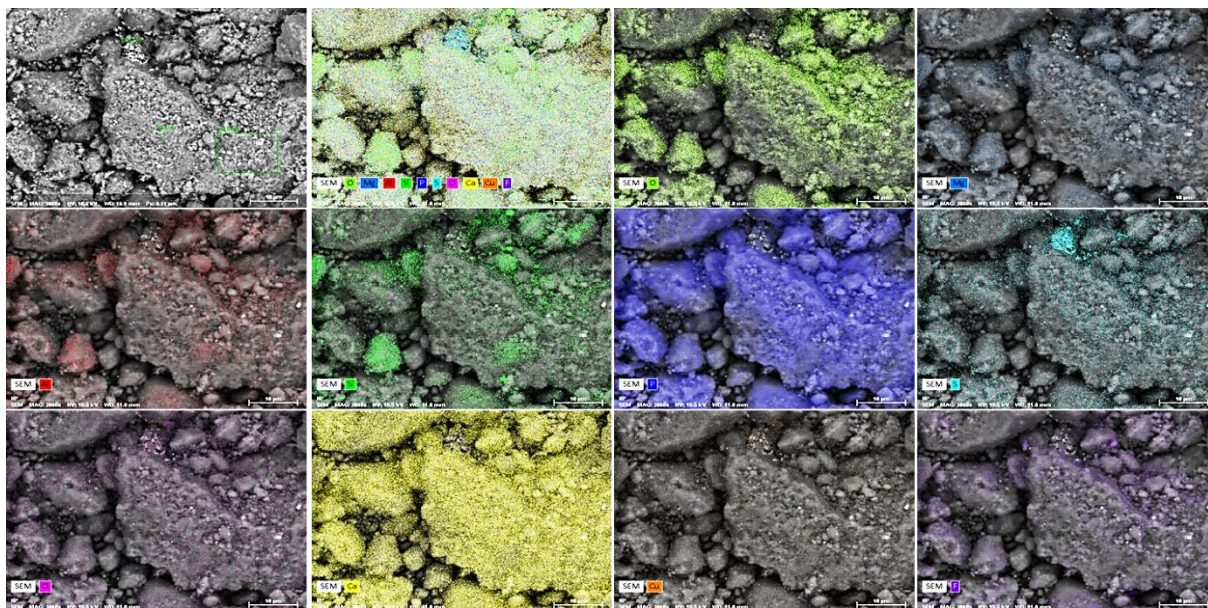


Figure 11 : Analyse de cartographie élémentaire par EDX du support PN

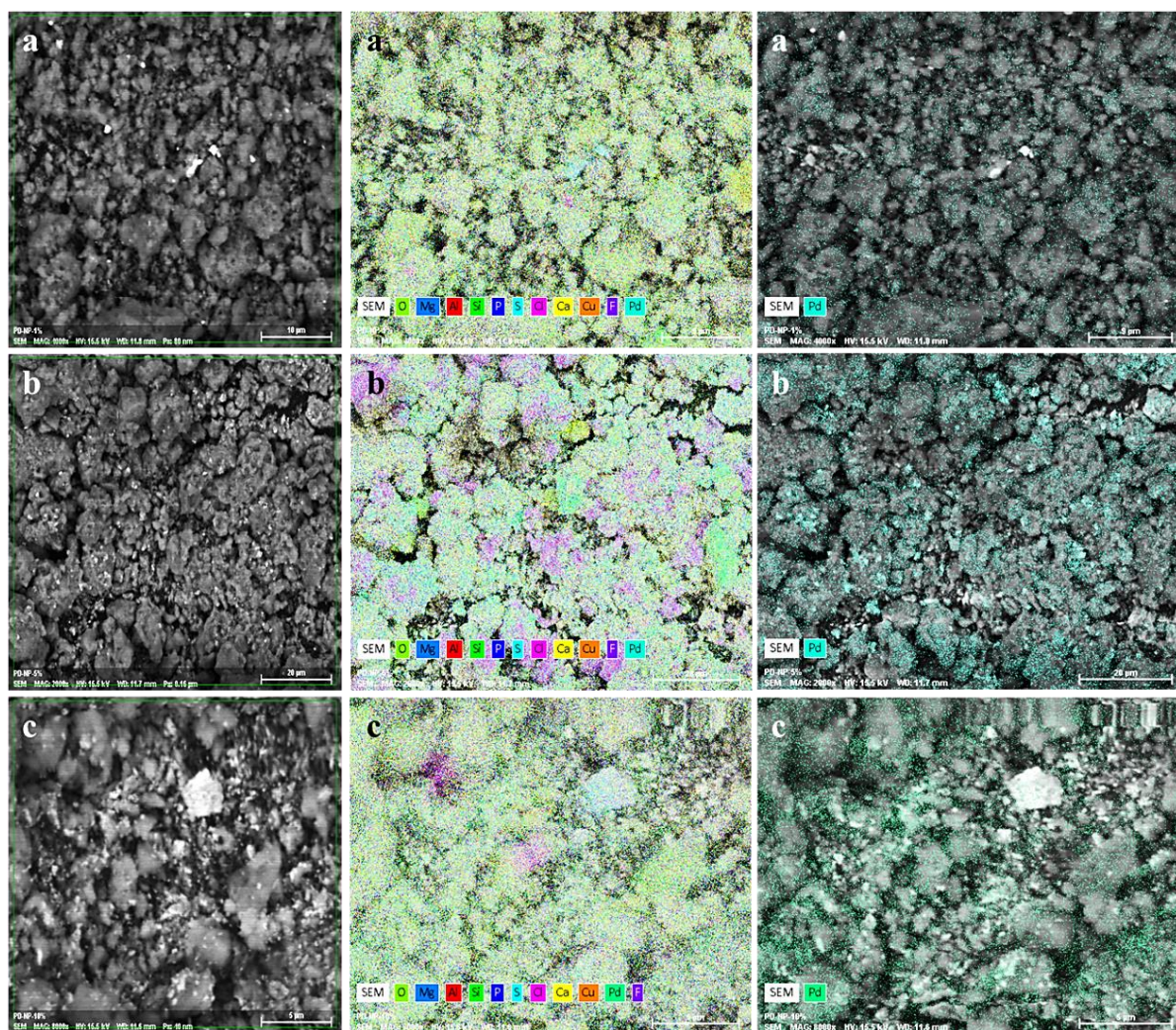


Figure 12 : Analyse de cartographie élémentaire par EDX : (a) Pd@NP 1% ; (b) Pd@NP 5% ; et (c) Pd@NP 10%

6. Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

Pour confirmer l'aspect nanométrique des matériaux préparés ainsi que la présence de palladium sous forme de nanoparticules, nous avons réalisés des analyses MET du support PN mésoporeux et des catalyseurs Pd@NP (Figures 13 et 14).

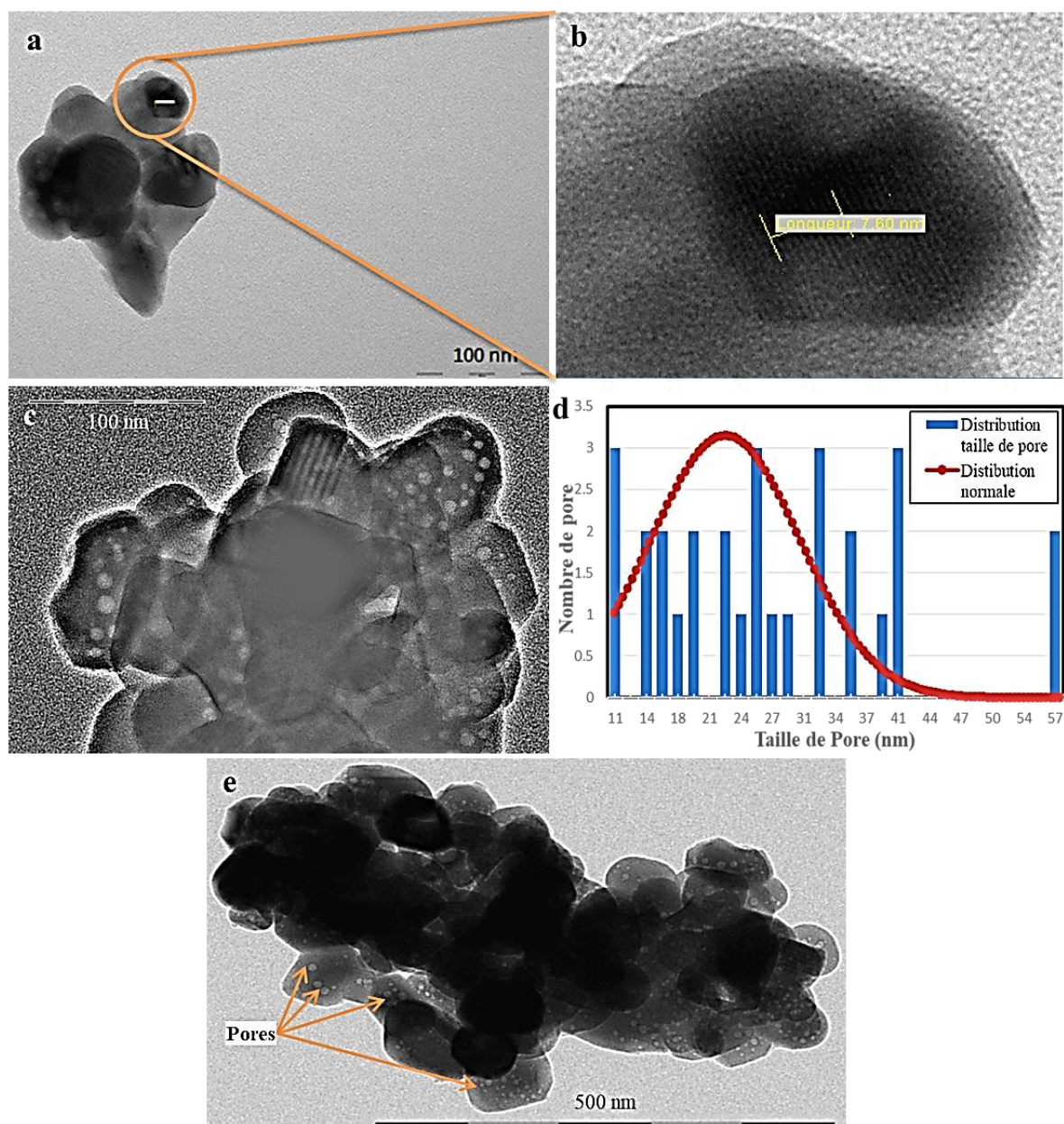


Figure 13 : Images du support PN mésoporeux par microscopie électronique en transmission (MET) avec distribution de la taille des pores

Le phosphate naturel mésoporeux révèle des particules sphériques irrégulières en termes de longueur/diamètre et des superstructures agglomérées (Figure 13). Ceci est en accord avec la taille des cristallites (63 nm) calculée à partir de l'analyse DRX. Ces images MET du phosphate naturel présentent approximativement les mêmes tailles de particules par

rapport à celles de nano-apatite synthétique ¹⁵⁴. De plus, la figure 13 (a et b) révèle un aspect lamellaire avec une taille de lamelle inférieure à 1 nm. D'autre part, l'analyse a montré des zones claires et rondes (Figure 13, c et e), correspondantes à des pores de taille moyenne de 28 nm (Figure 13, d). Par conséquent, la présence de ces nanopores explique la grande surface spécifique obtenue pour la première fois dans une apatite naturelle par analyse BET.

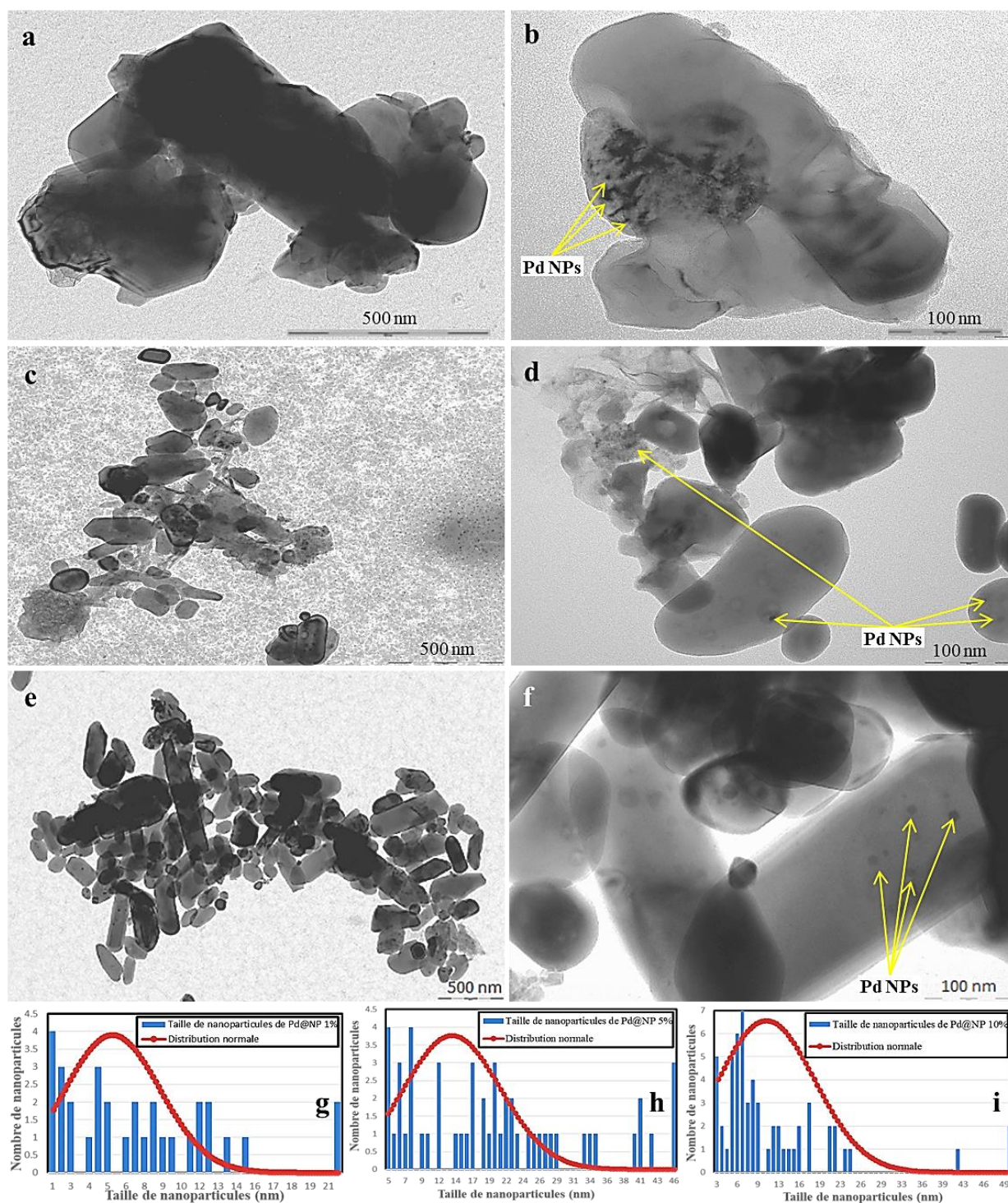


Figure 14 : Images de microscopie électronique en transmission (TEM) avec distribution de la taille des pores de catalyseurs Pd@NP (1% (a,b,g), 5% (c,d,h) et 10% (e,f,i))

L'analyse MET, des catalyseurs Pd@NP préparés (1, 5 et 10%), présente une légère différence en termes de morphologie par rapport au PN (Figure 14). Les catalyseurs révèlent un aspect différent par rapport au support PN mésoporeux avec des cristaux de taille nanométrique, correspondants à des particules en forme de bâtonnet bien définies (Figure 14, a, c et e). En outre, le calcul de la taille des cristallites indique que les catalyseurs Pd@NP (1, 5 et 10%) ont des tailles de cristallites de 58, 52 et 67 nm respectivement. La différence de forme entre les nanomatériaux PN et Pd@NP est due à la procédure de préparation (imprégnation en présence de CMCNa). Les nanoparticules de Pd sont distribuées en forme de nano-sphère bien définie (Figure 14, b, d et f), avec des tailles moyennes de 7,60, 20,42 et 11,81 nm, de Pd@NP 1, 5 et 10% respectivement (Figure 14, g, h et i).

7. Détermination de la quantité de palladium par fluorescence X (FX)

La détermination de la quantité de palladium dans chaque catalyseur préparé, Pd@NP 1, 5 et 10%, est réalisée par la spectroscopie de fluorescence des rayons X. En plus des éléments de la composition élémentaire du PN mésoporeux, les mesures par FX indiquent que les quantités de palladium sont de 0,991, 3,523 et 4,028% respectivement (Tableau 2).

Tableau 3 : Quantité de palladium des catalyseurs Pd@NP mesurée par analyse FX

Catalyseurs	Palladium (%)	Taux d'imprégnation (%)
Pd@NP 1%	0.991	99.1
Pd@NP 5%	3.523	70.46
Pd@NP 10%	4.028	40.28

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons préparé des nanoparticules de palladium stabilisées par CMCNa sans faire appel à un agent de réduction. Par la suite, la solution colloïdale de Pd est utilisée pour la préparation des catalyseurs Pd@NP 1, 5 et 10% par imprégnation à humidité naissante. La caractérisation des catalyseurs a été étudiée par différentes méthodes d'analyse à savoir IR, DRX, CV, BET, MEB-EDX, MET et FX afin de déterminer la structure, la taille des nanoparticules et la porosité des catalyseurs ainsi que leurs morphologies et leurs compositions.

Les résultats des diverses caractérisations des catalyseurs Pd@NP confirment le bon choix de l'imprégnation par humidité naissante des nanoparticules de palladium comme méthode simple et avantageuse. La bonne préparation est traduite par la bonne distribution et dispersion de Pd dans la matrice du phosphate naturel par rapport aux travaux décrits dans la littérature ^{143,145,146}.

Références bibliographiques

- [1] G. M. Schwab, "History of concepts in catalysis," in *Catalysis: Science and technology*, Vol. 2., J. R. Anderson and M. Boudart, Eds. Berlin, Germany: Springer, 1981, pp. 1–11.
- [2] M. Králik, *Chem. Pap.*, vol. 68, no. 12, pp. 1625–1638, 2014.
- [3] W. Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, Vol. 2. Leipzig, Germany: Engelmann., 1896.
- [4] J. Wisniak, *Educ. Química*, vol. 21, no. 1, pp. 60–69, 2010.
- [5] P. Sabatier, "La Catalyse en chimie organique," *Nouveau Monde éditions*. 2014.
- [6] J. W. Döbereiner, *Zur Gährungs-Chemie und Anleitung zur Darstellung verschiedener Arten künstlicher Weine*. Biere usw, 1822.
- [7] M. Kuhlman, *London, Edinburgh, Dublin Philos. Mag. J. Sci.*, vol. 13, no. 81, pp. 234–236, 1838.
- [8] S. Berkman, J. C. Morrell, and G. Egloff, "Catalysis and adsorption." Reinhold, pp. 60–152, 1940.
- [9] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2008.
- [10] M. T. M. Koper, *Faraday Discussions*, vol. 140, pp. 11–24, 2008.
- [11] "Intermédiaires et procédés catalytiques," *actualité chimique*. Fiche de la SFC division Catalyse, 2002.
- [12] "La catalyse," *actualité chimique*. Fiche de la SFC division Catalyse, 2002.
- [13] M. Giraud, "Catalyse : concepts, matériaux et molécules," *L3 Paris Diderot Chimie 2014-2015*.
- [14] C. N. Satterfield, *Heterogeneous catalysis in practice*. New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1980.
- [15] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, and T. Turek, "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [16] X. Zhou, Q. Chen, Y. Tao, and H. Weng, *J. Nat. Gas Chem.*, vol. 20, pp. 350-355, 2011.
- [17] K. Shimura, T. Miyazawa, T. Hanaoka, and S. Hirata, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 475, pp. 1–9, 2014.
- [18] S. Shubhra Acharyya, S. Ghosh, R. Singh, and R. Bal, *J. Adv. Catal. Sci. and Technol.*, vol. 1, pp. 15-19, 2014.
- [19] E. Del Río, D. Gaona, J. C. Hernández-Garrido, J. J. Calvino, M. G. Basallote, M. J. Fernández-Trujillo, J. A. Pérez-Omil, and J. M. Gatica, *J. Catal.*, vol. 318, pp. 119–127, 2014.
- [20] A. Abdedayem, M. Guiza, and A. Ouederni, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 18, no. 1, pp. 100–109, 2015.
- [21] B. Tamami and S. Ghasemi, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 393, pp. 242–250, 2011.
- [22] A. Di Giuseppe, M. Crucianelli, M. Passacantando, S. Nisi, and R. Saladino, *J. Catal.*, vol. 276, pp. 412–422, 2010.
- [23] N. Lahbabi, Z. Rais, M. Hajjaji, and S. Kacim, *Afrique science*, vol. 5, pp. 14-24, 2009.
- [24] J. Xi, Y. Zhang, Q. Xia, X. Liu, J. Ren, G. Lu, and Y. Wang, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 459, pp. 52–58, 2013.
- [25] S. Rostamizadeh, A. M. Amani, G. H. Mahdavinia, and N. Shadjou, *Chinese Chem. Lett.*, vol. 20, pp. 779–783, 2009.

- [26] S. Sebti, M. Zahouily, H. Lazrek, J. Mayoral, and D. Macquarrie, *Curr. Org. Chem.*, vol. 12, pp. 203–232, 2008.
- [27] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, and V. Gómez-Serrano, *Fuel Process. Technol.*, vol. 126, pp. 95–103, 2014.
- [28] A. M. Fuente, G. Pulgar, F. González, C. Pesquera, and C. Blanco, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 208, pp. 35–46, 2001.
- [29] H. Wang, J. L. Ye, Y. Liu, Y. D. Li, and Y. N. Qin, *Catal. Today*, vol. 129, pp. 305–312, 2007.
- [30] J. A. Schwarz, C. Contescu, and A. Contescu, *Chem. Rev.*, vol. 95, pp. 477–510, 1995.
- [31] S. Rojas, “Heterogeneous Catalysts: Preparation of catalyst,” ICP-CSIS, January 2013.
- [32] L. Shi, Y. Jin, C. Xing, C. Zeng, T. Kawabata, K. Imai, K. Matsuda, Y. Tan, and N. Tsubaki, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 435–436, pp. 217–224, 2012.
- [33] S. S. Y. Lin, H. Daimon, and S. Y. Ha, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 366, pp. 252–261, 2009.
- [34] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, 1st ed. Elsevier Inc., 1990.
- [35] Y. Zhang, Y. Liu, G. Yang, S. Sun, and N. Tsubaki, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 321, pp. 79–85, 2007.
- [36] N. Osakoo, R. Henkel, S. Loiha, F. Roessner, and J. Wittayakun, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 464–465, pp. 269–280, 2013.
- [37] X. Zhou, Q. Chen, Y. Tao, and H. Weng, *Chinese J. Catal.*, vol. 32, pp. 1156–1165, 2011.
- [38] M. Kucera, *Industrial Minerals and Rocks*. Elsevier Science, 2013.
- [39] S. J. Van Kauwenbergh, “*World Phosphate Rock Reserves and Resources*,” The International Fertilizer Development Center (IFDC), Septembre 2010.
- [40] Stephen M. Jasinski, “*PHOSPHATE ROCK*,” U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2007.
- [41] A. Z. M. Abouzeid, *Int. J. Miner. Process.*, vol. 85, pp. 59–84, 2008.
- [42] S. M. Jasinski, “*Phosphate Rock*,” U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020.
- [43] B. Ben-Nissan, *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*, vol. 2, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [44] S. V. Dorozhkin, *Morphologie*, vol. 101, pp. 143–153, 2017.
- [45] S. Dorozhkin, *Materials*, vol. 6, pp. 3840–3942, 2013.
- [46] M. Ibrahim, M. Labaki, J. M. Giraudon, and J. F. Lamonier, *J. Hazard. Mater.*, vol. 383, p. 121139, 2020.
- [47] R. Hakkou, M. Benzaazoua, and B. Bussière, *Procedia Eng.*, vol. 138, pp. 110–118, 2016.
- [48] A. J. G. Notholt and D. E. Highley, *Trans. Instn. Min. Met. (Section B Appl. Earth Sci.)*, vol. 95:A, pp. 125–132, 1986.
- [49] P. Van Straaten, *ROCKS FOR CROPS: Agrominerals of sub-Saharan Africa*, International Centre for Research in Agroforestry, 2002.
- [50] P. Ptáček, “Introduction to Apatites,” in *Apatites and their Synthetic Analogues - Synthesis, Structure, Properties and Applications*, InTech, 2016.
- [51] A. Bishop, A. Woolley, W. Hamilton, E. Natural History Museum (London, and B. M. (Natural History), *Cambridge Guide to Minerals, Rocks and Fossils*. Cambridge University Press, 1999.
- [52] G. H. McCLELLAN and J. R. LEHR, *The American Mineralogist*, vol. 54, pp. 1374–1391, 1969.

- [53] T. Ding, D. Ma, J. Lu, and R. Zhang, *Ore Geol. Rev.*, vol. 69, pp. 104–117, 2015.
- [54] E. B. Watson, *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 51, pp. 322–335, 1980.
- [55] W. A. Deer, *Rock-forming Minerals: Non-Silicates, Volume 5B*. Geological Society of London, 1998.
- [56] E. Raask, *Mineral Impurities in Coal Combustion: Behavior, Problems, and Remedial Measures*. Hemisphere Publishing Corporation, 1985.
- [57] M. Jacobson, R. J. Charlson, H. Rodhe, and G. H. Orians, *Earth System Science: From Biogeochemical Cycles to Global Changes*, Internatio. Elsevier Science, 2000.
- [58] R. C. Santana, A. C. C. Farnese, M. C. B. Fortes, C. H. Ataíde, and M. A. S. Barrozo, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 64, pp. 8–15, 2008.
- [59] Z. I. Zafar, M. M. Anwar, and D. W. Pritchard, *Int. J. Miner. Process.*, vol. 43, pp. 123–131, 1995.
- [60] M. A. Dos Santos, R. C. Santana, F. Capponi, C. H. Ataíde, and M. A. S. Barrozo, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 76, pp. 15–20, 2010.
- [61] M. Chen and T. E. Graedel, *J. Clean. Prod.*, vol. C, pp. 337–346, 2015.
- [62] S. I. Abu-Eishah, I. S. El-Jallad, M. Muthakeff, M. Touqan, and W. Sadeddin, *International Journal of Mineral Processing*, vol. 31, pp. 115–126, 1991.
- [63] USGS, “Mineral Commodity Summaries. Jan Global Reserves and Availability.,” 2003.
- [64] M. Pasero, A. R. Kampf, C. Ferraris, I. V. Pekov, J. Rakovan, and T. J. White, *Eur. J. Mineral.*, vol. 22, pp. 163–179, 2010.
- [65] S. C. Dave, “Growth Kinetics of Fluorapatite Deposition on Synthetic Hydroxyapatite,” PhD Thesis, University of Michigan, 1987.
- [66] N. Herz and E. G. Garrison, *Geological Methods for Archaeology*. Oxford University Press, 1997.
- [67] M. Mehmehl, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 75, pp. 323–331, 1930.
- [68] S. Náray-Szabó, *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 75, pp. 387–398, 1930.
- [69] P. Somasundaran, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, 2004 Update Supplement*, 1st Editio. CRC Press, 2004.
- [70] H. Njema, M. Debbichi, K. Boughzala, M. Said, and K. Bouzouita, *Mater. Res. Bull.*, vol. 51, pp. 210–216, 2014.
- [71] T. I. Ivanova, O. V. Frank-Kamenetskaya, A. B. Kol'tsov, and V. L. Ugolkov, *J. Solid State Chem.*, vol. 160, pp. 340–349, 2001.
- [72] J. Gómez-Morales, M. Iafisco, J. M. Delgado-López, S. Sarda, and C. Drouet, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 59, pp. 1–46, 2013.
- [73] M. Sadat-Shojai, M.-T. Khorasani, E. Dinpanah-Khoshdargi, and A. Jamshidi, *Acta Biomaterialia*, vol. 9, pp. 7591–7621, 2013.
- [74] K. Lin, C. Wu, and J. Chang, *Acta Biomaterialia*, vol. 10, pp. 4071–4102, 2014.
- [75] G. D. Emich, *Ind. Miner. Rocks*, vol. 2, pp. 1017–1047, 1984.
- [76] S. Sebti, M. Zahouily, and H. B. Lazrek, *Covaphos II*, vol. 4, pp. 19–40, 2006.
- [77] S. Sebti, A. Saber, and A. Rihhil, *Tetrahedron Lett.*, vol. 35, pp. 9399–9400, 1994.
- [78] M. Gruselle, *J. Organomet. Chem.*, vol. 793, pp. 93–101, 2015.
- [79] M. Gruselle, T. Kanger, R. Thouvenot, A. Flambard, K. Kriis, V. Mikli, R. Traksmas, B. Maaten, and K. Tõnsuaadu, *ACS Catal.*, vol. 1, pp. 1729–1733, 2011.
- [80] A. Solhy, W. Amer, M. Karkouri, R. Tahir, A. El Bouari, A. Fihri, M. Bousmina, and M. Zahouily, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 336, pp. 8–15, 2011.
- [81] P. Ptáček, “Utilization of Compounds of Phosphorus,” in *Apatites and their Synthetic Analogues - Synthesis, Structure, Properties and Applications*, InTech, 2016.
- [82] L. J. Cummings, M. A. Snyder, and K. Brisack, *Methods Enzymol.*, vol. 463, pp. 387–404, 2009.

- [83] G. Bernardi, *Methods Enzymol.*, vol. 21, pp. 95–139, 1971.
- [84] T. Watanabe, K. Makitsuru, H. Nakazawa, S. Hara, T. Suehiro, A. Yamamoto, T. Hiraide, and T. Ogawa, “*Anal. Chim. Acta*, vol. 386, pp. 69–75, 1999.
- [85] K. Kandori, S. Mizumoto, S. Toshima, M. Fukusumi, and Y. Morisada, *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, pp. 11016–11022, 2009.
- [86] G. Yin, Z. Liu, J. Zhan, F. Ding, and N. Yuan, *Chem. Eng. J.*, vol. 87, pp. 181–186, 2002.
- [87] V. Bolis, C. Busco, G. Martra, L. Bertinetti, Y. Sakhno, P. Ugliengo, F. Chiatti, Marta Corno, and N. Roveri, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 370, pp. 1313–1336, 2012.
- [88] M. Jarlbring, D. E. Sandström, O. N. Antzutkin, and W. Forsling, *Langmuir*, vol. 22, pp. 4787–4792, 2006.
- [89] Å. Bengtsson and S. Sjöberg, *Pure and Applied Chemistry*, vol. 81, pp. 1569–1584, 2009.
- [90] C. A. Ospina, J. Terra, A. J. Ramirez, M. Farina, D. E. Ellis, and A. M. Rossi, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 89, pp. 15–22, 2012.
- [91] L. Silvester, J.-F. Lamonier, R.-N. Vannier, C. Lamonier, M. Capron, A.-S. Mamede, F. Pourpoint, A. Gervasini, and F. Dumeignil, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, pp. 11073–11090, 2014.
- [92] Y. Cai, S. Zhang, X. Zeng, and D. Sun, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 22, pp. 1633–1638, 2011.
- [93] E. Karamian, M. Abdellahi, A. Khandan, and S. Abdellah, *J. Alloys Compd.*, vol. 679, pp. 375–383, 2016.
- [94] S. Kapoor, U. Batra, and K. Suchita, *J. Chem. Pharm. Res.*, vol. 8, pp. 281–288, 2016.
- [95] Y. Chen and X. Miao, *Biomaterials*, vol. 26, pp. 1205–1210, 2005.
- [96] D. Ungureanu, N. Angelescu, Z. Bacinschi, E. Stoian, and C. Rizescu, *Int. J. Biol. Biomed. Eng.*, vol. 5, pp. 57–64, 2011.
- [97] S. Kuśnieruk, J. Wojnarowicz, A. Chodara, T. Chudoba, S. Gierlotka, and W. Lojkowski, *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 7, pp. 1586–1601, 2016.
- [98] M. Zilm, S. D. Thomson, and M. Wei, *Materials*, vol. 8, pp. 6419–6436, 2015.
- [99] K. Kaneda and T. Mizugaki, *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 655–673, 2009.
- [100] K. Viipsi, S. Sjöberg, K. Tönsuaadu, and A. Shchukarev, *J. Hazard. Mater.*, vol. 252, pp. 91–98, 2013.
- [101] A. H. Church, *J. Chem. Soc.*, vol. 26, pp. 101–111, 1873.
- [102] M. Peld, K. Tönsuaadu, and V. Bender, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, pp. 5626–5631, 2004.
- [103] S. Shimabayashi, C. Tamura, and M. Nakagaki, *Chem. Pharm. Bull.*, vol. 29, pp. 2116–2122, 1981.
- [104] T. Hara, S. Kanai, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, *J. Org. Chem.*, vol. 71, pp. 7455–7462, 2006.
- [105] K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, and K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 79, pp. 981–1016, 2006.
- [106] M. Dessoudeix, U. J. Jáuregui-Haza, M. Heughebaert, A. M. Wilhelm, H. Delmas, A. Lebugle, and P. Kalck, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 344, pp. 406–412, 2002.
- [107] K. Wang, G. J. Kennedy, and R. A. Cook, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 298, pp. 88–93, 2009.
- [108] K. Kaneda and T. Mizugaki, *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 920–935, 2017.
- [109] F. Z. Boujral, “Characterization of natural phosphates and phosphogypsum,” in *Uranium - Past and Future Challenges*, Springer International Publishing, 2015, pp. 751–758.

- [110] Daik R, M. Lajnef, S. Amor, S. Elgharbi, H. Meddeb, K. Abdessalem, M. Férid, and H. Ezzaouia, *J Mater. Sci Eng*, vol. 5, pp. 227–232, 2015.
- [111] M. Dakkach, A. Atlamsani, and S. Sebti, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 15, pp. 482–492, 2012.
- [112] Y. Essamlali, M. Larzek, B. Essaid, and M. Zahouily, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, pp. 5821–5832, 2017.
- [113] J. Hidalgo-Carrillo, J. Sebti, A. Marinas, J. M. Marinas, S. Sebti, and F. J. Urbano, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 382, pp. 67–73, 2012.
- [114] B. Maaten, J. Moussa, C. Desmarets, P. Gredin, P. Beaunier, T. Kanger, K. Tõnsuaadu, D. Villemain, and M. Gruselle, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 393, pp. 112–116, 2014.
- [115] M. Mujahid, S. Sarfraz, and S. Amin, *Mater. Res.*, vol. 18, pp. 468–472, 2015.
- [116] B. Hosseini, S. M. Mirhadi, M. Mehrizin, M. Yazdani, and M. R. K. Motamedi, *Trauma Mon.*, vol. 22, pp. 36139–36145, 2017.
- [117] J. Guo, F. Dong, S. Zhong, B. Zhu, W. Huang, and S. Zhang, *Catal. Letters*, vol. 148, pp. 359–373, 2018.
- [118] T. Mitsudome, S. Arita, H. Mori, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 47, pp. 7938–7940, 2008.
- [119] A. Aissa, M. Debbabi, M. Gruselle, R. Thouvenot, A. Flambard, P. Gredin, P. Beaunier, and K. Tõnsuaadu, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 330, pp. 20–28, 2009.
- [120] E. Negishi, Ed., *Handbook of Organopalladium Chemistry for Organic Synthesis*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [121] J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysts*. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [122] J. Tsuji, Ed., *Palladium in Organic Synthesis*, vol. 14. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [123] T. Punniyamurthy, S. Velusamy, and J. Iqbal, *Chemical Reviews*, vol. 105, pp. 2329–2363, 2005.
- [124] S. El Houssame, L. El Firdoussi, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, and A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 168, pp. 15–23, 2001.
- [125] S. El Houssame, A. A. Mekkaoui, S. Jennane, B. Boualy, N. Fdil, A. Karim, and L. El Firdoussi, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8(S), pp. 4778–4784, 2017.
- [126] G. Poli, G. Giambastiani, and A. Heumann, *Tetrahedron*, vol. 56, pp. 5959–5989, 2000.
- [127] V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chem.*, vol. 12, pp. 743–75, 2010.
- [128] T. K. Sau and A. L. Rogach, *Complex-Shaped Metal Nanoparticles*. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- [129] K. B. Narayanan and N. Sakthivel, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 169, pp. 59–79, 2011.
- [130] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajjadi, Z. Issaabadi, and M. Sajjadi, *Interface Science and Technology*, vol. 28, pp. 81–111, 2019.
- [131] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, *Interface Science and Technology*, vol. 28, pp. 145–198, 2019.
- [132] M. Nasrollahzadeh, M. Atarod, M. Sajjadi, S. M. Sajjadi, and Z. Issaabadi, *Interface Science and Technology*, vol. 28, pp. 199–322, 2019.
- [133] M. Nasrollahzadeh, N. Shafiei, Z. Nezafat, N. Sadat Soheili Bidgoli, F. Soleimani, and R. S. Varma, *Chem. Rec.*, vol. 20, pp. 1338–1393, 2020.
- [134] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, S. Irvani, and R. S. Varma, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 401, p. 123401, 2021.
- [135] M. Nasrollahzadeh, M. Sajjadi, J. Dadashi, and H. Ghafari, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 276, p. 102103, 2020.

- [136] M. Khan, M. Khan, M. Kuniyil, S. F. Adil, A. Al-Warthan, H. Z. Alkhathlan, W. Tremel, M. N. Tahir, and M. R. H. Siddiqui, *Dalt. Trans.*, vol. 43, pp. 9026–9031, 2014.
- [137] M. Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi, A. Rostami-Vartooni, M. Alizadeh, and M. Bagherzadeh, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 466, pp. 360–368, 2016.
- [138] K. Mori, T. Hara, M. Oshiba, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *New J. Chem.*, vol. 29, pp. 1174–1181, 2005.
- [139] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 11572–11573, 2002.
- [140] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 10657–10666, 2004.
- [141] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, pp. 48–76, 2017.
- [142] A. Hassine, S. Sebti, A. Solhy, N. Thiebault, B. Essaid, C. Len, and A. Fihri, “*Curr. Org. Chem.*”, vol. 20, pp. 2022–2028, 2016.
- [143] A. Hassine, M. Bouhrara, S. Sebti, A. Solhy, R. Mahfouz, D. Luat, C. Len, and A. Fihri, *Curr. Org. Chem.*, vol. 18, pp. 3141–3148, 2014.
- [144] A. Hassine, S. Sebti, A. Solhy, M. Zahouily, C. Len, M. N. Hedhili, and A. Fihri, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 450, pp. 13–18, 2013.
- [145] F. El Aroui, S. Lahrich, A. Farahi, M. Achak, L. El Gaini, M. Bakasse, A. Bouzidi, and M. A. El Mhammedi, *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 1751–1760, 2014.
- [146] F. El Aroui, S. Lahrich, A. Farahi, M. Achak, L. El Gaini, B. Manoun, M. Bakasse, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 2725–2732, 2014.
- [147] D. Berger, G. A. Trăistaru, B. Ş. Vasile, I. Jitaru, and C. Matei, *Bull., Ser. B*, vol. 72, pp. 113–120, 2010.
- [148] Y. Piao, Y. Jang, M. Shokouhimehr, I. S. Lee, and T. Hyeon, *Small*, vol. 3, pp. 255–260, 2007.
- [149] P. Scherrer, “Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen,” in *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1912, pp. 387–409.
- [150] Natural Phosphate (NP) extracted from Khouribga Region (Morocco); it is readily available (raw or treated) from the Centre for Studies and Research of Mineral Phosphates (CERPHOS) 37, Bd My Ismail, Casablanca, Morocco.
- [151] B. O. Fowler, *Inorg. Chem.*, vol. 13, pp. 207–214, 1974.
- [152] S. Harish, J. Mathiyarasu, K. L. N. Phani, and V. Yegnaraman, *Catal. Letters*, vol. 128, pp. 197–202, 2009.
- [153] M. Grdeń, M. Łukaszewski, G. Jerkiewicz, and A. Czerwiński, *Electrochim. Acta*, vol. 53, pp. 7583–7598, 2008.
- [154] B. Hosseini, S. M. Mirhadi, M. Mehrazin, M. Yazdanian, and M. R. K. Motamedi, *Trauma Mon.*, vol. 22, pp. 36139–36145, 2017.

Partie II :

**Applications catalytiques des nanoparticules de
palladium supportées sur le phosphate naturel
Pd@NP**

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

I. Introduction

Les catalyseurs de palladium à base d'apatite génèrent un grand potentiel d'application catalytique dans divers domaines chimiques ou parachimiques. Différents catalyseurs de palladium supportés sur des apatites synthétiques ont été rapportés dans la littérature ¹⁻⁴. Par ailleurs, Kaneda et al., ont étudié une variété d'application des catalyseurs de palladium supportés les apatites synthétiques principalement sur hydroxyapatite ¹⁻³. Cependant, peu de travaux ont été consacrés aux applications catalytiques de leurs équivalents supportés sur le phosphate naturel ⁵⁻⁷.

Durant la dernière décennie, trois différents catalyseurs supportés de palladium sur le phosphate naturel, préparés par deux principales méthodes, ont été rapportés pour des applications en chimie organique et en électrochimie catalytique ⁵⁻¹⁰.

II. Applications catalytiques des catalyseurs de palladium supportés sur des apatites

1. Palladium supporté sur des apatites synthétiques

a. Réactions de couplage croisé

Les réactions de couplage croisé ont été largement étudiées dans le cas de catalyseur à base de Pd^{2+} greffé dans l'HAP déficiente en Ca^{2+} ^{11,12}. Le PdHAP-1 révèle une haute activité catalytique dans la réaction de Mizoroki-Heck (Schéma 1-b) et également un catalyseur prometteur pour le couplage Suzuki-Miyaura (Schéma 1-c) avec une bonne recyclabilité. L'activité catalytique élevée du PdHAP-1 a été expliquée par la structure du monomère Pd^{2+} phosphate (Schéma 1-a) à la surface d'HAP.

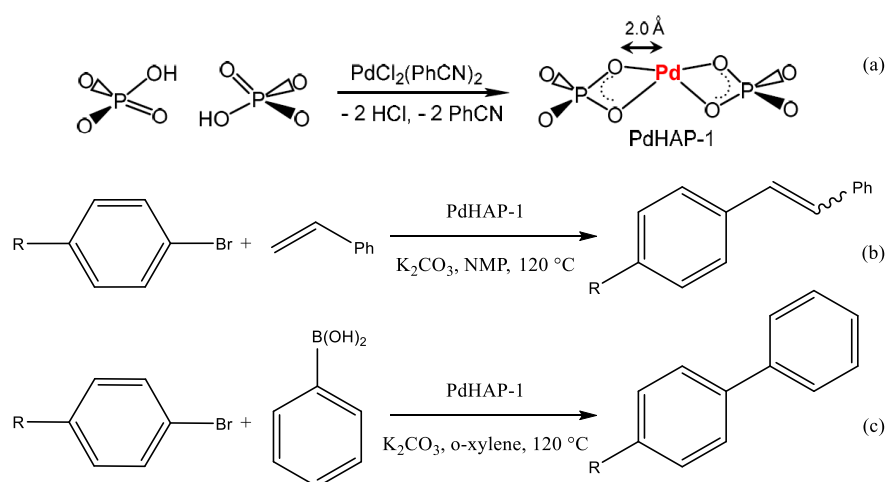


Schéma 1 : Structure proposée à la surface du PdHAP-1 et application catalytique dans les réactions de couplage croisé

Le traitement de la fluorapatite avec du chlorure de bis(benzonitrile)palladium(II) dans l'acétone permet la préparation du palladium supporté sur la fluorapatite (PdFAP). L'étude de son activité catalytique dans le couplage de Suzuki-Miyaura et l'oléfination de Heck a été réalisée (Schéma 2) ¹³.

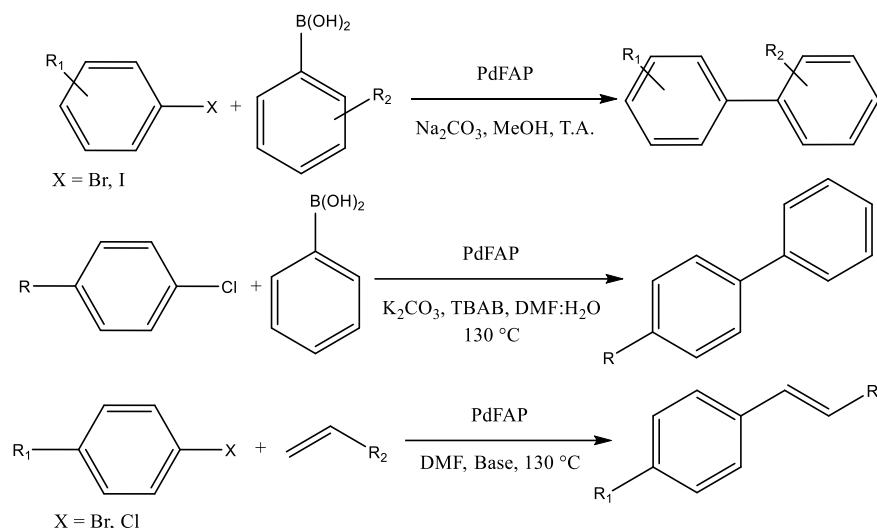


Schéma 2 : Application catalytique du PdFAP dans les réactions de couplage croisé

L'effet du degré d'oxydation du palladium supporté sur la réaction de couplage Suzuki-Miyaura a été entrepris (Schéma 3) ¹⁴. Le catalyseur 1 est préparé par immobilisation de $[Pd(COD)Cl_2]$ (COD = 1,5-cyclooctadiène) sur l'hydroxyapatite, tandis qu'une réduction en présence du borohydrure de sodium a permis la préparation du catalyseur 2. Le catalyseur 1 avec Pd^{2+} , a montré une activité cinq fois plus supérieure à celle du catalyseur 2.

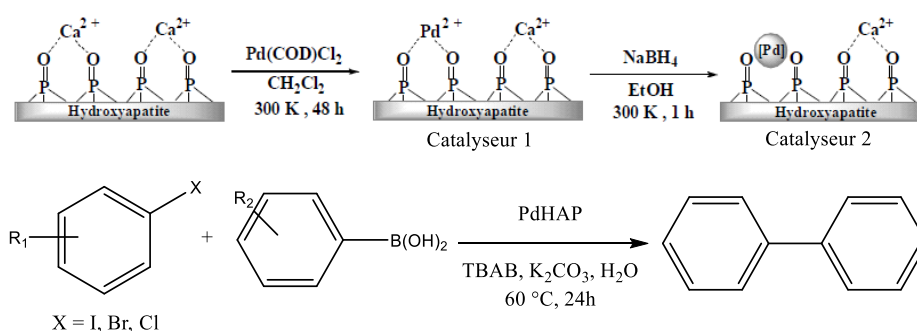


Schéma 3 : Réaction de couplage Suzuki-Miyaura catalysée par PdHAP (catalyseur 1 et 2)

b. Oxydation des alcools

Afin de comparer l'activité des catalyseurs PdHAP (PdHAP-0 et PdHAP-1) avec d'autres catalyseurs commerciaux à base de Pd, Mori et al. ont effectué l'oxydation aérobie de divers alcools¹⁵. En présence du PdHAP-0, une période d'induction de 10 minutes a été observée et les nanoclusters de Pd⁰ ont été générés (Figure 1). Au cours de cette période, aucune consommation d'O₂ n'a été détectée mais un changement de couleur du catalyseur a été observé. En revanche, dans le cas du PdHAP-1, il n'y a eu ni changement de couleur ni consommation d'O₂. Par conséquent, l'oxydation des alcools n'a pratiquement pas eu lieu en présence de PdHAP-1. La différence en activité catalytique des deux catalyseurs est dû aux modifications chimiques des espèces de Pd en surface.

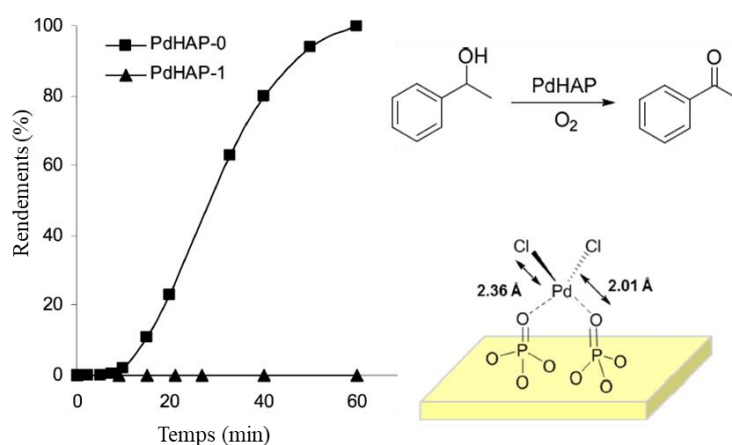


Figure 1 : Cinétique de l'oxydation du 1-phényléthanol catalysée par PdHAP et structure proposée du PdHAP-0

c. Réactions d'alkylation

Les réactions d'alkylation représentent une méthode largement utilisée en chimie fine. Masuyama et al. ont mis au point une HAP échangée au Pd pour explorer ses propriétés catalytiques dans l'alkylation allylique¹⁶. En présence de PPh₃ en milieu aqueux, ce système catalytique a donné des rendements satisfaisants en produit monoallylé (Schéma 4). Le PPh₃ réduit in situ le Pd(II) en Pd(0), ce qui permet au catalyseur d'être réutilisé dix fois sans perte d'activité, en raison de la coordination des fragments de phosphate avec le Pd.

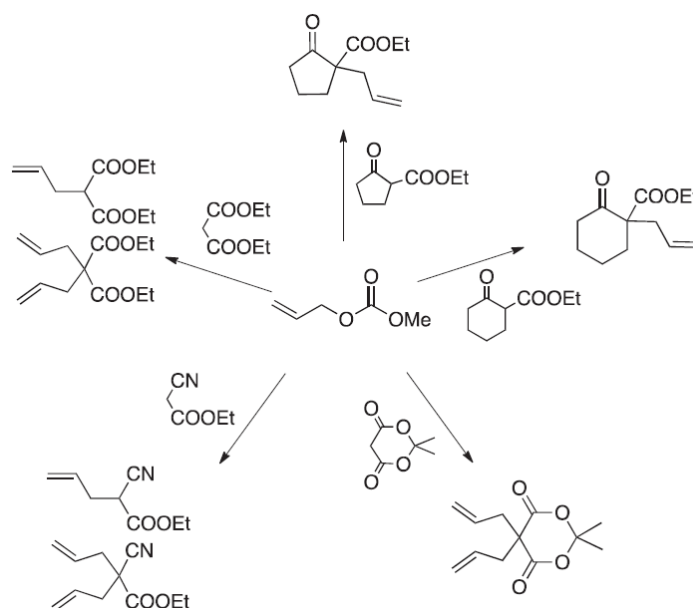


Schéma 4 : Alkylation allylique du carbonate de méthyle allylique avec des composés méthylène actifs catalysée par PdHAP

d. Réaction de déshalogénéation

L'élimination des déchets à la source a été réalisé par le biais de la réaction de déshalogénéation des halogénures organiques comme un processus important dans l'élimination des polluants organiques halogénés en présence de PdHAP et l'hydrogène moléculaire³. Ainsi, les nanoclusters de Pd à base d'hydroxyapatite (Pd(0)HAP) catalysent la déshalogénéation de divers halogénures aromatiques en présence d'H₂ (Schéma 5)¹⁷.

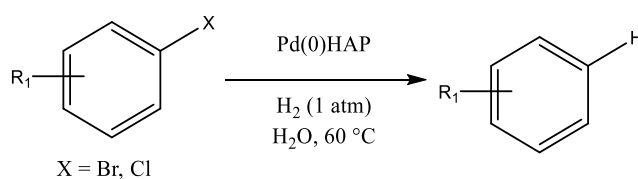


Schéma 5 : Déshalogénéation aqueuse par le catalyseur Pd(0)HAP

Le même système catalytique a été utilisé pour une hydrodéchloration complète du 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (DDT) et de ses dérivés le 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthène (DDE) et le 1,1-dichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)éthane (DDD) dans de conditions douces (Schéma 6)¹⁸.

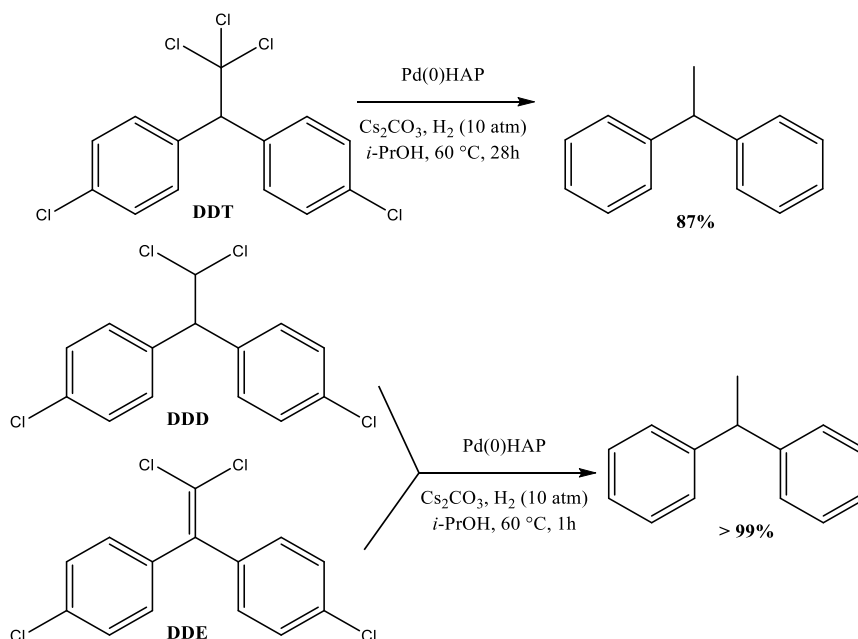


Schéma 6 : Hydrodéchloration du DDT, DDD et DDE catalysée par Pd(0)HAP

e. Hydrogénolyse du groupement Z

Le groupe benzyloxycarbonyle (Z) est souvent utilisé pour protéger les groupes amino, en particulier dans la chimie des peptides, et son élimination est obtenue par hydrogénolyse sur Pd/C en présence de H_2 ². Cependant, l'encombrement stérique rend difficile la déprotection et nécessite souvent un excès de catalyseur Pd/C (Schéma 7) ¹⁹.

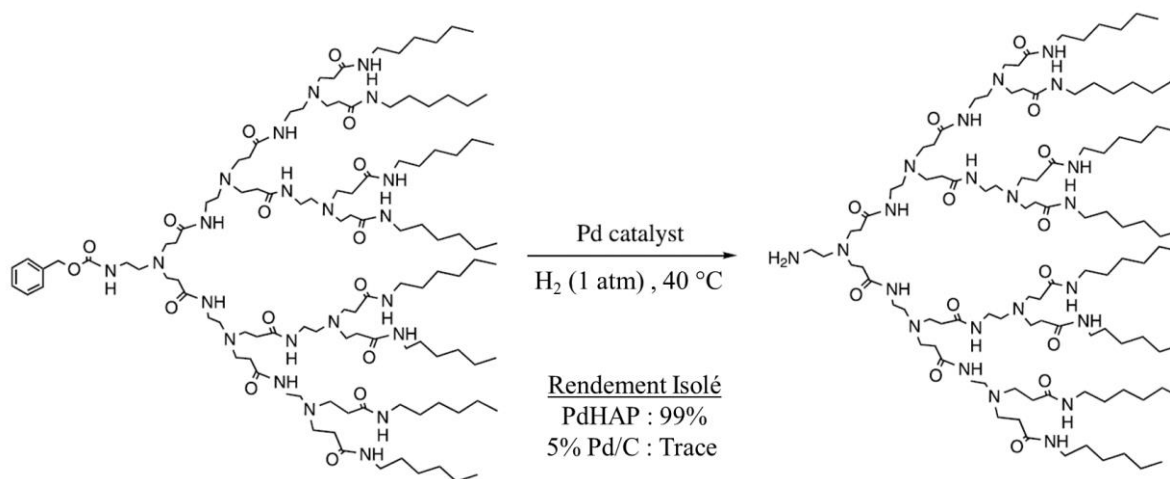


Schéma 7 : Hydrogénolyse d'un dendrimère protégé catalysée par PdHAP

f. Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation catalytique est un processus qui trouve des applications dans les industries pétrochimiques et la chimie fine. Plusieurs travaux de recherche ont utilisé les apatites comme support pour préparer des catalyseurs hétérogènes pour des réactions d'hydrogénation ². En présence du catalyseur Pd(0)HAP, 1,2,3,4-tétrahydroquinoléines comme intermédiaires pharmaceutiques ^{20,21}, ont été préparés par hydrogénation sélective des quinoléines (Schéma 8) ²².

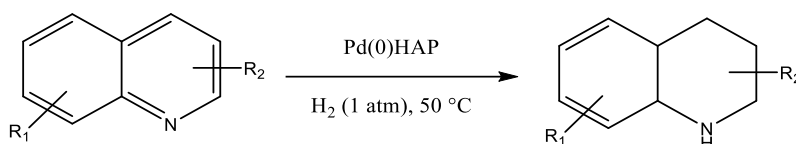


Schéma 8 : Hydrogénation régiosélective des quinoléines catalysée par Pd(0)HAP

g. Déshydrogénation catalytique

Le palladium supporté sur hydroxyapatite (PdHAP) a été décrit comme un bon catalyseur pour la déshydrogénation des indolines en indoles correspondants (Schéma 9) ²³.

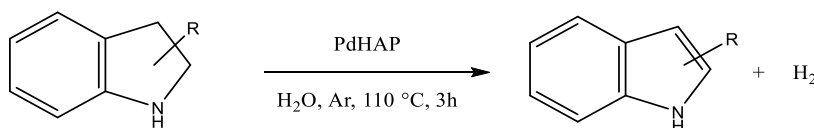


Schéma 9 : Déshydrogénation des indolines catalysée par PdHAP

2. Palladium supporté sur une apatite naturelle

a. Les réactions de couplage de Suzuki

Les réactions de couplage de Suzuki réalisées dans l'eau sans ajout de réactif de transfert de phase, ont permis la possibilité de coupler des substrats comme les chlorures d'aryle (Schéma 10) ⁵.

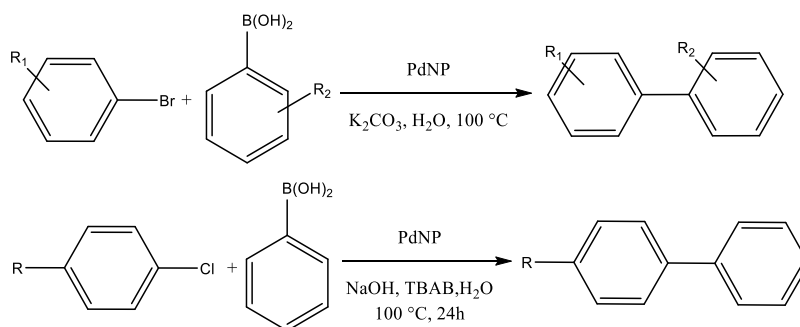


Schéma 10 : Réaction de couplage Suzuki-Miyaura catalysée par PdNP

Au cours de la réaction, il a été constaté que la couleur du catalyseur a changé suite à la réduction de Pd en Pd(0) expliquée par l'analyse XPS (Figure 41). De ce fait, le PdNP a montré sa bonne recyclabilité pendant 4 cycles (Figure 2).

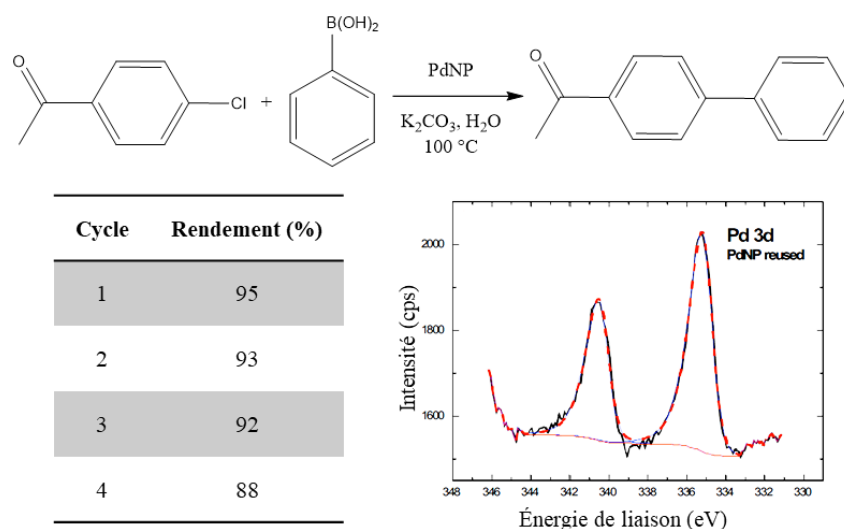


Figure 2 : Recyclabilité du PdNP et analyse XPS du catalyseur utilisé

En utilisant l'irradiation par micro-ondes, le catalyseur PdNP a montré une forte activité catalytique vis-à-vis du couplage Suzuki-Miyaura et une bonne recyclabilité (Figure 3)⁸.

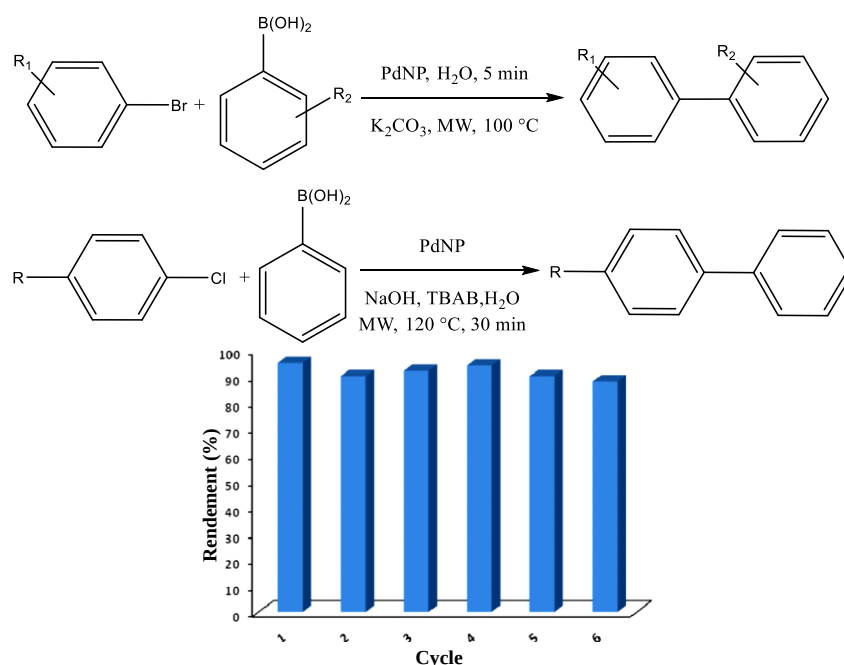


Figure 3 : Réaction de couplage Suzuki-Miyaura sous micro-ondes catalysée par PdNP

b. Hydratation des nitriles aromatiques en amides par PdNP

L'activité catalytique du PdNP a été évaluée dans la réaction d'hydratation sélective des nitriles sous irradiation micro-ondes (Schéma 11) ⁹.

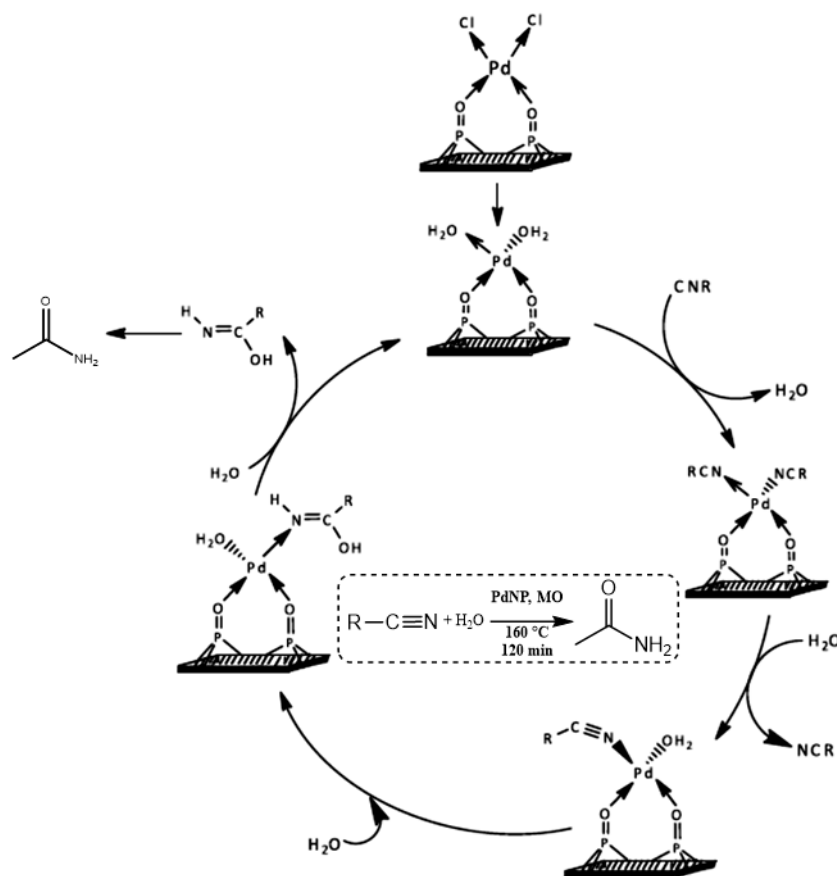


Schéma 11 : Mécanisme proposé pour l'hydratation des nitriles en amides catalysée par PdNP

c. Application du PdO/NP et Pd-NP en électrocatalyse

Le palladium supporté au phosphate naturel a été rapporté comme un électrocatalyseur dans diverses applications en électrochimie ^{6,7,10}. La première application basée sur la détermination électrochimique du mercure a été étudiée en présence des deux systèmes catalytiques PdO/NP et Pd-NP ^{6,7}.

Le catalyseur PdO/NP modifié par la pâte de carbone (CPE) a été présenté comme une bonne électrode alternative pour la détection du mercure (Hg (II)) ⁷. La réponse voltamétrique du mercure, au niveau de l'oxyde de palladium imprégné sur l'électrode en pâte de carbone modifiée au phosphate naturel PdO/PN-CPE, a été étudiée par voltamétrie cyclique (Figure 4). Cette méthode montre que la présence du pic d'oxydation du palladium défavorise la catalyse de l'oxydation du mercure.

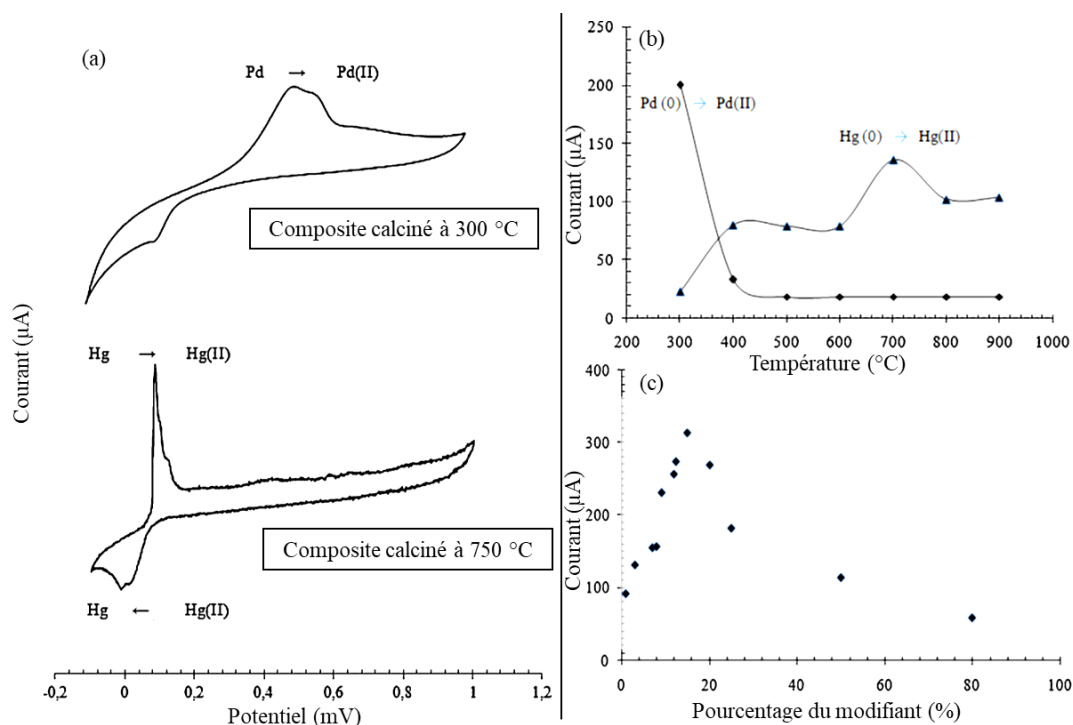


Figure 4 : Voltammogramme du PdO/NP-CPE en présence du mercure dans HCl (a), influence (b) de la température des calcinations de PdO/NP et (b) du pourcentage du modifiant

L'utilisation d'un électrocatalyseur à base de Pd(0) pour la détection du mercure (Hg(II)) a été réalisée en présence du Pd-NP modifié par la pâte de carbone (CPE) ⁶. La voltamétrie cyclique montre la présence d'un pic de réoxydation fortement aigu comparé au large pic de réduction (Figure 5 (a, b)). Par conséquent, la voltamétrie différentielle à impulsion anodique (DPASV) a été adoptée pour la détermination des traces de mercure en présence du Pd-NP-CPE. L'optimisation de la charge de palladium sur le phosphate naturel est réalisée par l'ajout de différentes quantités de PdCl₂ sur PN (Figure 5 (c)). Le signal de mercure (II) augmente rapidement lorsque la concentration de palladium est de 23% (en PdCl₂) et augmente de façon quasi linéaire jusqu'à 50% (en PdCl₂) sans aucune perte de qualité du signal électrochimique (Figure 5 (d)). D'une manière générale, le Pd-NP comme modificateur de l'électrode à pâte de carbone peut augmenter considérablement la sensibilité de la détermination due à l'adsorption du mercure (II). Une étude du voltammogramme différentiel a été réalisée par des solutions aqueuses de Pb²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, Cu²⁺ et Bi³⁺ (Figure 5 (e)). Ceci a montré que le domaine d'application de l'électrode en pâte de carbone modifiée au Pd-NP est large, ce qui permet de déterminer simultanément certains ions métalliques.

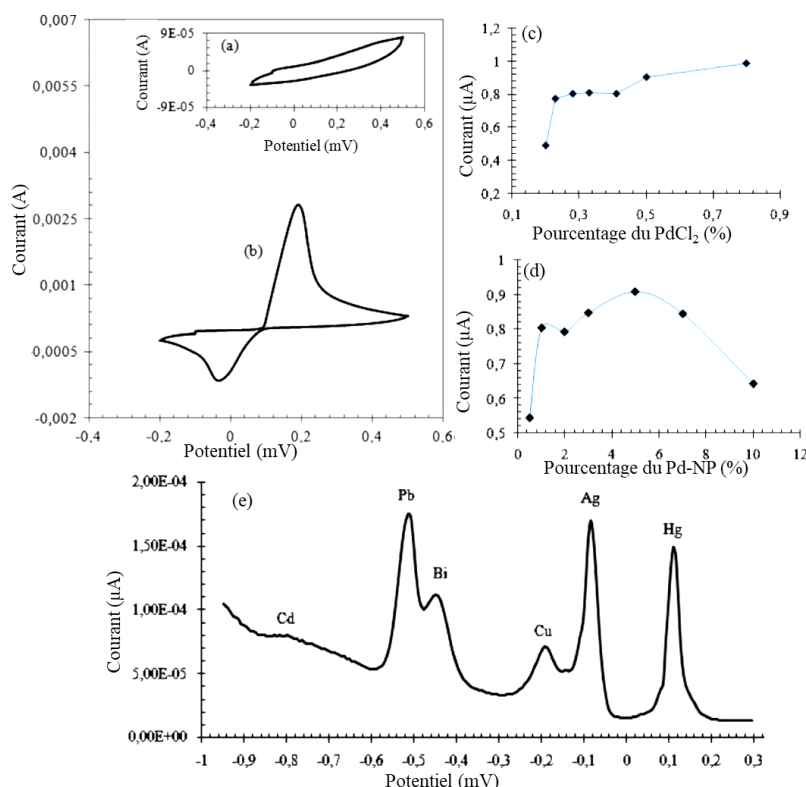


Figure 5 : Voltammogrammes du Pd-NP-CPE dans HCl; (a) à blanc, (b) en présence de mercure(II) ; l'effet (c) du pourcentage de PdCl₂ et (d) du pourcentage de Pd-NP ainsi que le voltammogramme différentiel après exposition à une solution contenant Cd²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, Cu²⁺, Ag⁺ et Hg²⁺

Hammani et al. ont décrit une application électrochimique du matériau de palladium à base de phosphate naturel ¹⁰. Cette application a pour objectif la détermination du p-nitrophénol et elle a été développée en utilisant une électrode en pâte de carbone (CPE) modifiée par le système catalytique Pd-NP rapporté par El Aroui et al. ⁶. Le palladium a montré une forte activité catalytique pour la réduction du p-nitrophénol. Des méthodes électrochimiques comprenant la voltamétrie à ondes carrées (SWV) et la chronoampérométrie ont été utilisées pour évaluer le comportement électrochimique du palladium vis-à-vis de la réduction catalytique du p-nitrophénol (Schéma 12).

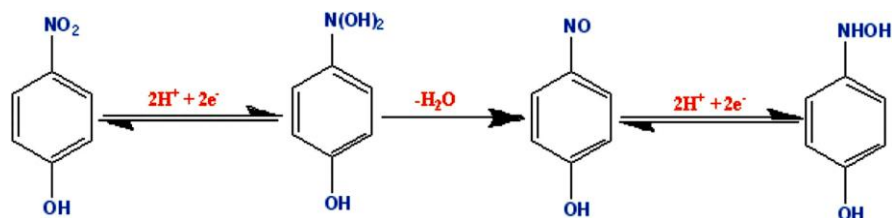


Schéma 12 : La réduction intermédiaire visualisée du p-nitrophénol en nitroso-groupe (-NO)

III. Autres applications catalytiques

1. Capacité pour la production et le transfert d'hydrogène catalytique

L'hydrogène représente l'un des carburants alternatifs et promoteurs pour les futures applications énergétiques dû à sa potentielle durabilité combinée à une émission "zéro carbone". Il peut être produit selon différentes méthodes telles que le reformage du gaz naturel, l'électrolyse ou la thermolyse de l'eau ainsi que l'hydrolyse des hydrures chimiques²⁴⁻²⁶. Les hydrures chimiques, plus particulièrement, le borohydrure de sodium et le borane d'ammoniac ont un grand avantage sur le plan énergétique grâce à leur grande capacité de stockage d'hydrogène ainsi qu'à sa libération rapide et durable²⁷⁻²⁹.

Les principales étapes élémentaires de la réaction d'hydrolyse du borohydrure de sodium catalysée par le Pd en milieu alcalin ont été démontrées en utilisant la RMN ^{11}B ³⁰. L'anion borohydrure (BH_4^-) est adsorbé de manière dissociative sur deux sites de Pd et conduit à la formation de BH_3^- et le radical $\text{H}^\cdot$ qui ont réagi avec H_2O pour désorber le $\text{BH}_3(\text{OH})^-$ et une molécule H_2 (Figure 6)³¹⁻³⁶.

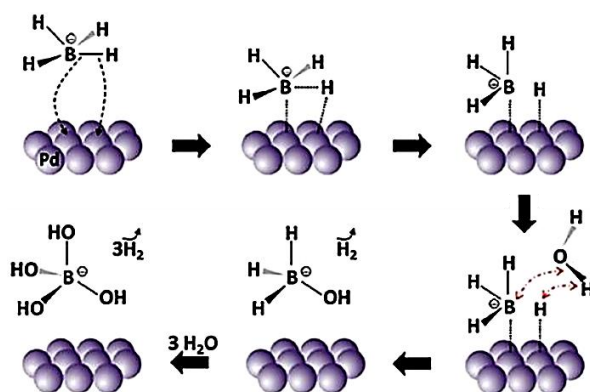


Figure 6 : Mécanisme proposé pour la réaction d'hydrolyse du borohydrure de sodium, réalisée en milieu alcalin sur un catalyseur à base de palladium

2. Hydrogénation catalytique

Dans l'industrie pétrochimique, l'hydrogénation est fréquemment utilisée pour saturer les alcènes instables et les hydrocarbures aromatiques des fractions et produits pétroliers permettant l'obtention des paraffines et des naphthènes moins toxiques et moins réactifs³⁷. L'un des exemples les plus connus est l'hydrogénation en phase liquide de l'acétylène en présence de catalyseurs à base de Pd^{38,39}. En industrie pharmaceutique la triméthylhydroquinone, une des composantes clés de la vitamine E, est synthétisée par

hydrogénation de la triméthylbenzoquinone en phase liquide avec un catalyseur au Pd supporté ⁴⁰.

Les réactions d'hydrogénation connues sous le nom d'hydrogénation directe peuvent se produire sous pression d'hydrogène gazeux ⁴¹. Alors que, l'hydrogène provient d'une source de gaz autre que l'hydrogène, par exemple le 1,4-cyclohexadiène dans l'hydrogénation par transfert ⁴².

Le mécanisme d'hydrogénation par transfert est similaire à celui de l'hydrogénation directe. Dans un premier temps, le Pd^0 est transformé en un complexe dihydride Pd^{2+} par son addition oxydante sur une molécule organique contenant de l'hydrogène, suivie d'un réarrangement allylique et de l'élimination du β -hydrure. Le complexe résultant poursuit le cycle d'hydrogénation catalytique, c'est-à-dire les étapes de coordination, d'insertion migratoire et d'élimination réductrice (Figure 7) ⁴³.

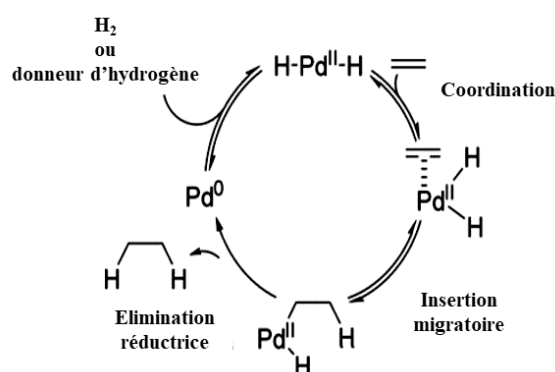
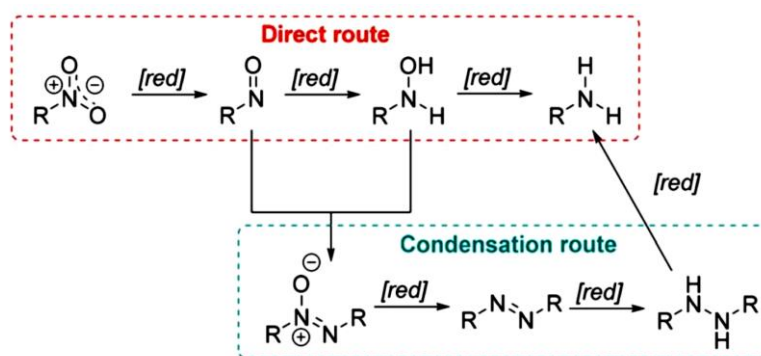


Figure 7 : Mécanisme de l'hydrogénation catalytique des alcènes sur le Pd métallique

Une des applications d'hydrogénation par transfert d'hydrogène est la réduction des groupes nitro ⁴⁴. Les réactions de réduction des composés nitrés permettent la production de diverses amines primaires. L'hydrogénation du nitrobenzène en aniline est très utilisée en chimie fine, en agrochimie et en industrie pharmaceutique ^{45,46}. L'hydrogénation du nitrobenzène en aniline se produit par deux voies différentes : une voie directe et une voie de condensation (Figure 8) ⁴⁶. La première comprend l'addition réductrice consécutive du groupe nitro vers un nitroso, l'hydroxylamine et puis le groupe amine correspondant (après élimination de l'eau). La seconde voie implique la condensation du nitroso et de l'hydroxylamine formés vers l'intermédiaire azoxy-substitué correspondant, suivi de réduction vers les groupes azo, hydrazo et enfin amine. Le Pd^0 agit comme un catalyseur de transfert d'hydrogène dans les deux voies ⁴⁷.



^a[red] = reduction.

Figure 8 : Les voies de réaction et mécanisme de réduction des composés nitrés

3. Déshydrogénation et déshydroaromatisation catalytique

Généralement, les réactions de déshydrogénation impliquent l'élimination du dihydrogène des composés organiques ⁴⁸. Dans l'industrie pharmaceutique, afin de réduire l'utilisation de matières premières à base de pétrole, une fraction des hydroquinones est synthétisée par la déshydrogénation du 1,4-cyclohexanedione, provenant de matières premières lignocellulosiques ⁴⁹.

Le mécanisme de déshydrogénation catalysé par le palladium comporte généralement deux principales étapes ⁵⁰. Dans un premier temps, on assiste au clivage de la liaison C-H de la molécule organique saturée et les atomes d'hydrogène libérés migrent vers la surface du Pd⁰ (α -C-H activation) pour former un complexe d'hydrure de Pd²⁺. Ensuite, l'intermédiaire subit une β -élimination de l'hydrure donnant formation au produit final insaturé et le Pd⁰ (Schéma 13).

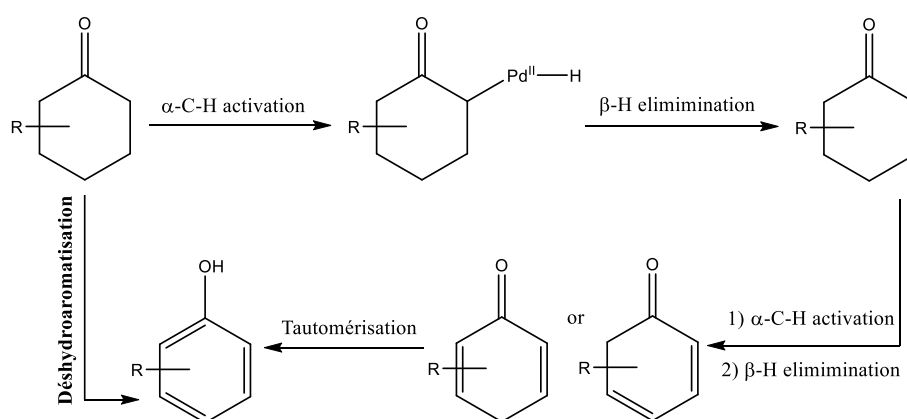


Schéma 13 : Déshydrogénation catalytique du cyclohexanone substituée

De même, la déshydroaromatisation catalytique, ou bien la déshydrogénation catalytique totale du cycle, peut s'effectuer principalement de la même manière à travers la

répétition des étapes de α -C-H activation suivie d'une β -élimination jusqu'à l'obtention du cycle aromatique (Schéma 13). Cette tendance est parfaitement adaptée à la conception d'un procédé propre pour transformer les terpènes ⁵¹, en dérivés aromatiques à haute valeur ajoutée, par exemple le paracymène est préparé par alkylation du benzène ou du toluène ⁵². Par conséquent, la déshydroaromatisation catalytique présente une alternative durable pour synthétiser sélectivement des terpènes aromatiques de manière rapide, simple et économique à partir des terpènes naturels.

a. Préparation catalytique de l'aryl-himachalène

La transformation de l'huile de Cèdre de l'Atlas "*Cedrus atlantica*" en aryl-himachalène (ar-himachalène) constitue un exemple intéressant de la valorisation des terpènes. Le cèdre de l'Atlas, appartenant à la famille des Pinacées, est considéré l'espèce principale des forêts marocaines à rôle important dans la socio-économie du royaume. Le mélange des himachalènes (isomères α -, β - et γ -) représente une matière première renouvelable largement disponibles dans plusieurs huiles essentielles de divers bois de cèdre (*Brévifolia*, *Déodara*, *Libani* et *Atlantica*). Dans le cas du cède d'*Atlantica*, les himachalènes représentent les principaux composants sesquiterpéniques dans l'huile essentielle de près de 70% de la composition alors que l'ar-himachalène ne constitue que 0,5% ⁵³. En outre, l'huile de cèdre de l'Atlas contient plusieurs substances à divers secteurs d'applications tels que dans les insecticides, les médicaments et les parfums ⁵⁴⁻⁵⁸.

Par opposition à sa faible teneur, l'ar-himachalène est un intermédiaire important dans la synthèse des parfums en industrie de chimie fine et représente également un composant phéromone produit par les insectes altises "*Aphthona flava*" et "*Phyllotreta cruciferae*" ^{53,55,59,60}. Chaudhary et al. ont montré que l'ar-himachalène synthétisé, présente une activité antibactérienne contre le *B. subtilis* et ont confirmé que l'aromatisation des dérivés des himachalènes augmentait légèrement l'activité antibactérienne ⁶¹. Ainsi, Spielmann et al. ont rapporté que les molécules portant un stéréocentre benzylique tertiaire comme l'ar-himachalène sont largement représentées dans les produits naturels et pharmaceutiques ⁶². Dans une autre étude, Hossini et al. ont synthétisé des cétones-péroxydes chirales comme précurseurs des muscs aromatiques odorants à partir de l'ar-himachalène ⁶³.

Par ailleurs, plusieurs travaux sur la synthèse de l'ar-himachalène ont été réalisés ^{60-62,64-73}. La préparation de l'ar-himachalène peut être faite soit sur le mélange des himachalènes ou bien sur divers dérivés d'himachalène séparément (Schéma 14). Différents

agents de déshydroaromatisation ont été utilisés tels que: le lithium ⁷⁰, le sélénium ^{69,71}, la chloranile ⁶⁷, le Pd/C ^{61,68}, le nickel de Raney ⁷², le brome ⁷³ ou bien la DDQ (2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone) ⁶¹. Les différentes études ont montré que la sélectivité et le rendement de l'ar-himachalène dépendent du réactif de déshydroaromatisation et des conditions de la réaction. En catalyse hétérogène, seuls les catalyseurs commerciaux (Pd/C et nickel de Raney) ont été testés jusqu'à présent.

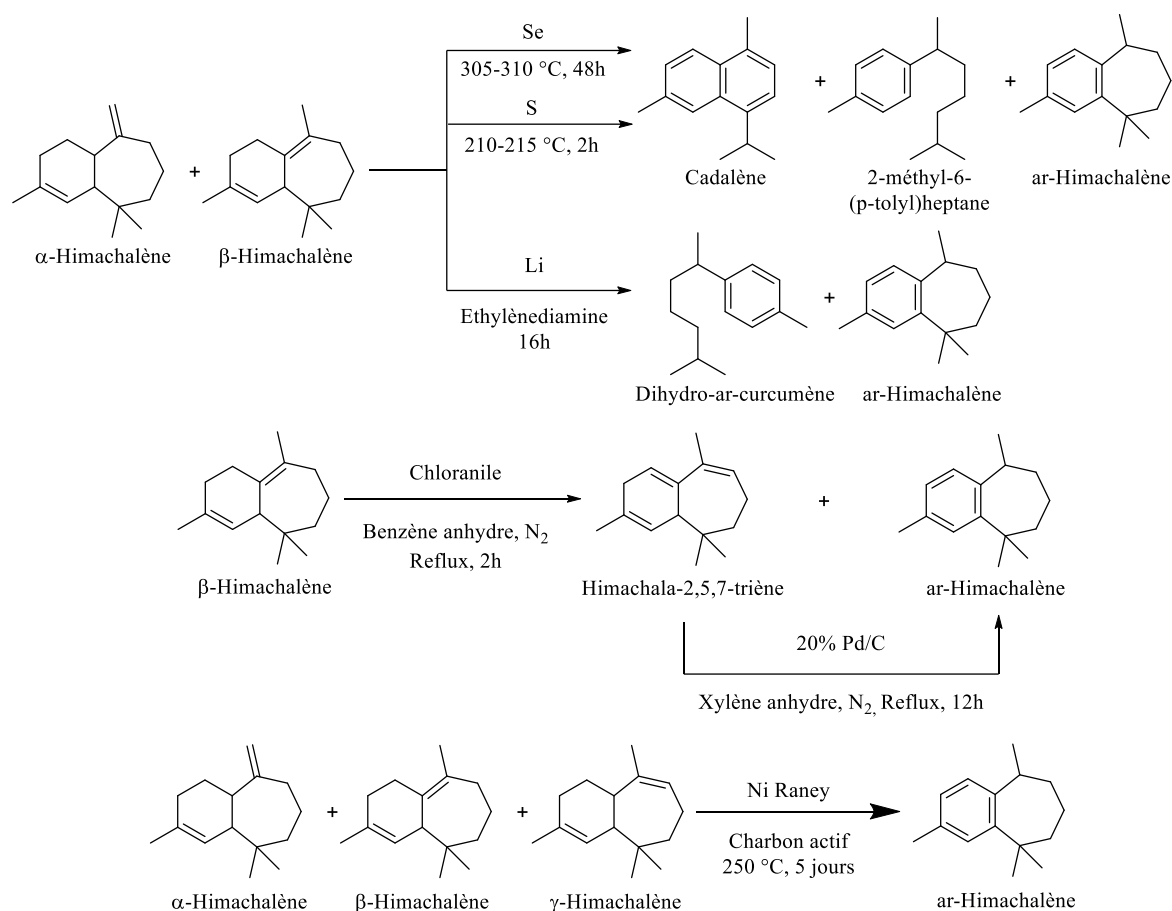


Schéma 14 : Les différents voies de déshydrogénation des dérivés d'himachalène

b. Préparation catalytique du paracymène

La préparation du paracymène (p-cymène) représente une voie d'obtention de terpène aromatique à partir des terpènes naturels. Différents exemples ont été rapportés dans la littérature en présence de divers dérivés dipentènes pour la préparation de p-cymène tels que le carène, le pinène ou le limonène et ses isomères ⁷⁴⁻⁷⁷. Compte tenu du fait que le limonène est un composé abondant dans les agrumes, sa conversion en p-cymène représente une voie prometteuse ⁷⁸⁻⁸⁴. En outre, sa production présente également une grande importance industrielle en tant qu'intermédiaire dans la synthèse de produits en chimie fine tels que les

parfums, les fragrances, les arômes, les fongicides, les pesticides, ⁸⁵. De plus, il est utilisé comme matière première pour la synthèse du p-crésol, méthylstyrène, α -méthyl-p-méthylstyrène, p-méthylacétophénone, carbinol, acide cumique et muscs non nitrés ⁸⁶.

Les catalyseurs métalliques supportés avec une bonne dispersion et une acidité modérée sont très recherchés dans les réactions de déshydrogénation. Parmi les catalyseurs métalliques utilisés, le palladium reste le plus actif dans la déshydrogénation du limonène ^{82,87-91}. De plus, le mécanisme et les voies de réaction dépendent de la température de la réaction, de l'acidité du catalyseur et de l'atmosphère de la réaction. En outre, la déshydroaromatisation des terpènes en p-cymène est une alternative à la méthode conventionnelle de préparation par alkylation de Friedel-Crafts en utilisant des solvants toxiques telles que le benzène, le toluène et des catalyseurs acides comme le HCl ⁹². Aussi, les catalyseurs acides hétérogènes tels que les zéolithes ont été utilisés ⁹³⁻⁹⁷.

c. Préparation catalytique d'autres terpènes aromatiques

Les études réalisées à ce jour sur la préparation de terpènes aromatiques à partir de terpènes fonctionnalisés (cétones et alcools) sont limitées ^{98,99}. Il a été établi que la formation de carvacrol avec Pd/Al₂O₃ et Pd/C fournit une meilleure conversion comparée au Pd/CeO₂ ⁹⁸. L'utilisation de l'eau conduit à l'isomérisation et permet la transformation complète de la carvone en carvacrol ⁹⁹.

Le mécanisme expliquant la formation du carvacrol en présence de l'hydrogène ou de l'eau est donné par la Figure 9 ⁹⁹. En présence d'H₂, la formation de carvacrol peut se faire par interaction de la carvone avec les sites Pd via le groupe exo C=C suivie d'une tautomérisation céto-énol (Figure 9 (A)). Tandis qu'en présence d'H₂O, l'énolisation de la fonction carbonyle favorise l'aromatisation par la migration de la double liaison isopropényle pour former du carvacrol (Figure 9 (b)).

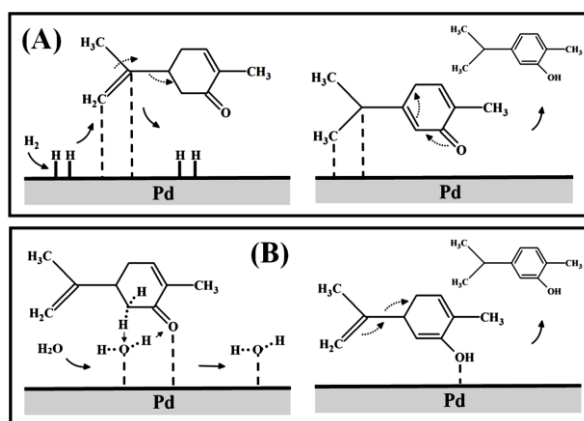


Figure 9 : Mécanisme de l'aromatisation catalytique de la carvone

IV. Conclusion

Au cours des deux dernières décennies, divers travaux ont décrit les applications catalytiques des catalyseurs de palladium supportés sur des apatites synthétiques. Cependant, peu de travaux sont consacrés à leurs homologues naturels. En outre, peu de travaux traitant les applications catalytiques de ce matériau hybride ont été développés. Les catalyseurs de palladium supporté sur le phosphate naturel trouvent ses applications en chimie organique et en électrochimie catalytique comme des électrocatalyseurs.

Ainsi, les catalyseurs de palladium sont appliqués dans diverse réactions telles que, l'hydrogénation et la déshydrogénation catalytique. L'étude de ces applications par de nouvelles nanoparticules de palladium supportées sur le phosphate naturel marocain contribuera bien évidemment à la valorisation des ressources naturelles du Maroc.

Chapitre II : Applications des nanocatalyseurs Pd@NP dans les réactions d'hydrogénation et de déshydroaromatisation: Résultats et discussions

A. Introduction

Les applications catalytiques des catalyseurs de palladium supportés sur des apatites naturelles ont été étudiées en chimie organiques (couplage Suzuki-Miyaura et hydratation des nitriles) et en électrochimie catalytique (électrocatalyseur) ⁵⁻¹⁰. Cependant, à notre connaissance, aucune étude sur l'activité catalytique de nanocatalyseurs supportés sur le phosphate naturel n'a été réalisée.

Ce chapitre sera consacré à l'application catalytique des nanocatalyseurs préparés à base de nanoparticules de palladium supportées sur le phosphate naturel mésoporeux. Dans un premier temps, le nanocatalyseur (Pd@NP 10%) sera étudié dans des réactions de génération et transfert d'hydrogène telle que la réduction des nitroarènes. Par la suite, la réaction de déshydroaromatisation catalytique des terpènes naturels sera étudiée en présence des systèmes catalytiques Pd@NP 1, 5 et 10% sans utilisation de solvant de réaction.

B. Génération et transfert d'hydrogène pour la réduction des nitroarènes

Pour étudier la capacité de génération d'hydrogène des catalyseurs de nanoparticules de palladium supportées sur le phosphate naturel mésoporeux (Pd@NP), la réaction de réduction des nitroarènes par transfert d'hydrogène en présence de Pd@NP 10% et de NaBH₄ a été réalisée. Diverses études ont décrit la toxicité et la mutagénicité des composés nitro aromatiques, ¹⁰⁰⁻¹⁰³ et bien que certains de ces composés soient des explosifs à haute énergie, ils ont été utilisés dans de nombreuses mines terrestres non explosées dans le monde entier ^{104,105}. Ainsi, l'élimination de ces polluants hautement toxiques, par leur réduction en composés aromatiques aminés présente un intérêt important dans l'industrie chimique ¹⁰⁶⁻¹⁰⁸.

D'autre part, cette réaction est considérée comme une réaction catalytique modèle pour l'évaluation de l'activité catalytique des nanoparticules métalliques en solution aqueuse ^{44,109-111}.

I. Réduction des nitrophénols

Le 4-nitrophénol est considéré comme l'un des polluants organiques les plus utilisés dans la production des pesticides et des colorants. Sa dégradation est d'un grand intérêt, notamment dans le traitement des eaux usées à température ambiante ¹¹². De plus, le 4-nitrophénol présente un risque cancérigène et génotoxique pour l'homme et la faune ¹¹³. Par

ailleurs, le produit réduit, le 4-aminophénol, joue un rôle crucial en tant qu'intermédiaire industriel important ¹¹⁴.

L'activité catalytique des nanocatalyseurs a été évaluée dans la réduction du 4-nitrophénol, choisi comme substrat modèle, en présence de Pd@NP 10% et NaBH₄ comme source d'hydrogène sous des conditions douces de réaction. La conversion du 4-nitrophénol en milieu aqueux à température ambiante est très rapide et le suivi de la réaction se fait par spectroscopie UV-visible (Figure 1).

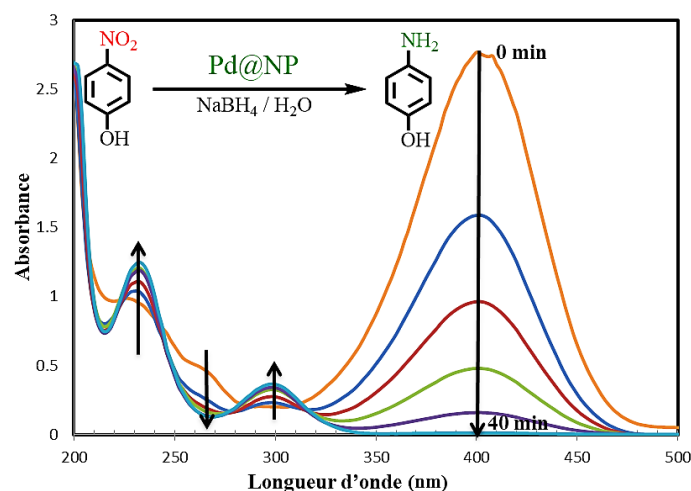


Figure 1 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du 4-nitrophénol en présence de Pd@NP 10%

En milieu aqueux, le 4-nitrophénol présente une bande à $\lambda = 313$ nm. Après addition de NaBH₄, la bande est déplacée à $\lambda = 400$ nm et la couleur de la solution passe du jaune clair au jaune intense en raison de la formation d'anions nitrophénolate. Lorsque le catalyseur Pd@NP est ajouté à la solution contenant du 4-nitrophénol et du NaBH₄, un nouveau pic commence à apparaître, au fil de temps, à environ $\lambda = 300$ nm correspondant à la formation de 4-aminophénol. Une réduction totale du 4-nitrophénol a été observée après 40 minutes de réaction et la couleur de la solution du mélange réactionnel devient transparente.

En présence du phosphate naturel mésoporeux comme catalyseur, aucune conversion du 4-nitrophénol n'a été observée. De même, l'utilisation d'un excès de NaBH₄ en présence de Pd@NP montre que la réaction de transfert d'hydrogène est indépendante de la stœchiométrie de la source de génération d'H₂. Autrement dit, la réaction dépend bien du catalyseur qualifié de générateur d'hydrogène.

L'optimisation de la quantité de catalyseur a été effectuée (Figure 2), en étudiant différents rapports catalytiques (catalyseur/substrat) de 10, 25, 40 et 50% en masse totale de

Pd@NP 10%. Il est à noter que les cinq premières minutes sont cruciales dans la réduction catalytique des nitroarènes en présence de Pd@NP ($\geq 50\%$ de la conversion de réaction). De plus, la conversion augmente avec la quantité catalytique, jusqu'à 40%, ce qui donne une conversion totale dans un temps de 40 minutes confirmant ainsi l'aspect de générateur du catalyseur en présence d'une source d'hydrogène.

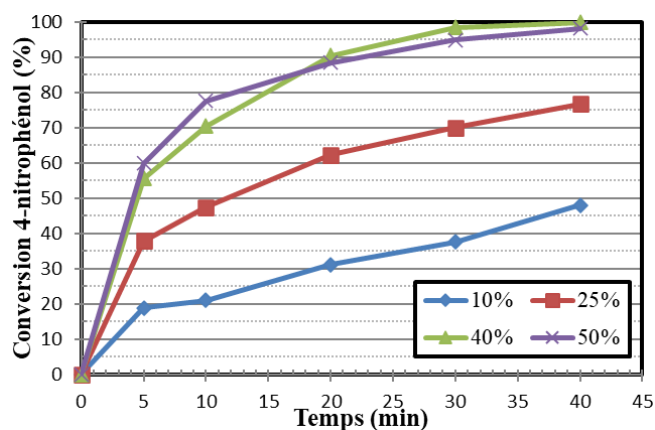


Figure 2 : Etude de la cinétique de la réaction de réduction catalytique du 4-nitrophénol

Par conséquent, en présence d'une quantité massique de 40% en nanocatalyseur Pd@NP 10% et en tenant compte de la quantité mesurée par FX (4,028% de Pd), la réaction est catalysée avec une quantité de 2,11% molaire de nanoparticules de palladium. Cela montre bien que le Pd@NP présente une activité catalytique élevée et un temps de réaction meilleur par rapport aux autres catalyseurs à base de Pd rapportés dans la littérature ^{104,115-117}.

En présence de la quantité catalytique optimisée, la réduction du 3-nitrophénol (Figure 3) donne les mêmes résultats en termes de temps, conversion et sélectivité que celles obtenues pour le 4-nitrophénol. Le 3-nitrophénol, en présence de NaBH₄, représente 4 bandes caractéristiques vers 230, 250, 290 et 400 nm. Cependant, après l'ajout du nanocatalyseur, ces bandes caractéristiques commencent à disparaître au fil du temps avec l'apparition de deux nouvelles bandes du produit aminé (325 et 450 nm).

La position méta ou para du groupement alcool dans le 4, et 3-nitrophénol, n'affecte pas la performance de la réaction de transfert d'hydrogène et un rendement de 70% en produit aminé est obtenu.

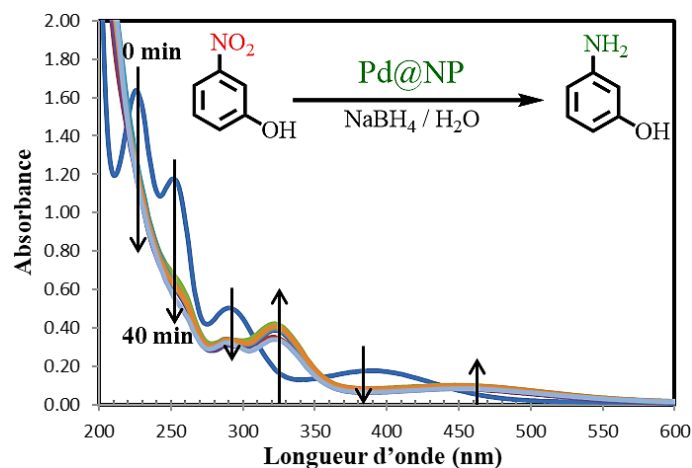


Figure 3 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du 3-nitrophénol en présence de Pd@NP 10%

Par ailleurs, la réaction de réduction a été étendue à une variété de nitroarènes sous les conditions optimisées ci-dessous.

II. Réduction catalytique des nitroarènes non substitués

La réduction du nitrobenzène, 4-nitrotoluène et le nitro-aryl-himachalène a été étudiée en présence du Pd@NP.

1. Réduction catalytique du nitrobenzène

La réduction du nitrobenzène a été réalisée dans les mêmes conditions optimisées. Cependant, en raison de la faible solubilité du nitrobenzène une combinaison de solvant H₂O/EtOH (7:3) est utilisée (Figure 4). Après 2h de réaction, une conversion totale du nitrobenzène en aniline est observée avec formation de bandes caractéristiques de l'aniline.

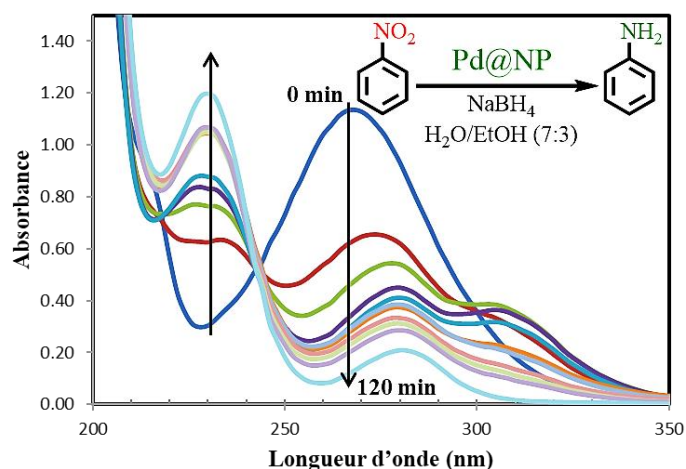


Figure 4 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du nitrobenzène

2. Réduction catalytique du 4-nitrotoluène

La réduction du 4-nitrotoluène en 4-toluidine, est réalisée avec une conversion et une sélectivité de 99% avec un temps de réaction de 50 min (Figure 5). Par conséquent, cette réaction montre que le nitroarène avec un groupement méthyl en para diminue le temps de la réaction par rapport au nitrobenzène.

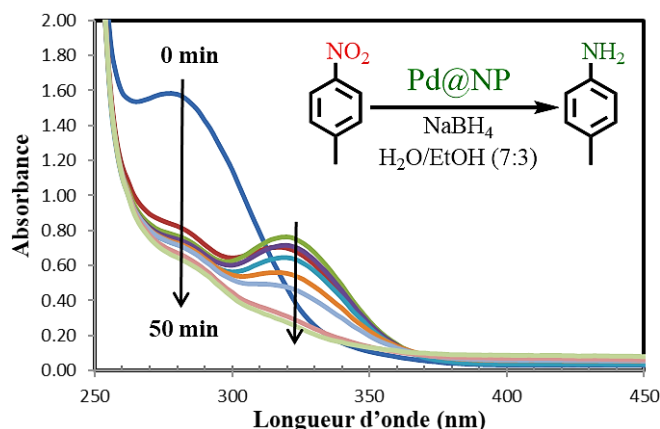


Figure 5 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du 4-nitrotoluène

3. Réduction catalytique du nitro-aryl-himachalène

Dans le but de préparation de produits aminés à haute valeur ajoutée à base de terpènes aromatiques, nous avons réalisé la réduction du nitro-aryl-himachalène comme dérivé terpénique. Le nitro-aryl-himachalène est préparé par une réaction de nitration classique en présence d'un mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$. Le produit nitro purement séparé est utilisé par la suite dans la réduction en présence du Pd@NP 10% et NaBH_4 . Après 12h de réaction, le produit nitro est totalement converti en amino-aryl-himachalène.

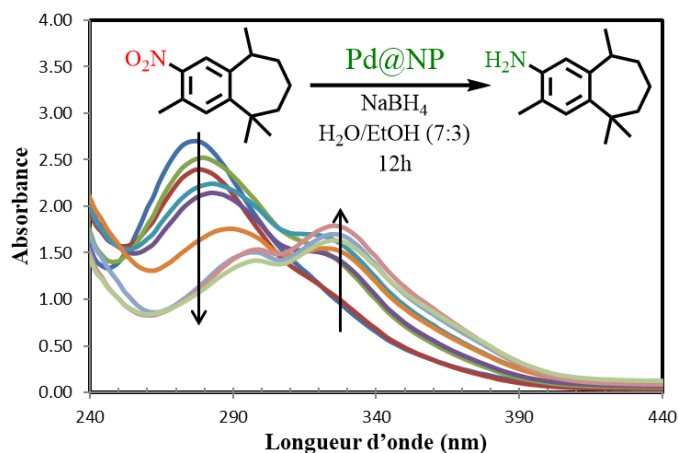


Figure 6 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du nitro-aryl-himachalène

III. Réduction catalytique des nitroanilines

La réduction des dérivés nitroaniline a été aussi étudiée en présence du 2- et 4-nitroaniline (Figure 7). Les deux substrats sont totalement convertis après 90 min de réaction et avec des sélectivités de 80 et 96% respectivement. La position para favorise légèrement la réduction du groupe nitro comparé à la position ortho. Cependant, les positions ortho et para de l'amine n'affecte ni le temps de réaction ni l'allure d'absorption des deux produits.

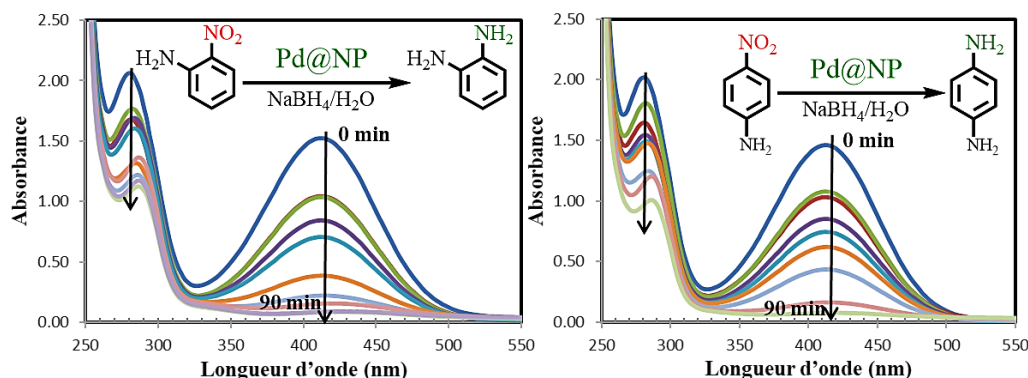


Figure 7 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du 2- et 4-nitroaniline

IV. Réduction catalytique d'autres nitroarènes substitués

Nous avons également étudié la réduction catalytique des nitroarènes substitués tels que le 4-nitroanisole, 4-nitrobenzaldéhyde, 3-nitrobenzoate de méthyl et l'acide 3,5-dinitrosalicylique en présence du Pd@NP 10% (Figure 8). A l'exception du 4-nitrobenzaldéhyde qui montre un temps de réaction de 2 heures, tous les substrats sont convertis totalement après 1h30 min de réaction. Au cours de ces réactions, les bandes caractéristiques du groupement nitro commencent à se réduire au fil du temps avec l'apparition de nouvelles bandes attribuées à la fonction amine. Dans le cas du 4-nitrobenzaldéhyde, le spectre UV-vis montre bien que dès les premières minutes de la réaction la réduction sélective du groupement nitro est favorisée. Cela est confirmé par la présence de la bande d'aldéhyde du produit 4-aminoaldéhyde vers 320 nm. Cependant, au-delà de 50 min, la réduction des deux fonctions (nitro et aldéhyde) commence à apparaître simultanément jusqu'à l'obtention du produit 4-aminobenzylalcool à la fin de la réaction. En outre, la bande vers 285 nm est caractéristique du groupement alcool du produit de réaction¹¹⁸. D'autre part, la réduction de l'acide 3,5-dinitrosalicylique confirme l'efficacité de ce système catalytique à réduire les groupements nitro des dérivés polysubstitués.

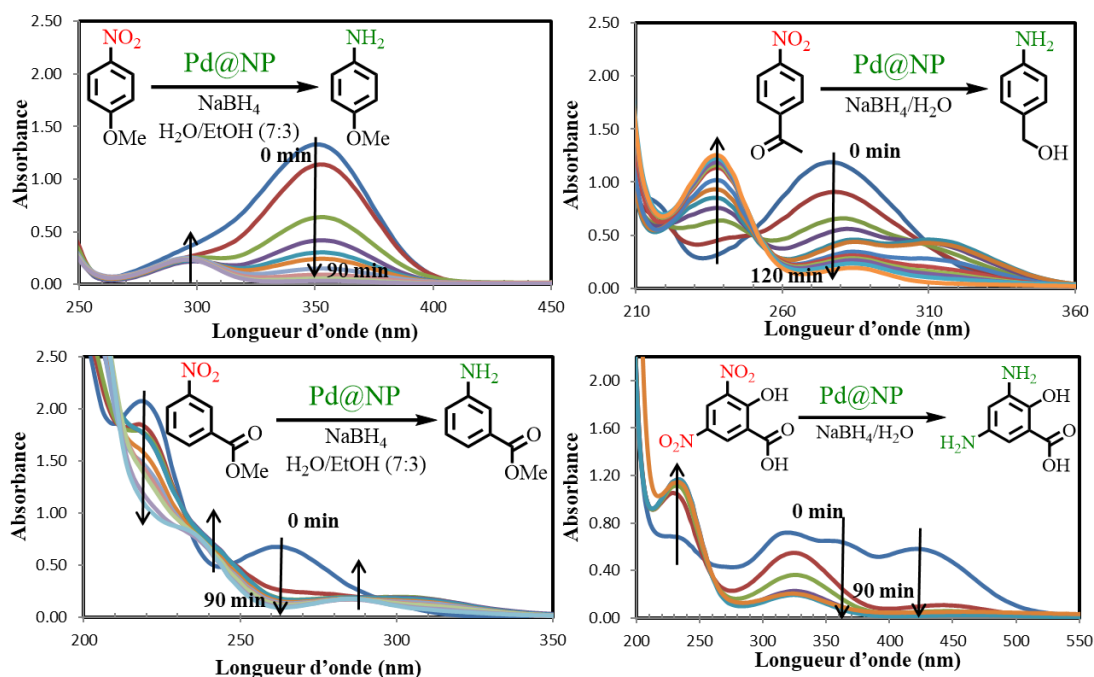


Figure 8 : Spectres d'absorption UV-visible de la réduction du 4-nitroanisole, 4-nitrobenzaldéhyde, 3-nitrobenzoate de méthyle et l'acide 3,5-dinitrosalicylique

V. Etude de la recyclabilité du nanocatalyseur Pd@NP

La réutilisabilité du Pd@NP 10% ainsi que l'effet de la taille des nanoparticules de Pd, a été évalué pendant quatre cycles consécutifs (Figure 9). D'après la figure 9, le nanocatalyseur Pd@NP 10% montre une bonne activité au cours des quatre cycles de recyclage avec un temps de réaction prolongé due probablement au phénomène d'agglomération des nanoparticules de Pd.

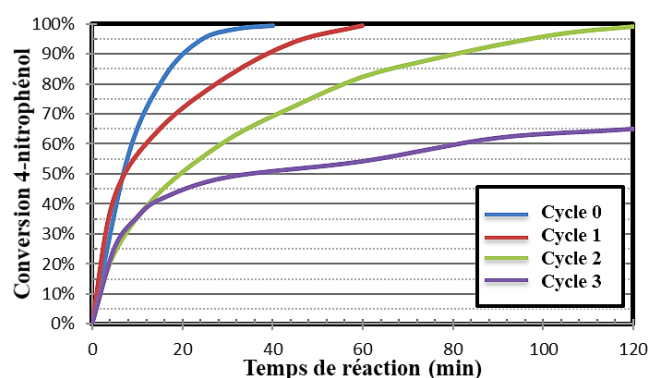


Figure 9 : Etude de la recyclabilité du Pd@NP 10% durant la réduction du 4-nitrophénol

Pour comparer le nanocatalyseur Pd@NP avant et après recyclage, des analyses physico-chimiques du MEB et DRX sont réalisées (Figure 10). La cristallinité du catalyseur recyclé montre la similarité au catalyseur frais avec absence de pic de Pd(II) dans les spectres DRX. Ceci est dû à la réduction du palladium en présence de NaBH₄ lors de la réduction

catalytique. Également, les images MEB montrent que les nanoparticules sont relativement dispersées avec la présence des agglomérats de palladium.

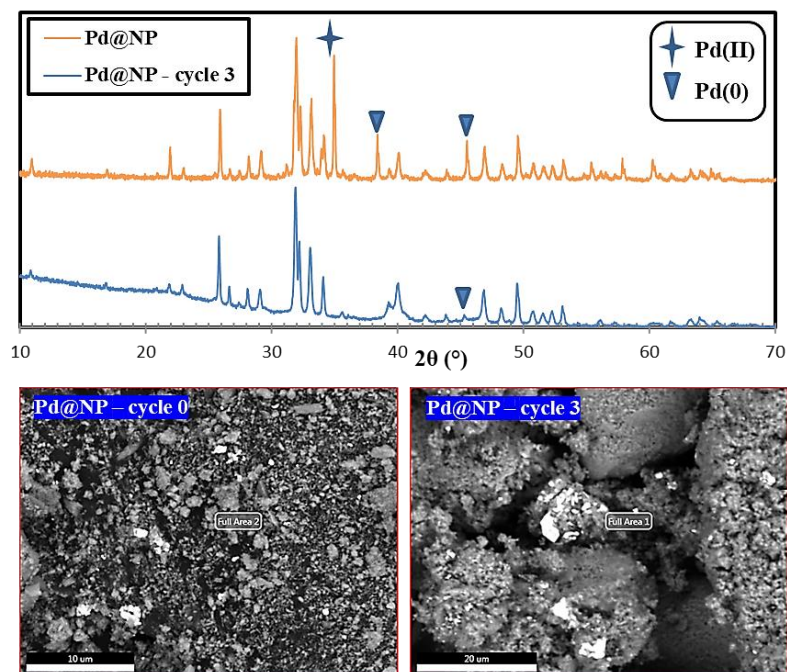


Figure 10 : Analyses DRX et MEB du catalyseurs Pd@NP 10 % avant et après recyclage

L'analyse EDX du nanocatalyseur Pd@NP avant et après recyclage montre bien une augmentation de la quantité de Pd dans la surface des nanocatalyseurs après chaque recyclage confirmant l'agglomération des nanoparticules de Pd au fils des cycles (Tableau 1).

Tableau 1: Pourcentages du Pd obtenus par analyse EDX durant le recyclage de Pd@NP

Pd@NP	Pd (% massique)	Pd (% atomique)
Avant utilisation	1.40	0.32
Cycle 0	2.5	0.4
Cycle 3	4.5	1.1

C. Déshydroaromatisation des terpènes naturels

Les composés d'origine naturelle facilement disponibles et relativement bon marché, représente un défi économique important. La transformation des terpènes, matières premières renouvelables, en leurs dérivés aromatiques à haute valeur ajoutée comme le paracymène présente un intérêt considérable ⁵². Ainsi, la déshydroaromatisation catalytique présente une alternative durable et économique à l'obtention des composés aromatiques à partir des oléfines terpéniques.

I. Déshydroaromatisation catalytique des himachalènes

Les himachalènes représentent une matière première renouvelable largement disponible dans le cèdre de l'Atlas qui est considéré comme l'espèce principale des forêts marocaines à rôle important dans la socio-économie du royaume. L'huile cèdre de l'Atlas, est constituée principalement d'un mélange d'isomères α -, β - et γ -himachalènes (70%) alors que l'ar-himachalène ne constitue que 0,5% ⁵³.

La déshydrogénation des himachalènes permet la préparation de l'ar-himachalène qui est un intermédiaire important dans la synthèse des parfums et représente également un composant phéromone produit par des insectes ^{53,55,59,60}. De plus, l'aromatisation des dérivés de l'himachalène augmente l'activité antibactérienne ainsi l'ar-himachalène est largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique ^{61,62}.

En revanche, la synthèse de l'ar-himachalène par voie catalyse hétérogène a été réalisée seulement en présence de catalyseurs commerciaux (Pd/C et nickel de Raney) ^{68,72}. Nous nous sommes intéressés dans la suite de notre travail à l'étude de la déshydroaromatisation des himachalènes en présence des nanocatalyseurs Pd@NP (1 ; 5 et 10%) préparés. La réaction est réalisée sans ajout de solvant (Schéma 1). En présence du support PN mésoporeux comme catalyseur, la réaction de déshydroaromatisation ne se produit pas.

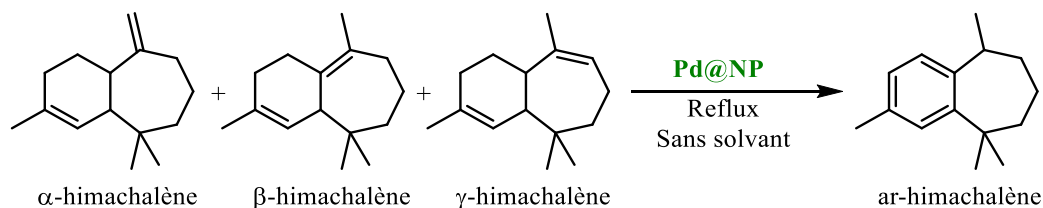


Schéma 1: Déshydroaromatisation des himachalènes en présence de nanocatalyseurs Pd@NP

Dans un premier temps, nous avons optimisé les paramètres influençant le cours de la réaction à savoir : la teneur du catalyseur en palladium (1, 5 et 10%), le rapport massique catalyseur/substrat (C/S) ainsi que le temps de réaction (figure 11). Dans les conditions optimisées, tous les catalyseurs préparés présentent une activité élevée.

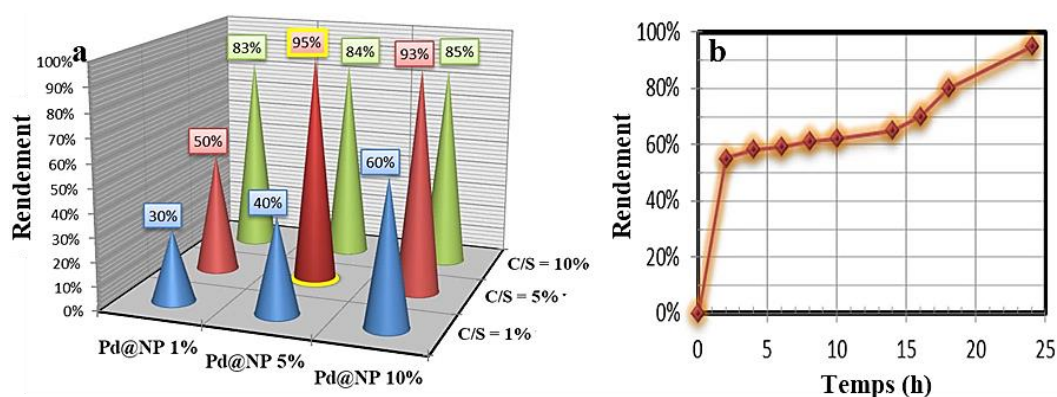


Figure 11 : Optimisation de la déshydroaromatisation catalytique en présence de Pd@NP : (a) la teneur en palladium et l'effet de la quantité des nanocatalyseurs ; et (b) la cinétique de réaction

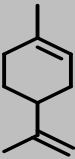
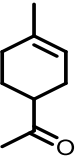
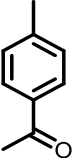
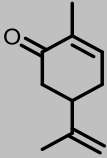
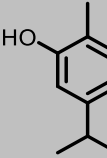
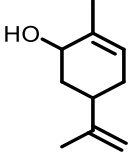
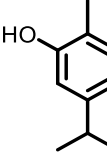
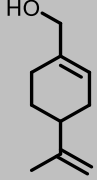
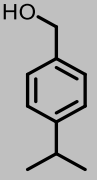
D'après la figure 11a, en présence de Pd@NP 10 et 5% la quantité optimale du rapport C/S est de 5%. Tandis qu'en présence de Pd@NP 1% un optimum de 10% est observé. D'autre part, la cinétique de déshydroaromatisation catalytique est plus rapide dans les 2 premières heures et une conversion totale avec un rendement isolé de 95% en ar-himachalène sont atteints après 24h. De plus, le catalyseur favorise sélectivement la déshydroaromatisation sans la formation du produit d'isomérisation.

Par rapport aux travaux antérieurs en présence de nickel de Raney ⁷² et de Pd/C ⁶⁸, les nanocatalyseurs à base de palladium supporté sur le phosphate naturel mésoporeux (Pd@NP) préparés au cours du présent travail se révèlent très efficaces vis-à-vis de la réaction de déshydroaromatisation.

II. Extension de la déshydroaromatisation catalytique à d'autres oléfines terpéniques

La déshydroaromatisation catalytique de diverses oléfines terpéniques a été réalisée sous les conditions optimisées ci-dessous (Tableau 2).

Tableau 2: Performance catalytique du nanocatalyseur Pd@NP dans la déshydroaromatization sans solvant des terpènes ^a

Entrée	Substrat	Produit	Conversion ^b (%)	Rendement isolé (%)
1			90	88
2			81	80
3			95	94
4			99	90
5			99	91

^a Conditions de réaction: Reflux en présence de 5% massique du Pd@NP 5% pendant 24h.

^b Conversion déterminée par GC en présence du dodécane comme étalon interne.

Le Tableau 2 montre que toutes les oléfines terpéniques étudiées (le limonène, la limonaketone (distillée à partir de l'huile de *Cedrus atlantica*), la carvone, le carvéol et le perillyl alcool) sont convertis sélectivement en dérivés aromatiques correspondants avec de bons rendements isolés (Entrées 1-5). Contrairement à ce qui a été rapporté dans la littérature, aucun produit d'isomérisation n'a été obtenu pour tous les substrats étudiés. Ainsi, les nanocatalyseurs à base de palladium supportés sur le phosphate naturel révèlent une bonne sélectivité vis-à-vis de la réaction de déshydroaromatization. Il est digne de noter que la déshydroaromatization a été réalisée pour la première fois en présence de la limonaketone, le carveol et le perillyl alcool.

III. Etude de la recyclabilité du nanocatalyseur Pd@NP

La performance catalytique du nanocatalyseur Pd@NP 5% dans la déshydroaromatisation des himachalènes a été évaluée pendant six cycles consécutifs (Figure 12). D'après la figure 12, le nanocatalyseur Pd@NP 5% montre bien une bonne stabilité de son activité catalytique. Cette performance élevée est expliquée par la stabilité de la structure du nanocatalyseur confirmée par analyse DRX (Figure 12).

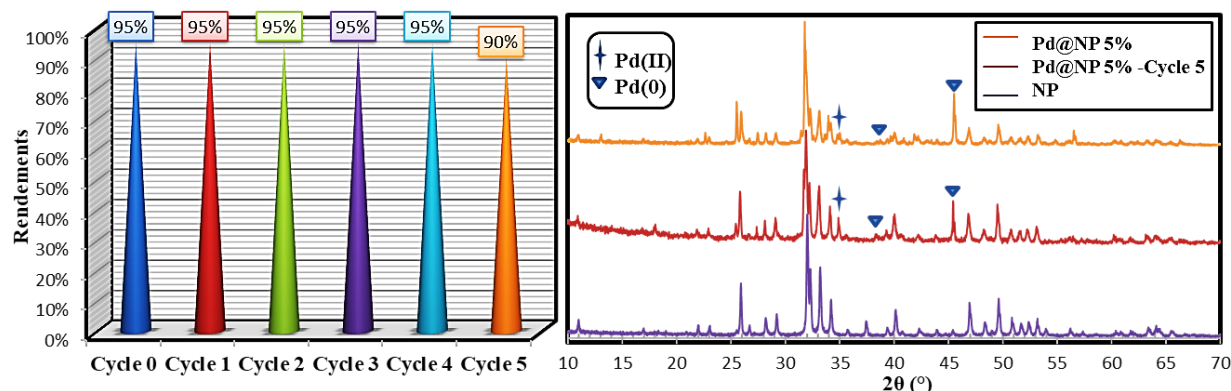


Figure 12 : Recyclabilité du Pd@NP 5% durant la déshydroaromatisation des himachalènes et spectres DRX du nanocatalyseur recyclé

Les spectres DRX du nanocatalyseur recyclé montre la stabilité des nanoparticules de palladium sur la surface du PN mésoporeux. En outre, cette stabilité a été confirmée quantitativement par une analyse FX (Tableau 3). Le tableau 3 indique que la quantité des nanoparticules de Pd est quasiment stable même après six utilisations.

Tableau 3 : Quantité de palladium déterminée par FX avant et après recyclage

Pd@NP 5%	Palladium (%)
Avant recyclage	3.523
Après cycle 5	3.479

Nous avons également réalisé l'analyse MEB du nanocatalyseur recyclé. Les images MEB montrent une morphologie stable et des nanoparticules relativement bien dispersées même après six cycles de réaction (Figure 13, a). De même, l'analyse EDX indique que la composition du catalyseur préparé est stable (Figure 13, b). Cependant, la distribution élémentaire du nanocatalyseur présente une composition stable avec des nanoparticules de Pd bien distribuées et une légère différence de dispersion par rapport au nanocatalyseur de départ (Figure 13, c, d et e).

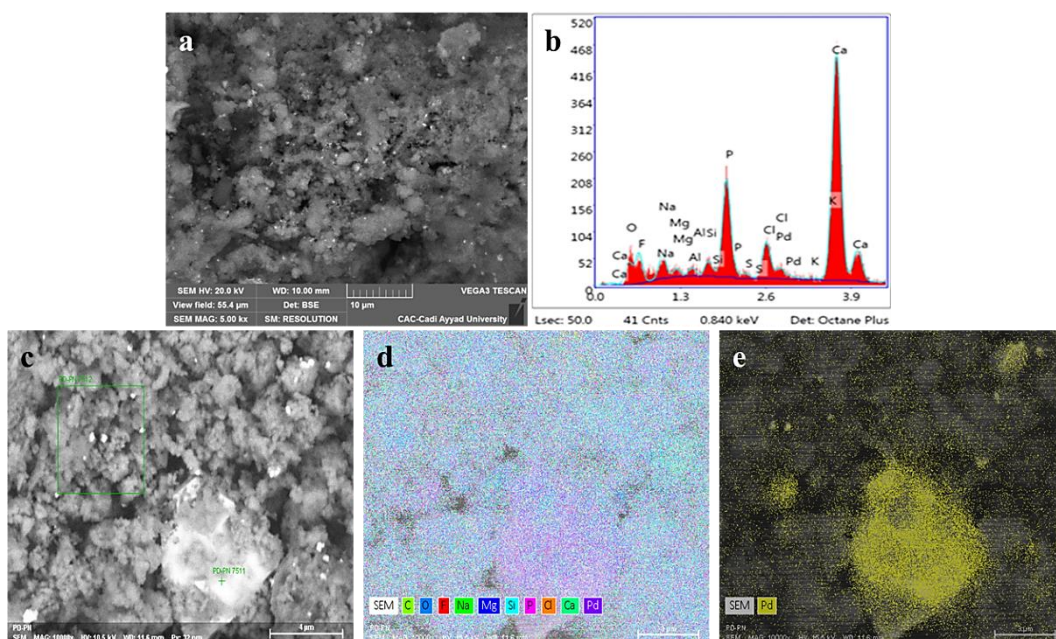


Figure 13 : Analyses MEB-EDX après six cycles (a, b) et distribution élémentaire EDX du catalyseur recyclé : (c) la zone étudiée, (d) la distribution de tous les éléments et (e) la distribution des nanoparticules de palladium

D. Conclusion

Dans un premier temps, la capacité de transfert d'hydrogène du nanocatalyseur Pd@NP 10% a été étudiée dans la réduction des nitroarènes en utilisant le NaBH_4 comme une source d'hydrogène. Le 4-nitrophénol a été choisi comme substrat modèle pour l'étude de l'optimisation de la réduction catalytique. Sous les conditions opératoires optimisées, la réduction catalytique de divers nitroarènes a été réalisée. Les analyses physico-chimiques étudiées, indiquent que le nanocatalyseur préparé présente une activité remarquable avec une bonne réutilisabilité et stabilité pour la réduction des nitroarènes en milieu aqueux et à température ambiante.

D'autre part, la performance des nanocatalyseurs préparés Pd@NP (1, 5 et 10%) a été testée dans la réaction de déshydroaromatisation des himachalènes (huile de *Cedrus atlantica*) en l'absence d'ajout de solvant. La déshydroaromatisation a été étendue à différentes oléfines terpéniques naturelles. Les nanocatalyseurs Pd@NP préparés par imprégnation à humidité naissante, ont montré une sélectivité marquée, une bonne réutilisabilité et une grande stabilité vis-à-vis de la réaction de déshydroaromatisation des oléfines terpéniques.

Références bibliographiques

- [1] K. Kaneda and T. Mizugaki, *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, pp. 655–673, 2009.
- [2] K. Kaneda and T. Mizugaki, *ACS Catal.*, vol. 7, pp. 920–935, 2017.
- [3] K. Kaneda, K. Ebitani, T. Mizugaki, and K. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 79, pp. 981–1016, 2006.
- [4] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, pp. 48–76, 2017.
- [5] A. Hassine, S. Sebti, A. Solhy, M. Zahouily, C. Len, M. N. Hedhili, and A. Fihri, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 450, pp. 13–18, 2013.
- [6] F. El Aroui, S. Lahrich, A. Farahi, M. Achak, L. El Gaini, M. Bakasse, A. Bouzidi, and M. A. El Mhammedi, *Electroanalysis*, vol. 26, pp. 1751–1760, 2014.
- [7] F. El Aroui, S. Lahrich, A. Farahi, M. Achak, L. El Gaini, B. Manoun, M. Bakasse, A. Bouzidi, and M. A. El Mhammedi, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, pp. 2725–2732, 2014.
- [8] A. Hassine, M. Bouhrara, S. Sebti, A. Solhy, R. Mahfouz, D. Luat, C. Len, and A. Fihri, *Curr. Org. Chem.*, vol. 18, pp. 3141–3148, 2014.
- [9] A. Hassine, S. Sebti, A. Solhy, N. Thiebault, B. Essaid, C. Len, and A. Fihri, *Curr. Org. Chem.*, vol. 20, pp. 2022–2028, 2016.
- [10] H. Hammani, S. Aghris, M. Bakasse, S. Lahrich, and M. A. El Mhammedi, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, vol. 101, pp. 598–608, 2021.
- [11] K. Mori, K. Yamaguchi, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 11572–11573, 2002.
- [12] K. Mori, T. Hara, M. Oshiba, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *New J. Chem.*, vol. 29, pp. 1174–1181, 2005.
- [13] M. L. Kantam, K. B. S. Kumar, P. Srinivas, and B. Sreedhar, *Adv. Synth. Catal.*, vol. 349, pp. 1141–1149, 2007.
- [14] A. Indra, C. S. Gopinath, S. Bhaduri, and G. Kumar Lahiri, *Catal. Sci. Technol.*, vol. 3, pp. 1625–1633, 2013.
- [15] K. Mori, T. Hara, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 10657–10666, 2004.
- [16] Y. Masuyama, Y. Nakajima, and J. Okabe, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 387, pp. 107–112, 2010.
- [17] T. Hara, K. Mori, M. Oshiba, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *Green Chem.*,

- vol. 6, pp. 507–509, 2004.
- [18] N. Hashimoto, T. Hara, S. Shimazu, Y. Takahashi, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, *Chem. Lett.*, vol. 39, pp. 49–51, Jan. 2010.
 - [19] M. Murata, T. Hara, K. Mori, M. Ooe, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, pp. 4981–4984, 2003.
 - [20] S. M. Westaway, Y. K. Chung, J. B. Davis, V. Holland, J. C. Jerman, S. J. Medhurst, H. K. Rami, G. Stemp, A. J. Stevens, M. Thompson, K. Y. Winborn, and J. Wright, *Bioorganic Med. Chem. Lett.*, vol. 16, pp. 4533–4536, 2006.
 - [21] S. Shahane, F. Louafi, J. Moreau, J. P. Hurvois, J. L. Renaud, P. Van De Weghe, and T. Roisnel, *European J. Org. Chem.*, vol. 2008, pp. 4622–4631, 2008.
 - [22] N. Hashimoto, Y. Takahashi, T. Hara, S. Shimazu, T. Mitsudome, T. Mizugaki, K. Jitsukawa, and K. Kaneda, *Chem. Lett.*, vol. 39, pp. 832–834, 2010.
 - [23] T. Hara, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, and K. Kaneda, *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, pp. 6207–6210, 2003.
 - [24] J. Turner, G. Sverdrup, M. K. Mann, P. C. Maness, B. Kroposki, M. Ghirardi, R. J. Evans, and D. Blake, *Int. J. Energy Res.*, vol. 32, pp. 379–407, 2008.
 - [25] N. L. Panwar, S. C. Kaushik, and S. Kothari, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 1513–1524, 2010.
 - [26] S. S. Mao, S. Shen, and L. Guo, *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, pp. 522–534, 2012.
 - [27] F. H. Stephens, V. Pons, and R. Tom Baker, *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.*, pp. 2613–2626, 2007.
 - [28] U. B. Demirci and P. Miele, *Energy and Environmental Science*, vol. 2, pp. 627–637, 2009.
 - [29] S. S. Muir and X. Yao, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 36, pp. 5983–5997, 2011.
 - [30] G. Guella, C. Zanchetta, B. Patton, and A. Miotello, *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, pp. 17024–17033, 2006.
 - [31] R. Peña-Alonso, A. Sicurelli, E. Callone, G. Carturan, and R. Raj, *J. Power Sources*, vol. 165, pp. 315–323, 2007.
 - [32] U. B. Demirci and P. Miele, *Comptes Rendus Chimie*, vol. 17, pp. 707–716, 2014.
 - [33] H. Erdoğan, Ö. Metin, and S. Özkar, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, pp. 10519–10525, 2009.
 - [34] Ö. Metin, S. Duman, M. Dinç, and S. Özkar, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 10736–

- 10743, 2011.
- [35] J. A. S. B. Cardoso, L. Amaral, Metin, D. S. P. Cardoso, M. Sevim, T. Sener, C. A. C. Sequeira, and D. M. F. Santos, *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, pp. 3916–3925, 2017.
 - [36] S. Zhang, Ö. Metin, D. Su, and S. Sun, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 52, pp. 3681–3684, 2013.
 - [37] D. M. Alonso, J. Q. Bond, J. C. Serrano-Ruiz, and J. A. Dumesic, *Green Chem.*, vol. 12, pp. 992–99, 2010.
 - [38] R. Hou, X. Lan, and T. Wang, *Catal. Today*, vol. 251, pp. 47–52, 2015.
 - [39] S. D. Jackson and L. A. Shaw, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 134, pp. 91–99, 1996.
 - [40] W. Bonrath, J. Medlock, J. Schutz, B. Wustenberg, and T. Netscher, “Hydrogenation in the Vitamins and Fine Chemicals Industry – An Overview,” in *Hydrogenation*, InTech, 2012.
 - [41] U. K. Singh and M. A. Vannice, *Applied Catalysis A: General*, vol. 213, pp. 1–24, 2001.
 - [42] D. Wang and D. Astruc, *Chemical Reviews*, vol. 115, pp. 6621–6686, 2015.
 - [43] A. Nagendiran, V. Pascanu, A. Bermejo Gómez, G. González Miera, C.-W. Tai, O. Verho, B. Martín-Matute, and J.-E. Bäckvall, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, pp. 7184–7189, 2016.
 - [44] T. Aditya, A. Pal, and T. Pal, *Chem. Commun.*, vol. 51, pp. 9410–9431, 2015.
 - [45] T. Sheng, Y. J. Qi, X. Lin, P. Hu, S. G. Sun, and W. F. Lin, *Chem. Eng. J.*, vol. 293, pp. 337–344, 2016.
 - [46] D. Formenti, F. Ferretti, F. K. Scharnagl, and M. Beller, *Chemical Reviews*, vol. 119, pp. 2611–2680, 2019.
 - [47] E. A. Gelder, S. D. Jackson, and C. M. Lok, *Chem. Commun.*, pp. 522–524, 2005.
 - [48] J. J. H. B. Sattler, J. Ruiz-Martinez, E. Santillan-Jimenez, and B. M. Weckhuysen, *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 10613–10653, 2014.
 - [49] M. A. Ashraf, J. Tan, M. G. Davidson, S. Bull, M. Hutchby, D. Mattia, and P. Plucinski, *React. Chem. Eng.*, vol. 4, pp. 27–40, 2019.
 - [50] Y. Izawa, D. Pun, and S. S. Stahl, *Science*, vol. 333, pp. 209–213, 2011.
 - [51] G. Rubulotta and E. A. Quadrelli, *Terpenes: A Valuable Family of Compounds for the Production of Fine Chemicals*, 1st ed., vol. 178. Elsevier B.V., 2019.
 - [52] 5th edition, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A8, Wiley-VCH, Weinheim, 1985, p. 25.
 - [53] J.-C. Chalchat, R.-P. Garry, A. Miehet, and B. Benjlali, *J. Essent. Oil Res.*, vol. 6, pp.

- 323–325, 1994.
- [54] D. Singh, S. M. Rao, and A. K. Tripathi, *Naturwissenschaften*, vol. 71, pp. 265–266, 1984.
- [55] R. P. Adams, “Cedar Wood Oil — Analyses and Properties,” in *Cedar Wood Oil — Analyses and Properties*, 1991, pp. 159–173.
- [56] M. Dıǵrak, A. İlçim, and M. Hakkı Alma, *Phyther. Res.*, vol. 13, pp. 584–587, 1999.
- [57] K. Mori, *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, pp. 601–606, 2001.
- [58] A. Chaudhary, P. Sharma, G. Nadda, D. K. Tewary, and B. Singh, *J. Insect Sci.*, vol. 11, pp. 1–10, 2011.
- [59] R. J. Bartelt, A. A. Cossé, B. W. Zilkowski, D. Weisleder, and F. A. Momany, *J. Chem. Ecol.*, vol. 27, pp. 2397–2423, 2001.
- [60] K. Mori, *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 16, pp. 685–692, 2005.
- [61] A. Chaudhary, S. Sood, P. Das, P. Kaur, I. Mahajan, A. Gulati, and B. Singh, *EXCLI J.*, vol. 13, pp. 1216–1225, 2014.
- [62] K. Spielmann, R. M. De Figueiredo, and J. M. Campagne, *J. Org. Chem.*, vol. 82, pp. 4737–4743, 2017.
- [63] I. Hossini, M. A. Harrad, M. A. Ali, L. El Firdoussi, A. Karim, P. Valerga, and M. C. Puerta, *Molecules*, vol. 16, pp. 5886–5895, 2011.
- [64] R. C. Pandey and S. Dev, *Tetrahedron*, vol. 24, pp. 3829–3839, 1968.
- [65] G. Mehta and S. K. Kapoor, *J. Org. Chem.*, vol. 39, pp. 2618–2624, 1974.
- [66] J. B. Bredenberg, H. Erdtman, K.-I. Persson, H. Dam, B. Sjöberg, and J. Toft, *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 15, pp. 685–686, 1961.
- [67] B. N. Joshi, R. Seshadri, K. K. Chakravarti, and S. C. Bhattacharyya, *Tetrahedron*, vol. 20, pp. 2911–2919, 1964.
- [68] T. C. Joseph and S. Dev, *Tetrahedron*, vol. 24, pp. 3809–3827, 1968.
- [69] B. Abouhamza, S. Allaoud, and A. Karim, *Molecules*, vol. 6, p. M236, 2001.
- [70] G. H. Jimenez-Aleman, T. Schöner, A. L. Montero-Alejo, W. Brandt, and W. Boland, *Arkivoc*, vol. 2012, pp. 371–378, 2012.
- [71] R. J. Bartelt, D. Weisleder, and F. A. Momany, *Synthesis*, pp. 0117–0123, 2003.
- [72] S. Muto, M. Bando, and K. Mori, *European J. Org. Chem.*, vol. 2004, pp. 1946–1952, 2004.
- [73] S. P. Chavan and H. S. Khatod, *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 23, pp. 1410–1415, 2012.
- [74] G. W. McGraw, R. W. Hemingway, L. L. Ingram, C. S. Canady, and W. B. McGraw, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, pp. 4029–4033, 1999.

- [75] D. Makarouni, S. Lycourghiotis, E. Kordouli, K. Bourikas, C. Kordulis, and V. Dourtoglou, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, pp. 740–750, 2018.
- [76] E. Yilmazoğlu and M. Akgün, *J. Supercrit. Fluids*, vol. 131, no. 127, pp. 37–46, 2018.
- [77] A. Wróblewska, P. Miądlicki, J. Tołpa, J. Sreńscek-Nazzal, Z. C. Koren, and B. Michalkiewicz, *Catalysts*, vol. 9, p. 396, 2019.
- [78] J. Du, H. Xu, J. Shen, J. Huang, W. Shen, and D. Zhao, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 296, pp. 186–193, 2005.
- [79] M. A. Martín-Luengo, M. Yates, M. J. Martínez Domingo, B. Casal, M. Iglesias, M. Esteban, and E. Ruiz-Hitzky, *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 81, pp. 218–224, 2008.
- [80] M. A. Martin-Luengo, M. Yates, E. S. Rojo, D. Huerta Arribas, D. Aguilar, and E. Ruiz Hitzky, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 387, pp. 141–146, 2010.
- [81] M. Kamitsou, G. D. Panagiotou, K. S. Triantafyllidis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, and C. Kordulis, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 474, pp. 224–229, 2014.
- [82] J. Zhang and C. Zhao, *ACS Catal.*, vol. 6, pp. 4512–4525, 2016.
- [83] S. Lycourghiotis, D. Makarouni, E. Kordouli, K. Bourikas, C. Kordulis, and V. Dourtoglou, *Mol. Catal.*, vol. 450, pp. 95–103, 2018.
- [84] M. Retajczyk, A. Wróblewska, A. Szymańska, and B. Michalkiewicz, *Clay Miner.*, vol. 54, pp. 121–129, 2019.
- [85] A. Corma, S. Iborra, and A. Velty, *Chem. Rev.*, vol. 107, pp. 2411–2502, 2007.
- [86] R. C. Palmer, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 34, pp. 1028–1034, 1942.
- [87] B. A. Leita, A. C. Warden, N. Burke, M. S. O'Shea, and D. Trimm, *Green Chem.*, vol. 12, pp. 70–76, 2010.
- [88] P. A. Weyrich and W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 158, pp. 145–162, 1997.
- [89] D. Buhl, P. A. Weyrich, W. M. H. Sachtler, and W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 171, pp. 1–11, 1998.
- [90] D. Buhl, D. M. Roberge, and W. F. Hölderich, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 188, pp. 287–299, 1999.
- [91] R. J. Grau, P. D. Zgolicz, C. Gutierrez, and H. A. Taher, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 148, pp. 203–214, 1999.
- [92] C. Perego and P. Ingallina, *Catal. Today*, vol. 73, pp. 3–22, 2002.
- [93] C. Perego, S. Amarilli, A. Carati, C. Flego, G. Pazzuconi, C. Rizzo, and G. Bellussi, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 27, pp. 345–354, 1999.
- [94] J. Čejka, A. Krejčí, N. Žilková, J. Dědeček, and J. Hanika, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 44–45, pp. 499–507, 2001.

- [95] J. Čejka, A. Krejčí, N. Žilková, J. Kotrla, S. Ernst, and A. Weber, *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 53, pp. 121–133, 2002.
- [96] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K. . Seshadri, P. . Sinha, V. Krishnasamy, and K. . Lal, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 186, no. 1–2, pp. 173–186, 2002.
- [97] M. Selvaraj, A. Pandurangan, K. . Seshadri, P. . Sinha, and K. . Lal, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 242, pp. 347–364, 2003.
- [98] P. Benavente, F. Cárdenas-Lizana, and M. A. Keane, *Catal. Commun.*, vol. 96, pp. 37–40, 2017.
- [99] P. Benavente, F. Cárdenas-Lizana, and M. A. Keane, *Catal. Today*, vol. 308, pp. 45–49, 2018.
- [100] M. Rocha, C. Fernandes, C. Pereira, S. L. H. Rebelo, M. F. R. Pereira, and C. Freire, *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 5131–5141, 2015.
- [101] P. Zhang, C. Shao, Z. Zhang, M. Zhang, J. Mu, Z. Guo, and Y. Liu, *Nanoscale*, vol. 3, p. 3357, 2011.
- [102] V. Purohit and A. K. Basu, *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 13, pp. 673–92, 2000.
- [103] US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1995.
- [104] Q. Wang, W. Jia, B. Liu, A. Dong, X. Gong, C. Li, P. Jing, Y. Li, G. Xu, and J. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 12732, 2013.
- [105] J. C. Oxley, “The Chemistry of Explosives,” in *Explosive Effects and Applications*, New York, NY: Springer New York, 1998, pp. 137–172.
- [106] S. K. Ghosh, M. Mandal, S. Kundu, S. Nath, and T. Pal, *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 268, pp. 61–66, 2004.
- [107] A. S. Travis, “Manufacture and uses of the Anilines: A Vast Array of Processes and Products,” in *The Chemistry of Anilines*, Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007, pp. 715–782.
- [108] Ö. Metin, H. Can, K. Şendil, and M. S. Gültekin, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 498, pp. 378–386, 2017.
- [109] P. Hervés, M. Pérez-Lorenzo, L. M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, and M. Ballauff, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, p. 5577, 2012.
- [110] S. Wunder, Y. Lu, M. Albrecht, and M. Ballauff, *ACS Catal.*, vol. 1, pp. 908–916, 2011.
- [111] N. Pradhan, A. Pal, and T. Pal, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 196, pp. 247–257, 2002.

- [112] G. Booth, "Nitro Compounds, Aromatic," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [113] G. Eichenbaum, M. Johnson, D. Kirkland, P. O'Neill, S. Stellar, J. Bielawne, R. DeWire, D. Areia, S. Bryant, S. Weiner, D. Desai-Krieger, P. Guzzie-Peck, D. C. Evans, and A. Tonelli, *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 55, pp. 33–42, 2009.
- [114] S. C. Mitchell and R. H. Waring, "Aminophenols," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [115] M. Islam, P. Mondal, A. S. Roy, and K. Tuhina, *Transit. Met. Chem.*, vol. 35, pp. 427–435, 2010.
- [116] A. K. Shil, D. Sharma, N. R. Guha, and P. Das, *Tetrahedron Lett.*, vol. 53, pp. 4858–4861, 2012.
- [117] Z. Wang, C. Xu, G. Gao, and X. Li, *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 13644–13651, 2014.
- [118] R. Amadelli, L. Samiolo, A. Maldotti, A. Molinari, and D. Gazzoli, *Int. J. Photoenergy*, vol. 2011, pp. 1–10, 2011.

Partie III :

**Fonctionnalisation allylique : Chloration allylique des
terpènes par catalyse hétérogène**

Chapitre I : Synthèse Bibliographique

A. Introduction

Les groupes allyle, vinyle ou isopropényle (Schéma 1) sont présents dans différents produits naturels en tant que partie de leurs structures ¹⁻³. Ils ont été utilisés à plusieurs reprises comme matière première pour de nouveaux dérivés de produits naturels ^{4,5}. Parmi les produits naturels portant ces groupes, les terpènes (Schéma 2) qui sont des intermédiaires pour plusieurs segments de fonctionnalisation de l'industrie de la chimie fine, par exemple, la fabrication des arômes et des parfums ⁶⁻⁸.

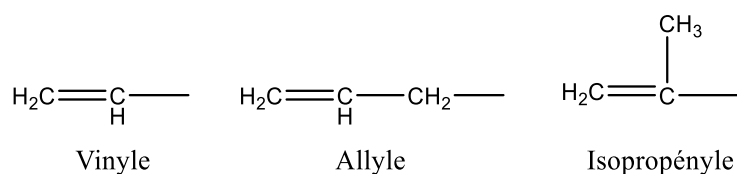


Schéma 1 : Structure des groupes allyle, vinyle et isopropényle

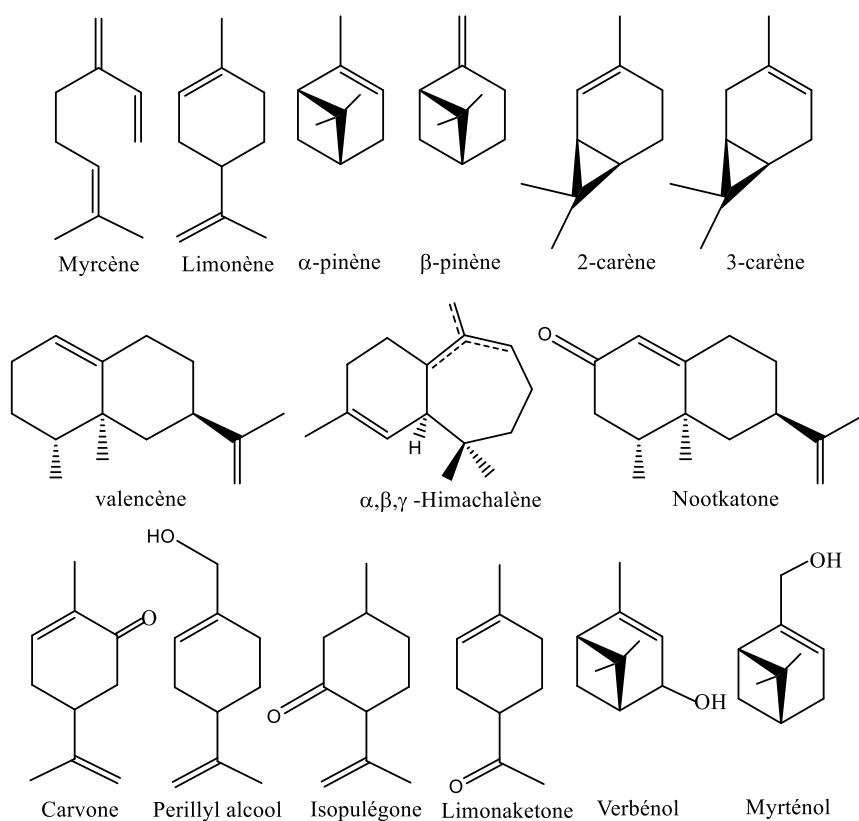


Schéma 2 : Exemples de terpènes naturels portant des groupes allyle, vinyle ou isopropényle

Parmi les méthodes de valorisation des terpènes, on trouve la chloration allylique qui représente une fonctionnalisation allylique à haute valeur ajoutée des groupes allyle, vinyle ou isopropényle ⁹⁻¹³. Les chlorures allyliques sont des composés fondamentaux en chimie organique en raison de leur caractère électrophile puissant ¹⁴. Ils peuvent être transformés par

fonctionnalisation, substitution, alkylation, réduction ou oxydation de la double liaison donnant ainsi accès à une large gamme de produits tels que les amines allyliques ¹⁵, les carbonates allyliques ¹⁶, les acides β - γ -insaturés ¹⁷ et les esters allyliques ¹⁸. En outre, leur substitution allylique peut conduire à certains dérivés de terpènes naturels qui sont optiquement actifs ^{16,18-21}.

B. Voies de synthèse des chlorures allyliques

Diverses méthodes permettant la préparation de dérivés de chlorure d'allyle à partir de différents groupes fonctionnels correspondants sont rapportées dans la littérature. La préparation des chlorures allyliques peut être réalisée par trois grandes voies principales (schéma 2). Cependant, ces méthodes peuvent être réalisées par: voie classique ou catalytique.

- Chloration des alcools allyliques,
- “Halo-oléfination” direct des cétones et des aldéhydes ¹⁴,
- Chloration allylique direct des oléfines.

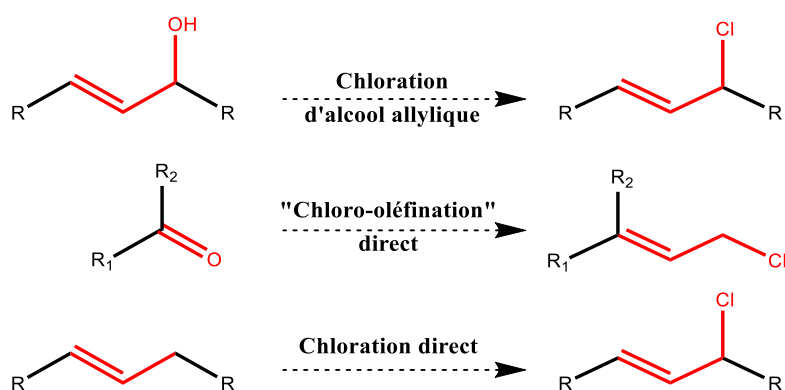


Schéma 3 : Voies de synthèse des chlorures allyliques

I. Synthèse par voie classique

1. Chloration allylique direct des oléfines

a. Chlorure moléculaire

Il a été décrit que la chloration des composés insaturés par le chlore moléculaire (Cl_2) conduit aux produits d'addition et aux chlorures allyliques ^{22,23} et le rendement des chlorures allyliques dépend de plusieurs facteurs tels que la concentration de l'oléfine, le solvant, la température etc... Ainsi, la chloration du cyclohexène par Cl_2 sous atmosphère d'azote conduit à un mélange de produits d'addition, le chlorure allylique et le chlorure homoallylique

(Schéma 4 – (a)). De même, en présence de l'oxygène moléculaire, la réaction conduit majoritairement au produit d'addition (Schéma 4 – (b)).

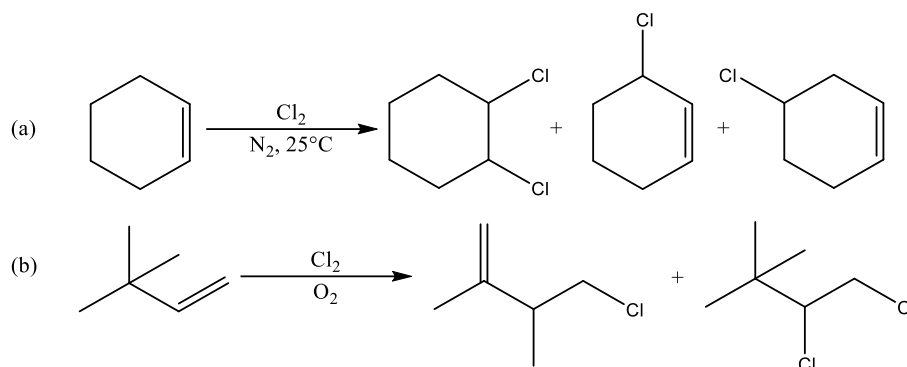


Schéma 4 : Réaction de chloration des oléfines en présence de Cl_2

Une étude de chloration directe des dérivés isoprénoïdes substitués a permis la formation sélective des chlorures allyliques (Schéma 5) ²⁴.

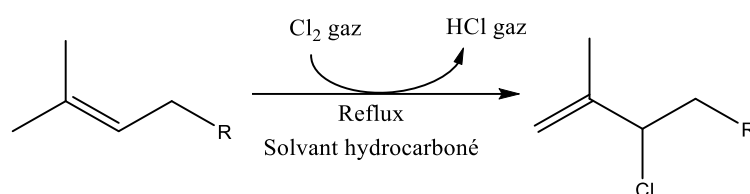


Schéma 5 : Préparation sélective de chlorure allylique en présence de Cl_2

b. Dérivés hypochlorites

Les hypochlorites tels que l'acide hypochloreux (HOCl), l'hypochlorite de calcium ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$), l'hypochlorite de sodium (NaOCl) ainsi que le *t*-butyle hypochlorite (*t*-BuOCl) sont parmi les agents de chloration les plus étudiés ²⁵⁻²⁷. La chloration allylique en présence de HOCl a été prouvée comme réaction régiosélective par la distinction entre deux ou plusieurs doubles liaisons. De plus, les groupements fonctionnels tels que les alcools, les époxydes, les éthers, les cétones, les aldéhydes, les esters et les nitriles ne réagissent pas avec l'oléfine au cours de la chloration allylique ²⁵. Ainsi, la chloration allylique de l'isopulégol et la carvone conduit sélectivement à la formation du chlorure allylique correspondants en présence de HOCl (schéma 6) ^{25,26}.

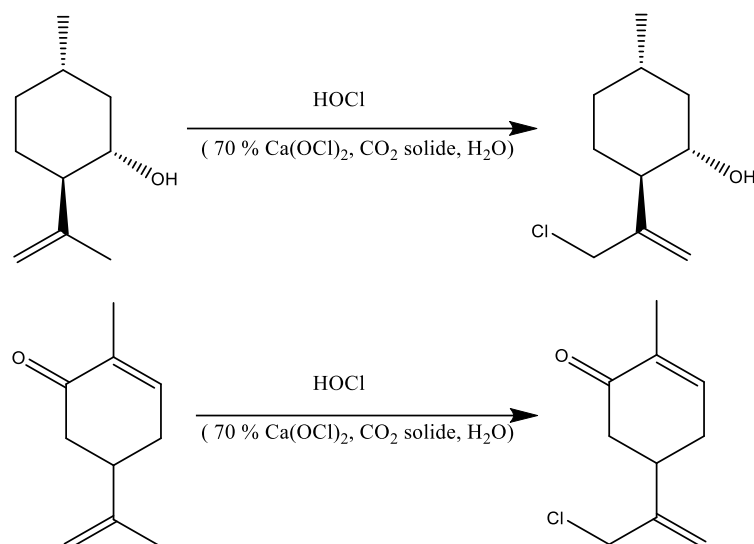


Schéma 6 : Chloration allylique de l'isopulégol et la carvone en présence de HOCl

L'hypochlorite de sodium et l'acide acétique ont été utilisés pour la génération de chlore, avec une limitation d'utilisation aux substrats non sensibles ²⁸.

Par ailleurs, le *t*-butyle hypochlorite (*t*-BuOCl) représente l'un des premiers agents étudiés dans la chloration allylique des oléfines ^{29,30}. En 1960, Walling et Jacknow ont réalisé l'halogénéation des hydrocarbures en présence du *t*-BuOCl ³⁰. Par la suite, une autre application a été réalisée dans la chloration allylique régio- et stéréosélective des substrats cyclopropéniques (Schéma 7) ^{31,32}.

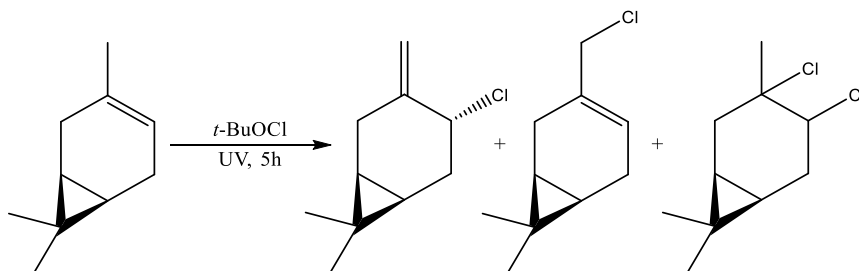


Schéma 7 : Chloration allylique du (+)-3-carène en présence de *t*-BuOCl

c. Dérivés des oxydes de chlore

Les oxydes de chlore tels que le dioxyde de chlore (ClO₂) et le monoxyde de dichlore (Cl₂O) ont été aussi utilisés comme agent de chloration ^{33,34}.

Lindgreen et al. ont rapporté que la chloration allylique du cyclohexène par le ClO₂ conduit à un mélange de produits dont majoritairement le 2-chlorocyclohexanole, le cyclohexénone et le 3-chlorocyclohexène (schéma 8) ³³.

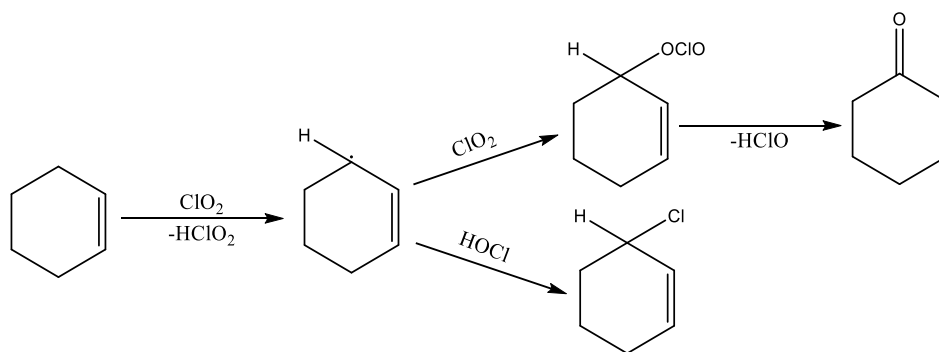


Schéma 8 : Chloration du cyclohexène en présence de ClO_2

De même, la chloration allylique du cyclohexène a été étudiée en présence du Cl_2O , à $-20\text{ }^\circ\text{C}$ dans l'obscurité, conduisant cette fois-ci à un mélange de produits de substitutions radicalaires, d'additions ainsi que des produits d'addition ionique (schéma 9) ³⁴.

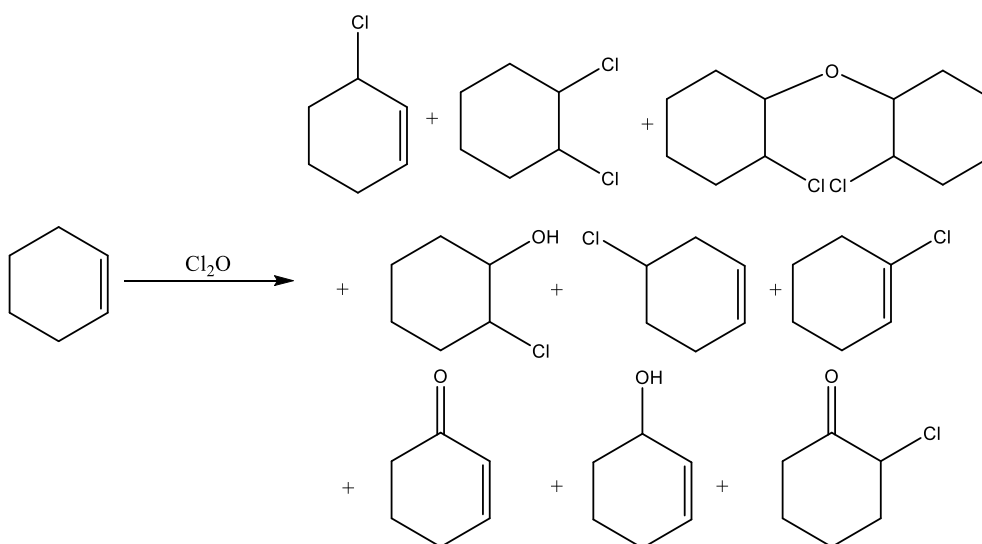


Schéma 9 : Chloration du cyclohexène en présence de Cl_2O

d. Dérivés du chlorure de sulfure

Une des premières applications du chlorure de sulfure (SO_2Cl_2), est la préparation de chlorure allyliques comme intermédiaires pour la synthèse de dérivés terpénoïdes d'intérêt biologique ³⁵. Ainsi que la chloration allylique terminale des oligo-oléfinis isoprénoïdes linéaires (schéma 10) ³⁶.

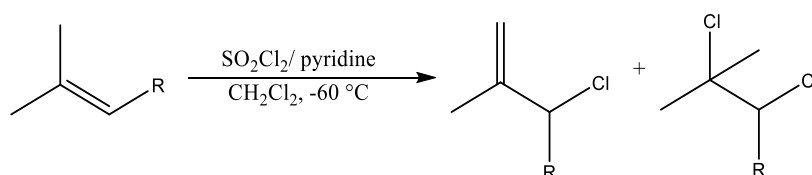


Schéma 10 : Chloration allylique des oligo-oléfinis isoprénoïdes par SO_2Cl_2

Également, le SO_2Cl_2 a été utilisé à 0 °C dans CH_2Cl_2 comme solvant et en présence de Na_2CO_3 pour une préparation sélective du chlorure allylique de l'isopulégol avec un rendement de 71% (schéma 11) ³⁷. A une température de 20 °C, une orientation de la sélectivité vers l'ouverture du cyclohexène donnant ainsi à la formation d'un mélange de deux produits chloro-aldéhydes . En présence du trichloroéthylène comme solvant et à reflux la sélectivité en chloro-aldéhydes comme produit majoritaire augmente ³⁷.

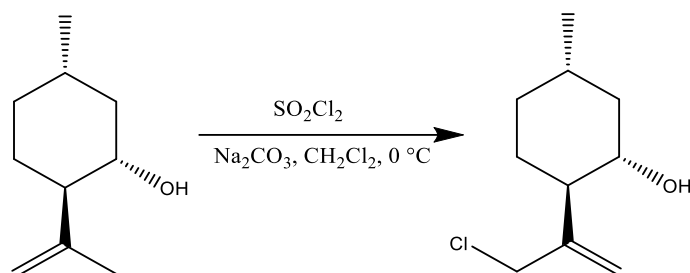


Schéma 11 : Chloration allylique de l'isopulégol en présence de SO_2Cl_2

Par la suite, la chloration allylique a été appliquée à d'autres composés terpéniques comportant le même type d'insaturation isopropényle ou isopropylidène (Schéma 12) ³⁸.

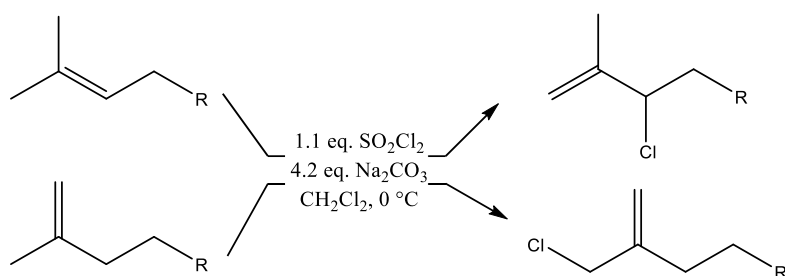


Schéma 12 : Chloration allylique des oléfines isoprénique à l'aide SO_2Cl_2

D'autre part, les dérivés de chlorure de sulfure ont été aussi utilisés dans la réaction de chloration allylique en présence des sels chlorhydrates de sulfoxyde $\text{RR}'\text{SO}.\text{HCl}$ (Schéma 13) ³⁹.

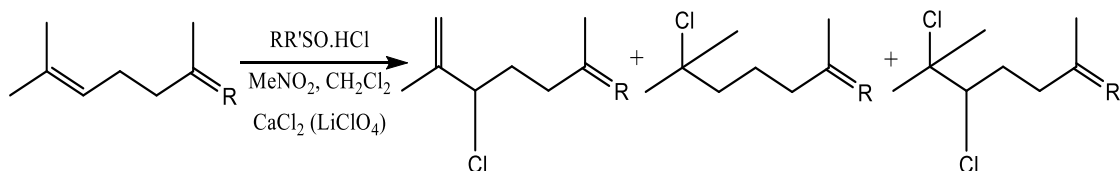


Schéma 13 : Réaction des chlorhydrates de sulfoxyde avec les oléfines trisubstituées

e. N-chlorosuccinimide

Le NCS représente l'un des composés organiques les plus utilisés comme agent de chloration allylique ^{29,32}. La chloration allylique du (+)-3-carène (a) en présence de NCS a

fourni les mêmes produits obtenus en présence du t-BuOCl, le (-)-trans-4-chloro-3(10)-carène (b), le (+)-10-chloro-carène (c) et le 3,4-dichlorocarane (d) (Schéma 14).

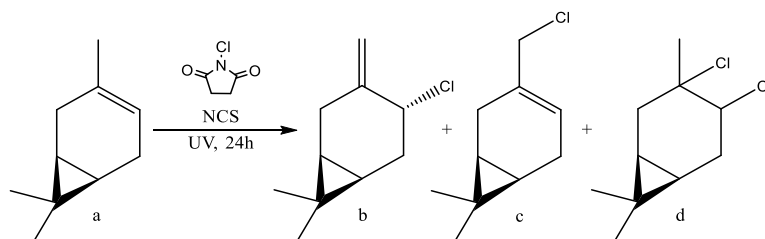


Schéma 14 : Chloration allylique du (+)-3-carène en présence de NCS

f. Réactif de Vilsmeier

Les réactifs de Vilsmeier sont les plus utilisés dans la formylation des cycles aromatiques et hétéroaromatiques ^{40,41} et la chloration allylique des céto-oléfines en présence du peroxyde d'hydrogène ⁴²⁻⁴⁴. Parmi les substrats étudiés, la pulégone donne sélectivement le chlorure allylique correspondant avec un rendement de 70 % (Schéma 15).

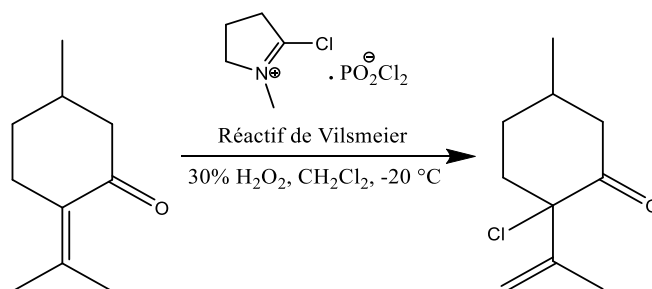


Schéma 15 : Chloration allylique de la pulégone par le système H₂O₂/Réactif de Vilsmeier

2. Préparation de chlorure allylique par “Halo-oléfination”

La synthèse des chlorures allyliques à partir des cétones et des aldéhydes par Halo-oléfination, qui est une étape clé dans la préparation des halogénures allyliques comme intermédiaires (Schéma 16) ¹⁴.

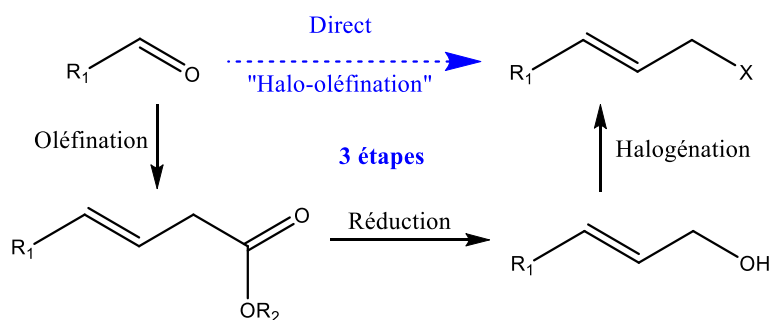


Schéma 16 : Synthèse typique des halogénures allyliques

3. Chloration des alcools allyliques

Les alcools allyliques représentent des composés largement disponibles et constituent des précurseurs de choix pour la synthèse des chlorures allyliques. Différentes méthodes sont décrites dans la littérature permettant la préparation de dérivés de chlorure d'allyle à partir des alcools allyliques correspondants en utilisant différents réactifs, tels que le chlorure de méthanesulfonyle/chlorure de lithium ⁴⁵, la triphénylphosphine dans le tétrachlorométhane ⁴⁶, le N-chlorosuccinimide (NCS) ⁴⁷, l'acide chlorhydrique ⁴⁸, et le chlorure de thionyle ⁴⁹.

a. Dérivés chlorés d'oxyde de soufre

Les dérivés chlorés d'oxyde de soufre tels que le chlorure de méthanesulfonyle (CH_3SOCl_2) ou bien le chlorure de thionyle (SOCl_2) ont été utilisés dans la réaction de chloration des alcools allyliques (Schéma 17) ^{45,49}.

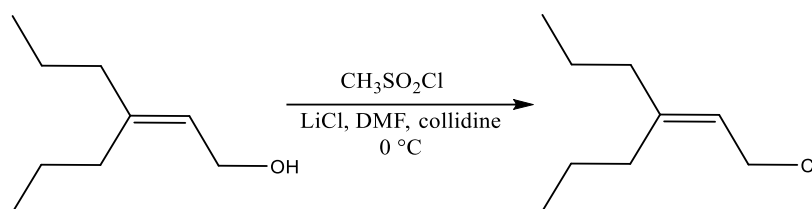


Schéma 17 : Chloration allylique du 3-propyl-hex-2-ène-1-ol en présence de $\text{CH}_3\text{SOCl}_2/\text{LiCl}$

b. N-chlorosuccinimide

Le NCS a été utilisé dans la synthèse du 2-(*t*-Butyl)acrylate de méthyle et esters analogues (Schéma 18) ⁴⁷.

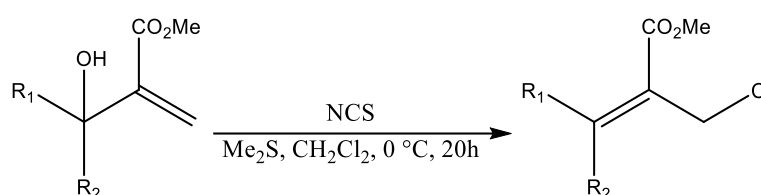


Schéma 18 : Préparation des dérivés du 2-(Chlorométhyl)acrylates

Corey et al. ⁵⁰, ont proposé une étape intermédiaire dans la synthèse des analogues du phosphonate de limonène et du diphosphate de farnésyl comme inhibiteurs potentiels de la protéine farnésyl transférase ⁵¹. Ainsi, la molécule de perillylalcool a été transformée en chlorure allylique correspondant avec un rendement de 96 % (schéma 19) ⁵¹.

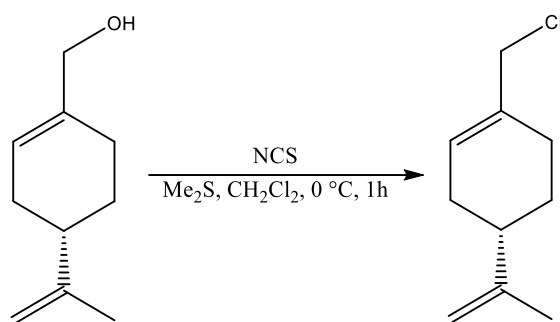


Schéma 19 : Chloration allylique du perillylalcool

c. Autres méthodes

La préparation du chlorure de géranyle peut se faire par le traitement du géraniol en présence de la triphénylphosphine (PPh_3) dans le tétrachlorométhane CCl_4 avec un rendement de 81% (Schéma 20) ⁴⁶.

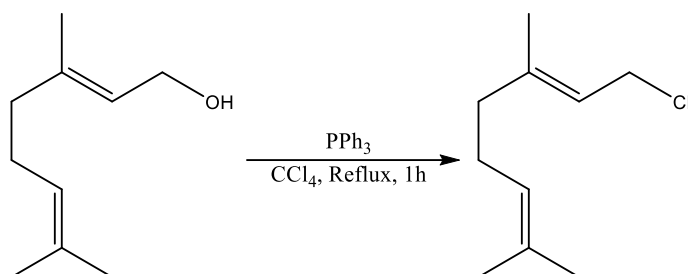


Schéma 20 : Chloration allylique du géraniol

Les silanes allyliques sont également comme les alcools allyliques pour la préparation des chlorures allyliques correspondants ⁵². Ainsi, le traitement du cinnamyltriméthylsilane par dichlorure d'éthoxy vanadyle conduit au chlorure allylique correspondant avec un rendement de 60% (schéma 21).

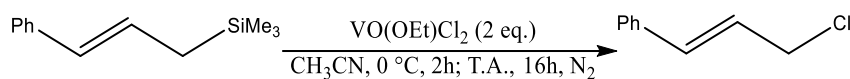


Schéma 21 : Chloration allylique du cinnamyltriméthylsilane

II. Synthèse par voie électrochimique

1. Chloration allylique des terpénoïdes

La chloration allylique régio- et chimiosélective des isoprénoïdes a été réalisée par électrolyse en système biphasique $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-(\text{Pt})$. La première étape de la réaction consiste en une électrolyse de l'ion chlorure dans la phase aqueuse du chlorure de sodium. Ensuite, La réaction de chloration se produit dans la phase organique par le réactif actif de chloration électro-oxydé à la surface de l'électrode de Pt (schéma 22) ⁵³.

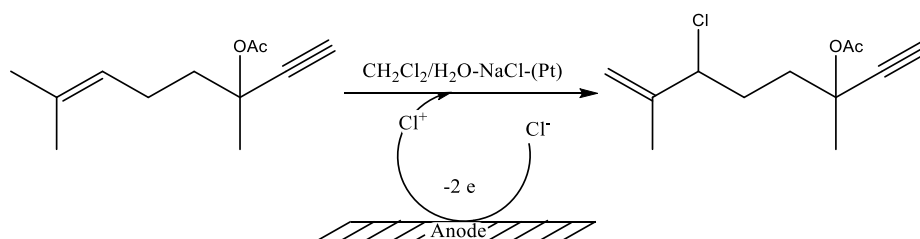


Schéma 22 : Chloration allylique par voie électrochimiques des iprénoïdes

D'autre part, l'électrochloration chimiosélective des dérivés de thiazoline-azétidmone (dérivés des pénicillines G et V) en présence du système $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl-H}_2\text{SO}_4$ - (électrodes de Pt ou C) a été réalisée (Schéma 23) ⁵⁴.

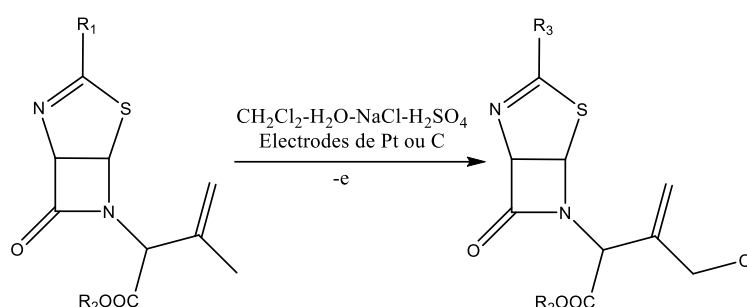


Schéma 23 : Chloration chimiosélective du groupement 3-méthyl-3-buténoate des homologues de la thiazoline-azétidinone

2. Chloration allylique des oléfines simples

La chloration allylique du 1-Chloro-4-(3-méthylbut-2-ényloxy)-benzène par électrolyse (4 F/mole) a été réalisée avec un rendement de 84% (schéma 24) ⁵⁵.

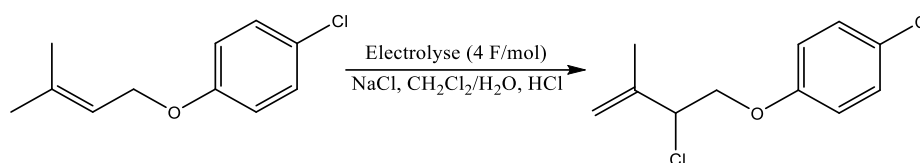


Schéma 24 : Chloration allylique du 1-Chloro-4-(3-méthylbut-2-ényloxy)-benzène par électrolyse

III. Synthèse par voie catalytique

Au cours des dernières années, peu de travaux sur la chloration allylique catalytique ont été rapportées. Certaines premières applications catalytiques ont été réalisées par des systèmes à base des organosélénides en présence de NCS ^{56,57}. De même, le NCS a été utilisé pour la chloration allylique des oléfines en utilisant le $\text{Yb}(\text{OTf})_3\text{-TMSCl}$ ou l'aniline comme catalyseurs ^{58,59}. D'autre part, une première utilisation des acides de Lewis de type MCl_x en présence du BiCl_3 dans la chloration des alcools en présence des chlorosilanes a été réalisée

⁶⁰. Certains acides de Lewis MCl_x ont été étudiés comme systèmes catalytique pour la chloration allylique en présence de $NaOCl$ ^{61–63}.

1. Systèmes catalytiques à base des organosélénides en présence de NCS

En synthèse organique, les organosélénides ont été utilisés comme catalyseurs dans la chloration allylique des oléfines ^{56,57,64,65}.

a. Chloration en présence du mono et disélénides

Les complexes mono- et disélénides représentent les deux classes les plus importantes de composés organoséléniques ⁶⁵. Sharpless et al. ont rapporté que le diphényldisélénide catalyse la chloration des oléfines en présence de NCS (Schéma 25) ^{56,57}.

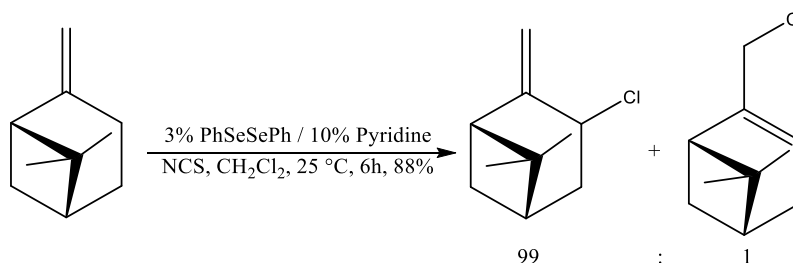


Schéma 25 : Chloration allylique du β-pinène catalysé par le diphényldisélénide (PhSeSePh)

En outre, les oléfines simples en présence de catalyseurs de disélénides fournissent un mélange de chlorures d'allyle, chlorures de vinyle et dichlorures (Schéma 26) ^{56,57,66}.

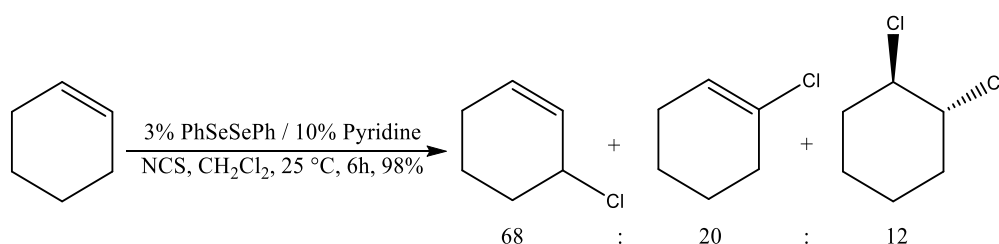


Schéma 26 : Chloration allylique du cyclohexène catalysé par le disélénide PhSeSePh

En revanche, Tunge et al. ont décrit une voie sélective de la chloration allylique des oléfines simples et fonctionnalisées en présence de NCS et PhSeCl (Schéma 27) ⁶⁴.

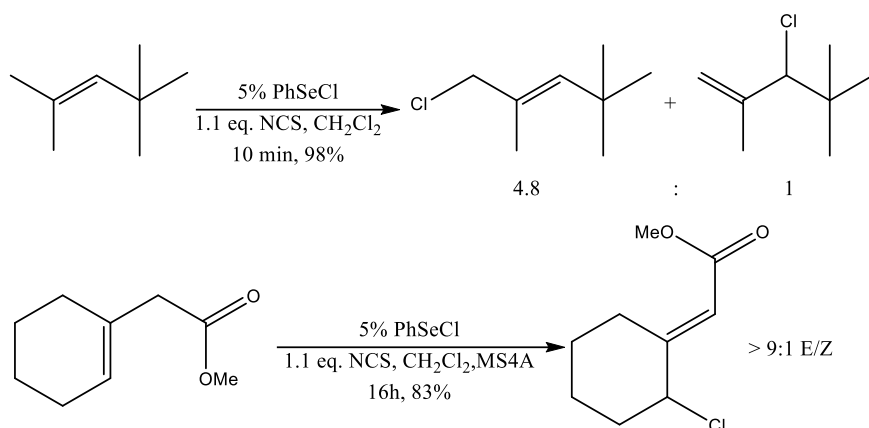


Schéma 27 : Chloration allylique des oléfines simples et fonctionnalisées catalysée par PhSeCl

Le mécanisme de fonctionnement de la chloration allylique en présence de ce système a été décrit selon trois voies possibles : A, B, et C (Schéma 28) ⁶⁶.

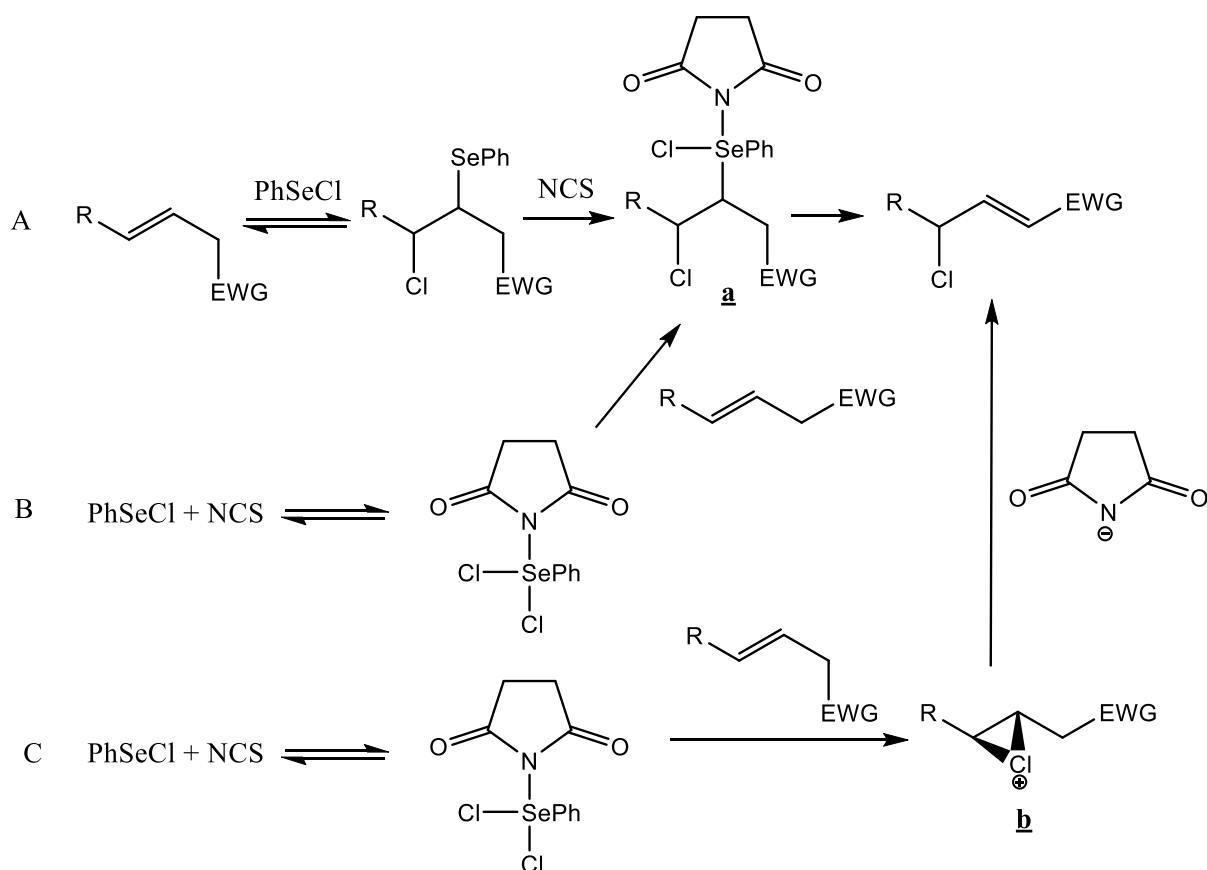


Schéma 28 : Mécanismes possibles de la chloration allylique catalysée par le phenylsélénide

La voie A est caractérisée par l'addition-1,2 du PhSeCl sur l'oléfine. Ensuite, une oxydation du produit d'addition par NCS conduit à l'intermédiaire **a** et l'élimination du succinimide fournit le chlorure allylique avec régénération du catalyseur. Alors que le chemin B comporte l'addition oxydante de NCS sur le PhSeCl, conduisant au dichlorure de

phényl(succinimidyl)-sélénium ^{56,57}, qui réagit à son tour avec l'oléfine pour donner l'intermédiaire **b**. Cependant, le mécanisme C propose qu'un composé de sélénium oxydé pourrait agir comme source de chloronium conduisant à l'halogénure d'allyle par une voie similaire à celle observée par Walling ⁶⁷.

b. Chloration en présence de diallyl sélénide

Plus récemment, notre laboratoire a rapporté une méthode efficace pour la préparation d'un nouveau organosélénide à partir du β -pinène comme catalyseur de la chloration allylique des oléfines (Schéma 29) ⁶⁵.

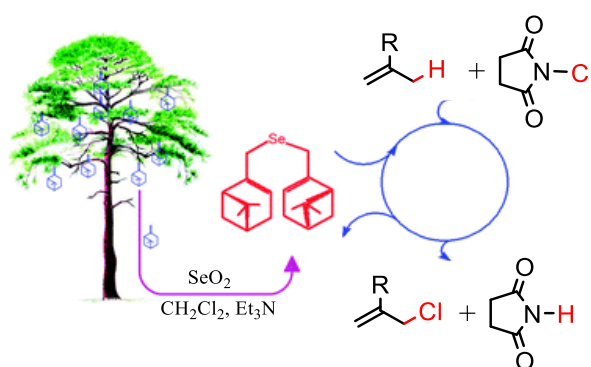


Schéma 29 : Chloration allylic en présence de $\text{Se}(\beta\text{-pinène})_2$ comme catalyseur

Le monosélénide à base de terpène a été testé dans la chloration allylique d'une variété d'oléfines terpéniques en présence de NCS sous des conditions opératoires douces (Schéma 30).

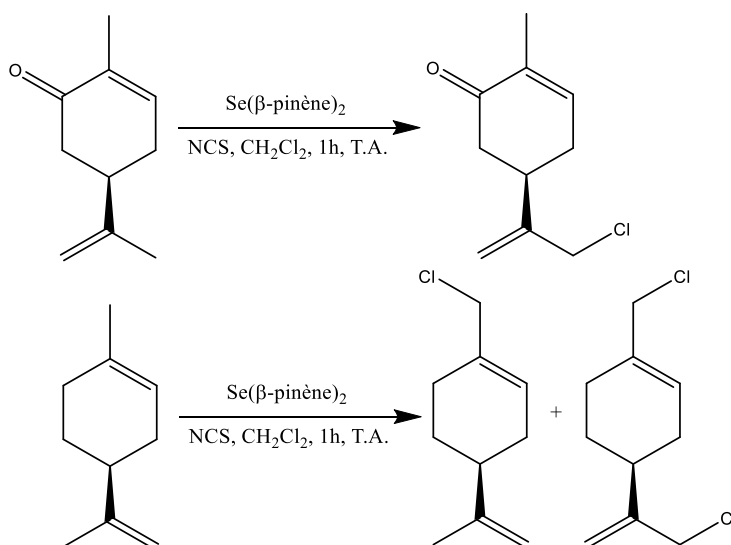


Schéma 30 : Chloration allylique du carvone et du limonène catalysé par $\text{Se}(\beta\text{-pinène})_2$

2. Chloration en présence de $\text{MCl}_x/\text{NaOCl}$

Au cours de ces deux dernières décennies, les acides de Lewis ont pris une importance considérable dans les réactions de chloration. Ainsi les acides de Lewis métalliques de type MCl_x ont été appliqués dans la chloration allylique des oléfines en présence de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ et NaOCl (Schéma 31) ⁶¹⁻⁶³.

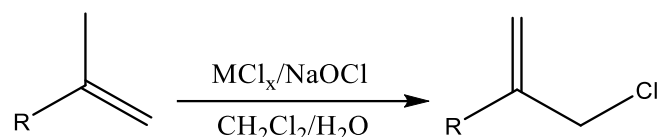


Schéma 31 : Chloration allylique des oléfines en présence de $\text{MCl}_x/\text{NaOCl}$

a. Chloration en présence de $\text{CeCl}_3/\text{NaOCl}$

Le système catalytique $\text{CeCl}_3/\text{NaOCl}$ a été décrit comme un système efficace et sans danger (Schéma 32) ⁶¹. Différents dérivés terpéniques ont été convertis en produits monochlorés correspondants avec de bonnes conversions et de bons rendements.

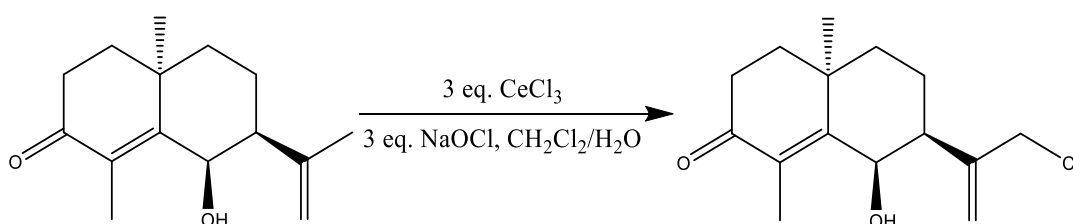


Schéma 32 : Chloration allylique du 6 β -hydroxy-7-épi-cypérone en présence de $\text{CeCl}_3/\text{NaOCl}$

Cependant, en présence du styrène comme substrat, à côté du chlorure allylique une seconde addition du chlore a été observée (Schéma 33).

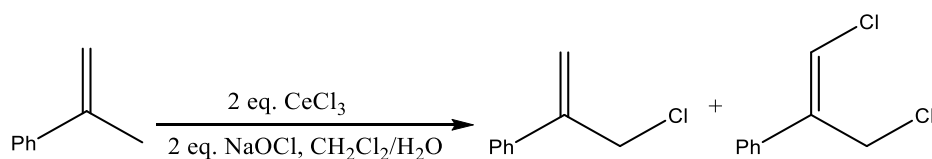


Schéma 33 : Chloration allylique du styrène en présence de $\text{CeCl}_3/\text{NaOCl}$

D'autres part, différents sels de cérium ont été évalués dans la chloration de la dihydrocarvone (Tableau 1).

Tableau 1 : Etude de l'effet du contre-ion de cérium

Sels de cérium	Conversion (%)	Rendement (%)
Ce(NO ₃) ₃	68	47
Ce(SO ₄) ₂	100	80
CeO ₂	0	0

Le tableau 1 montre que Ce(NO₃)₃ et Ce(SO₄)₂ sont moins active que CeCl₃, en raison de l'absence des contre-ions Cl⁻.

b. Chloration en présence de InCl₃/NaOCl

En raison de leur faible impact sur l'environnement, leur chimiosélectivité élevée et leur tolérance aux milieux aqueux, les sels d'indium sont très utilisés dans les réactions de chlorations ⁶². La chloration allylique de la carvone en présence de InCl₃, donne les produits chlorés correspondants avec de bons rendements (Schéma 34).

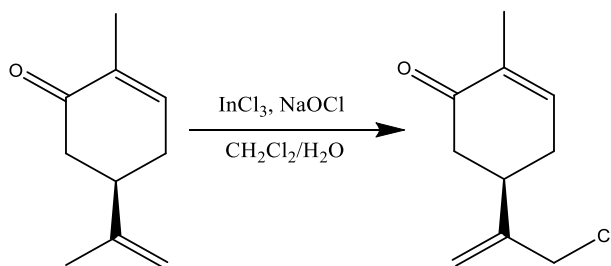


Schéma 34 : Chloration allylique du carvone en présence de InCl₃/NaOCl

Par ailleurs, la chloration allylique du β-pinène a été réalisé en présence de MCl_x (InCl₃ ou CeCl₃) (Schéma 35) ^{61,62}. La réaction donne lieu à deux dérivés chloro-limonène, le monochloré et/ou le dichloré obtenus par réarrangement.

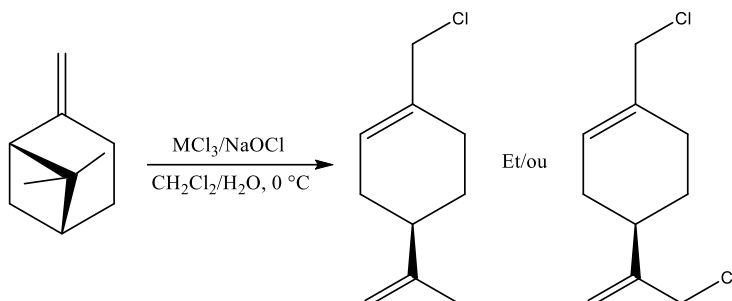


Schéma 35 : Chloration allylique β-pinène par MCl_x/NaOCl

c. Chloration en présence de MoCl₅/NaOCl

Récemment, la chloration allylique des oléfines terpéniques a été réalisée en présence de MoCl₅/NaOCl ⁶³. Cette étude a été réalisée sur le β-pinène (Schéma 36) en utilisant différentes concentrations du MoCl₅ en présence de NaOCl (Tableau 2).

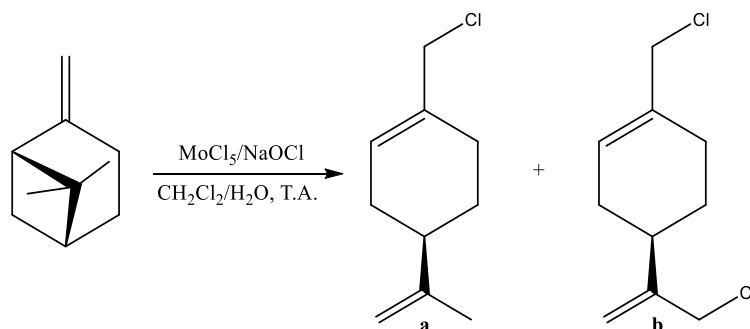


Schéma 36 : Chloration allylique β-pinène avec le système MoCl₅/NaOCl

Tableau 2 : Optimisation de chloration allylique du β-pinène en présence du MoCl₅/NaOCl

Equivalence du MoCl ₅	Temps (min)	Conversion (%)	Rendement isolé (%)	
			a	b
0	120	0	0	0
0,5 ^b	120	0	0	0
0,5	30	87	67	0
1	30	89	62	13
1,5	30	93	28	58
2	15	100	Mélange complexe	

^a Conditions de réaction: β-pinène (0,5 mmol), NaOCl (2 mmol), CH₂Cl₂/H₂O (1:1, 20 ml), T.A.

^b Réaction sans NaOCl.

IV. Hétérogénéisation de la chloration catalytique allylique

En se basant sur la littérature, pratiquement deux travaux qui ont été décrits pour la chloration allylique en présence de catalyseurs solide ou insoluble. La première réaction a été réalisée par CeO₂, un précurseur métallique insoluble, sans aucune conversion du produit de départ faute de sa faible solubilité ⁶¹. Alors que la deuxième étude fait appel à un catalyseur à base de sélénium supporté sur un polymère en vue de chloration allylique sélective des polyprénoïdes (Schéma 37) ⁶⁸.

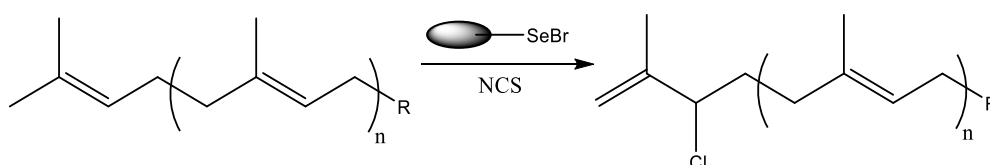


Schéma 37 : Chloration allylique des polyprénoïdes

Cette chloration régiosélective a été réalisée en présence de NCS. Le mécanisme de la réaction a été décrit de la même manière que celui avec les organosélénides en présence de NCS (Schéma 38).

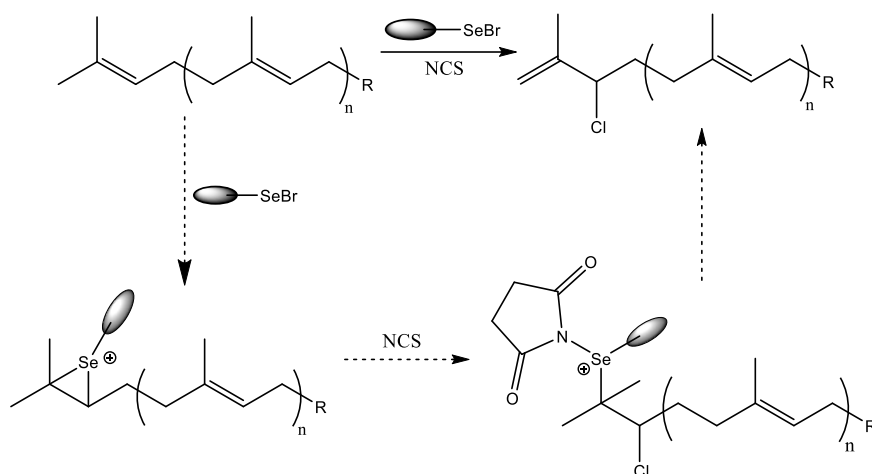


Schéma 38 : Mécanisme de la chloration allylique à base de sélénium en phase solide

C. Conclusion

Les chlorures allyliques sont des composés organiques de très grande importance et ils sont utilisés comme des précurseurs dans les réactions de fonctionnalisations allyliques et dans la synthèse de plusieurs produits à haute valeur ajoutée.

Cependant, la chloration allylique par voie catalytique surtout en présence des acides de Lewis et du systèmes $MCl_x/NaOCl$ est peu développée. En plus, la chloration allylique en présence de catalyseurs hétérogènes n'a jamais été développée.

Chapitre II : Chloration allylique des terpènes par catalyse hétérogène : Résultats et Discussions

I. Introduction

La chloration allylique représente un outil de choix pour la fonctionnalisation allylique et la synthèse de plusieurs produits bioactifs ⁶⁸. Cette réaction a été réalisée par différentes méthodes de synthèses : par voie classique, électrochimique ou bien catalytique. Durant les deux dernières décennies, la voie catalytique a été développée par divers systèmes catalytiques dont principalement les organosélénides et les acides de Lewis. Ces derniers, malgré le fait qu'ils forment une combinaison efficace avec l'hypochlorite de sodium ($MCl_x/NaOCl$), très peu d'exemples dans la littérature ont été consacrés aux acides de Lewis comme catalyseur pour cette réaction ⁶¹⁻⁶³. A notre connaissance, la chloration allylique n'a jamais été étudiée en présence de catalyseurs hétérogènes.

Dans le cadre de nos études sur la valorisation des terpènes naturels par de nouveaux systèmes catalytiques, notre intérêt s'est principalement porté sur une méthode efficace et pratique de la chloration allylique des terpènes faisant appel à une combinaison d'hypochlorite de sodium et de catalyseurs à base des acides de Lewis qui n'ont jamais été utilisées dans cette réaction (Schéma 1). Parmi les acides de Lewis étudiés, les sels d'aluminium et de fer présentent de multiples caractéristiques intéressantes telles que leur grande abondance, leur faible impact environnemental, leur chimiosélectivité élevée et leur tolérance aux milieux aqueux.

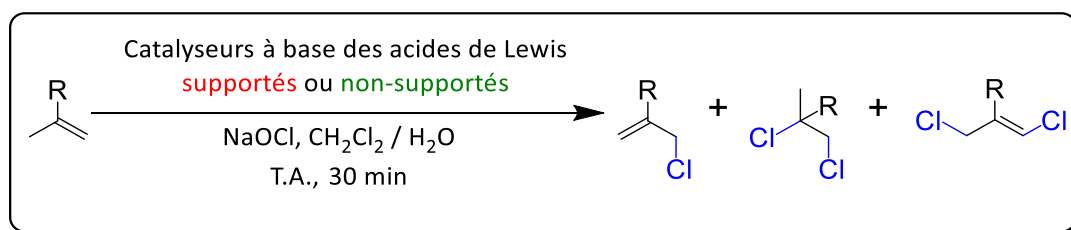


Schéma 1: Chloration allylique des oléfines catalysée par des systèmes catalytiques à base des acides de Lewis MCl_x

Dans un premier temps, nous avons réalisé la préparation et la caractérisation des catalyseurs supportés à base des acides de Lewis MCl_x ($AlCl_3$ et $FeCl_3$) sur le phosphate naturel mésoporeux. Par la suite, l'activité de ces catalyseurs est étudiée dans la réaction de chloration allylique de la carvone choisi comme un substrat modèle. Une étude de divers acides de Lewis supportés et non-supportés comme système catalytique pour cette réaction a été entreprise. La réaction est étendue à d'autres dérivés terpéniques afin d'élargir le champ d'application de la réaction et permettre la préparation d'une large gamme de produits chlorés à base de terpènes naturels.

II. Préparation et caractérisation des acides de Lewis supportés

Des catalyseurs supportés à base des acides de Lewis MCl_x ($AlCl_3$ et $FeCl_3$) sont préparés par imprégnation humide sur le phosphate naturel mésoporeux (PN). Ces catalyseurs hétérogènes à base de PN ($AlCl_3/NP$ et $FeCl_3/NP$), préparés avec un rapport de 10% massique, sont calcinés à 500 °C pendant 3h. Ces matériaux hybrides exposés aux analyses DRX (Figure 1), indiquent une similarité des spectres du phosphate naturel (PN) mésoporeux avant et après imprégnation dû probablement à l'insertion des ions Al^{3+} et Fe^{3+} dans la matrice apatite.

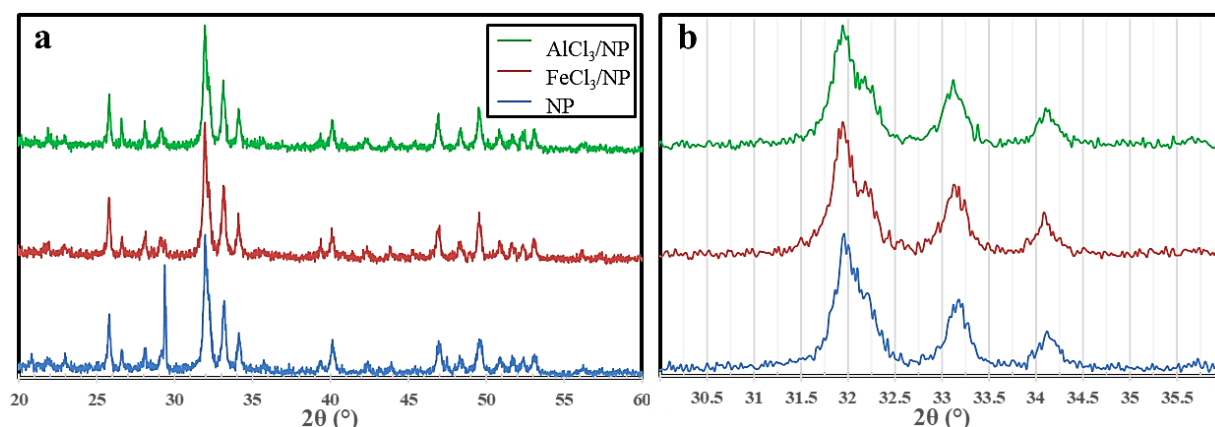


Figure 1 : Diffraction des Rayons X (DRX) des catalyseurs supportés $AlCl_3/NP$ et $FeCl_3/NP$

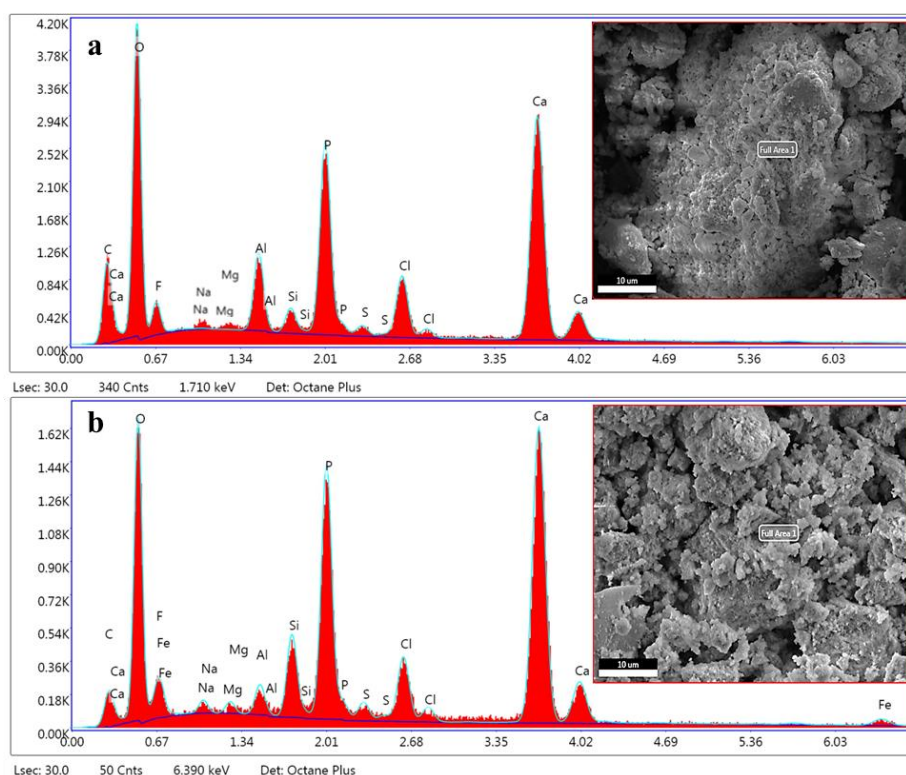


Figure 2 : Microscopie électronique à balayage et spectrométrie à dispersion d'énergie (MEB-EDX) des catalyseurs (a) $AlCl_3/NP$ et (b) $FeCl_3/NP$

Ces catalyseurs ont été analysés par la microscopie électronique à balayage couplée à la spectrométrie à dispersion d'énergie MEB-EDX (Figure 2). L'analyse des images MEB indique que les catalyseurs présentent la même morphologie initiale du support PN. En revanche l'analyse EDX a révélé la présence des espèces métalliques Al et Fe, confirmant l'hypothèse de leurs insertions dans le phosphate naturel. Cette hypothèse est renforcée par les ratios Ca/P calculé à partir des pourcentages atomiques mesurés par EDX (Tableau 1).

Tableau 1: Pourcentages atomiques mesurés par l'analyse EDX

Matériaux	Ca (% atomique)	P (% atomique)	M (% atomique)		Ca/P ratio
			Fe	Al	
PN	34.11	11.05	0	0.37	3.087
AlCl ₃ /NP	23.92	8.91	0	2.87	2.684
FeCl ₃ /NP	29.63	11.07	0.93	0.99	2.677

III. Chloration allylique de la carvone par des catalyseurs à base des acides de Lewis

Dans cette étude réalisée avec la carvone, choisie comme substrat modèle, plusieurs catalyseurs à base d'acide de Lewis ont été pris en considération dans des conditions douces de réaction (Schéma 2).

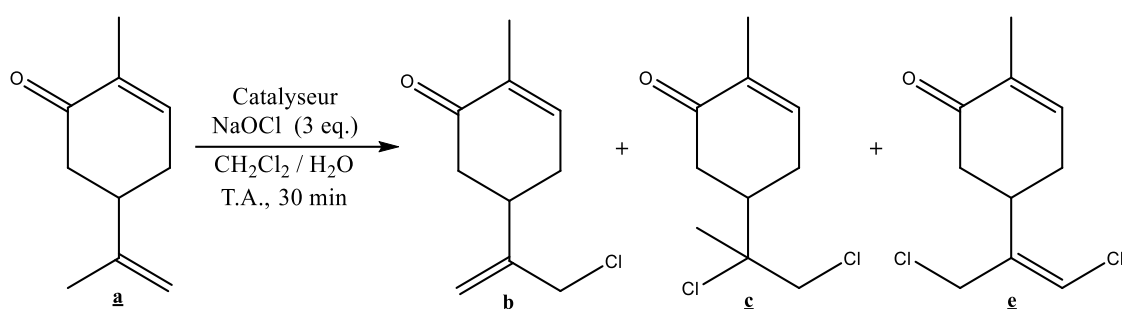


Schéma 2 : Chloration allylique de la carvone en présence des catalyseurs d'acide de Lewis supportés ou non-supportés

1. Etude comparative entre les catalyseurs supportés et non-supportés

Dans un premier stade, la réaction de chloration allylique a été réalisée en présence des catalyseurs supportés FeCl₃/NP et AlCl₃/NP donnant des conversions et des sélectivités moyennes (Tableau 2, entrées 1-3). L'effet de support a été examiné dans la chloration allylique en présence de AlCl₃/SiO₂ 10% (entrées 4-5). Une légère conversion est observée

lorsque la réaction est effectuée avec une quantité catalytique du catalyseur supporté (entrée 4). Ainsi, le tableau 2 montre bien la bonne activité catalytique des matériaux hybrides à base de phosphate (entrées 2-3). Cependant, une conversion de 74% avec une sélectivité de 53% en **b** et 10% en **c** a été obtenue en présence d'une quantité stœchiométrique en espèce MCl_x ($AlCl_3$) supportée sur SiO_2 (entrée 5). En revanche, en présence d'une quantité stœchiométrique de $AlCl_3/NP$ une faible conversion a été obtenue (entrée 6). Cela est due probablement à la faible surface spécifique du PN par rapport à SiO_2 . Par ailleurs, nous remarquons que les catalyseurs supportés sont moins réactifs en raison de la nécessité d'une quantité stœchiométrique de l'acide de Lewis comme espèce active indispensable à la réaction de chloration (entrées 4-5). Cela est bien vérifié lorsque la réaction est réalisée avec des catalyseurs non-supportés $AlCl_3$ et $FeCl_3$ (entrées 8-9).

Tableau 2: Chloration allylique de la carvone en présence des catalyseurs d'acide de Lewis supportés et non-supportés *

Entrée	Catalyseur	Catalyseur/Substrat	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
			<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>	<u>e</u>
1	PN	40% massique	2.8	2.8	0	0
2	$AlCl_3/NP$	40% massique	51.5	33.7	16.8	0
3	$FeCl_3/NP$	40% massique	29.6	27.5	2.1	0
4	$AlCl_3/SiO_2$	40% massique	25	6	4.7	0
5	$AlCl_3/SiO_2$	3 eq. $AlCl_3$	74	53	20	0
6	$AlCl_3/NP$	3 eq. $AlCl_3$	7.7	7.4	0.3	0
7	$FeCl_3/NP$	3 eq. $FeCl_3$	33.3	32,3	1	0
8	$AlCl_3$	3	74	60	14	0
9	$FeCl_3$	3	84	68	6	0

* Conditions de réaction: $NaOCl$ (3 eq.), CH_2Cl_2 / H_2O (1:1, 10 mL), T.A., 30 min.

Le catalyseur $FeCl_3$ semble être le plus réactif et le plus sélectif vis-à-vis du monochloré **b** (entrée 9). Par la suite, les acides de Lewis à base de fer seront considérés dans notre étude de chloration allylique par voie catalytique.

2. Effet de contre-ion d'acide de Lewis à base de fer

Afin de déterminer le catalyseur optimal, des études ont été menées en présence de différents catalyseurs à base de fer (Tableau 3, entrées 9-12). La présence de FeCl_3 oriente la réaction vers la formation du monochloré allylique **b** comme produit majoritaire (entrée 9), alors que le FeCl_2 conduit principalement au dichlorure de vinyle allylique **e** avec un rendement de 84% (entrée 10). En présence d'ions nitrates, le $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ conduit à la formation des trois produits de réaction avec des rendements moyens et une légère sélectivité vers la formation du dichlorure de vinyle allylique **e** (entrée 11). Pratiquement aucune réaction n'est observée en présence du fer (III) acétylacétone. Cela est probablement dû à l'effet d'encombrement stérique du ligand acétylacétone (entrée 12).

Tableau 3: Etude de l'effet ligand dans la Chloration allylique de carvone *

Entrée	Catalyseur	Conversion (%)	Sélectivité (%)		
		a	b	c	e
9	FeCl_3	84	68	6	0
10	FeCl_2	99	4	12	84
11	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	99	33	15	52
12	$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0	0	0	0

* Conditions de réaction: Catalyseur (3 eq.), NaOCl (3 eq.), CH_2Cl_2 / H_2O (1:1, 10 mL), T.A., 30 min.

Contrairement à ce qui a été rapporté précédemment,⁶¹⁻⁶³ lorsque la réaction de chloration allylique de la carvone est réalisée en présence de MoCl_5 , le monochloré allylique **b** est obtenu majoritairement (75%) avec une sélectivité modérée du dichloré **c** et du dichlorure de vinyle allylique **e** respectivement 10% et 14%. Le métal et son degré d'oxydation ont un effet sur l'activité et la sélectivité de la réaction.

3. Optimisation du système catalytique $\text{FeCl}_3/\text{NaOCl}$

La réactivité de $\text{FeCl}_3/\text{NaOCl}$ a été étudiée vis-à-vis de la réaction de chloration allylique de la carvone (Schéma 3). Pour une optimisation des conditions opératoires, nous avons entrepris l'étude des différents paramètres susceptibles d'influencer le cours réactionnel.

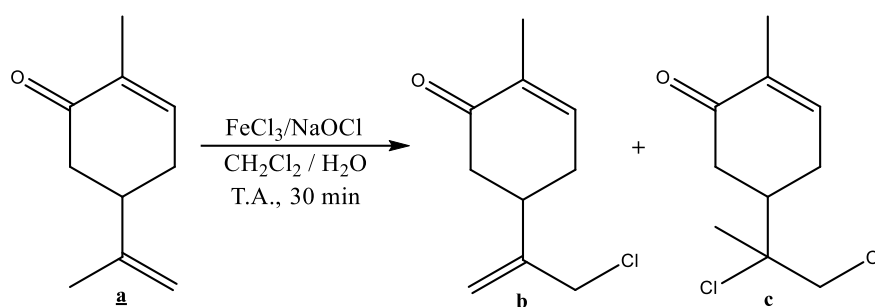


Schéma 3 : Optimisation des conditions du système $\text{FeCl}_3/\text{NaOCl}$ pour la chloration allylique

a. Effet de l'équivalence de FeCl_3

La chloration catalytique de la carvone **a** est réalisée en faisant varier la quantité de FeCl_3 en présence de 3 équivalents du NaOCl (Figure 3). En l'absence de catalyseur, aucune réaction n'est produite après un temps prolongé de réaction. L'augmentation de l'équivalence de FeCl_3 est accompagnée par une augmentation de la conversion de la carvone et la formation du mono- et dichloré (**b** et **c**). Le meilleur résultat est obtenu pour une équivalence de 0,5 en catalyseur avec une conversion de 84%.

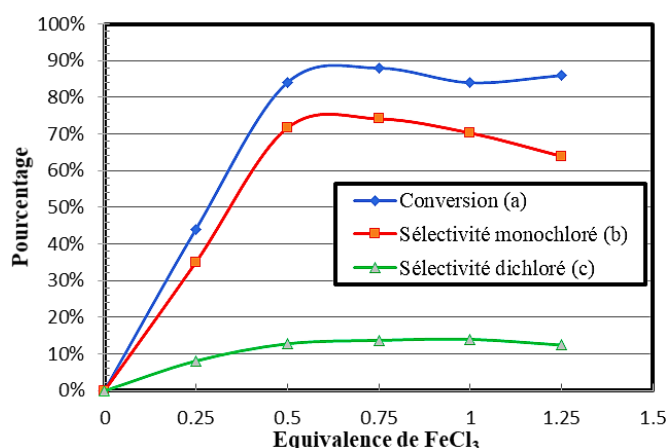


Figure 3 : Effet de la stœchiométrie de FeCl_3

b. Effet de l'équivalence de NaOCl

L'effet de NaOCl sur la réaction de chloration allylique a été évalué en variant sa stœchiométrie en présence de 0,5 équivalent de FeCl_3 (Figure 4). En l'absence de NaOCl comme agent de chloration, aucune réaction n'est observée. Un excès de NaOCl (4 équivalents) fourni une conversion maximale de 96% avec une sélectivité élevée en **b** (82%).

Tableau 4: Chloration allylique des oléfines terpéniques non fonctionnalisés ^a

Entrée	Substrat	Conversion ^b (%)	Produit / Rendement isolé (%)	
1		99	 20	 18
2		99	 10	 41
3		99	 36	 12

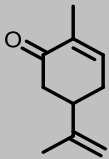
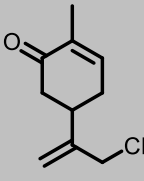
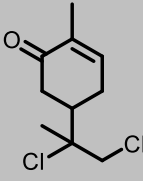
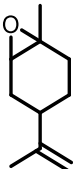
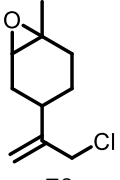
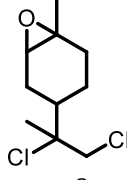
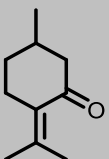
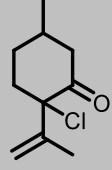
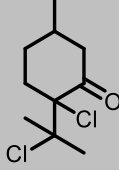
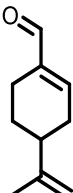
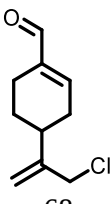
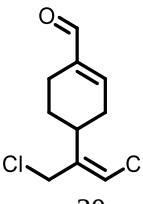
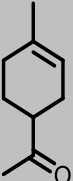
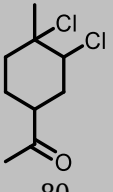
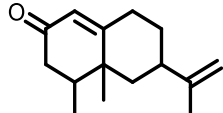
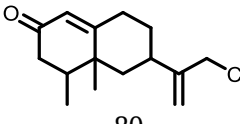
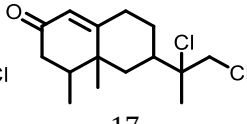
^a Conditions de réaction: FeCl₃ (0.5 eq.), NaOCl (4 eq.), CH₂Cl₂ / H₂O (1:1, 10 mL), T.A., 30 min.

^b La conversion est déterminé par CPG avec le dodécane comme étalon interne.

V. Chloration allylique des oléfines terpéniques fonctionnalisées

Pour étendre cette méthodologie, nous avons entrepris la réaction de chloration allylique en présence de FeCl₃/NaOCl avec d'autres types de substrats terpéniques fonctionnalisés, telles que l'époxy limonène, la pulégone, le perillyl aldéhyde, la limonakéone et la nootkatone (Tableau 5). A notre connaissance, des substrats tels que le perillyl aldéhyde, la limonakéone et la nootkatone sont étudiés pour la première fois dans la réaction de chloration allylique.

Tableau 5: Chloration allylique des oléfines terpéniques fonctionnalisés ^a

Entrée	Substrat	Conversion ^b (%)	Produit / rendement isolé (%)	
1		96	 82	 14
2		93	 70	 8
3		76	 50	 8
4		99	 68	 30
5		85	 80	
6		99	 80	 17

^a Conditions de réaction: FeCl₃ (0.5 eq.), NaOCl (4 eq.), CH₂Cl₂ / H₂O (1:1, 10 mL), T.A., 30 min.^b La conversion est déterminé par CPG avec le dodécane comme étalon interne.

Les résultats présentés dans le tableau 5 montrent que les oléfines terpéniques fonctionnalisées sont nettement plus réactives que leurs dérivés non fonctionnalisés. À l'exception de la limonakéto (entrée 5), tous les substrats ont été convertis en monochlorés allyliques correspondants comme produit majoritaire (entrées 1-4 et 6). Le perillyl aldéhyde conduit exceptionnellement à la formation d'un nouveau composé, le dichlorure de vinyle allyle avec un rendement de 30% (entrée 4, tableau 5). Il est digne de noter que ce type de produit est obtenu exclusivement lors de la chloration allylique du styrène en présence de

$\text{CeCl}_3/\text{NaOCl}$ ⁶¹. Tous les produits obtenus sont isolés et entièrement caractérisés par RMN ^1H , ^{13}C et par spectroscopie de masse.

Par ailleurs, la chloration allylique du produit monochloré dérivé de la carvone **b** sous les mêmes conditions opératoires (Tableau 2), donne lieu à la formation du dérivé dichlorure vinyle allyle **e** (Schéma 5). Cela confirme que le mécanisme d'obtention des dérivés chlorures vinyle allyle passe par une réaction de deuxième chloration allylique. L'activité biologique des dérivés du chlorure de vinyle présentent un grand intérêt ^{61,69,70}, ainsi leur synthèse en une seule étape représente un intérêt considérable.

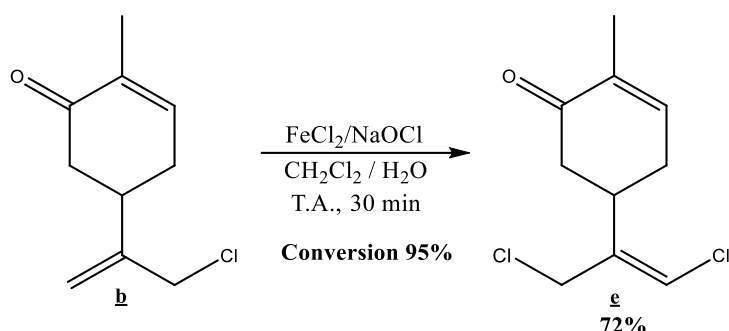


Schéma 5 : Chloration allylique du dérivé monochloré de la carvone **b**

VI. Mécanisme de la chloration allylique

Bien qu'aucune réaction n'ait eu lieu en l'absence de catalyseur à base d'acide de Lewis, il a été signalé que le chlore est généralement généré à partir de NaOCl ⁶¹⁻⁶³. Ainsi, il a été aussi rapporté que la réaction de chloration allylique est probablement basée sur la génération douce de chlore électrophile à partir de NaOCl pour une chloration de l'oléfine correspondante. Ceci explique bien la formation du produit monochloré allylique par élimination du proton de l'intermédiaire cationique (Schéma 6, A). De même, la formation du dichlorure de vinyle allyle peut suivre le même mécanisme proposé par une deuxième chloration allylique des oléfines terpéniques (Schéma 6, A). Par ailleurs, le produit dichloré dérivé de la carvone **c** ne se forme pas à partir du monochloré **b** (Schéma 4). Cela nous a permis de proposer un mécanisme possible pour la formation des dérivés dichlorés, comme produits minoritaires de la chloration allylique des oléfines terpéniques catalysée par les acides de Lewis (Schéma 6, B).

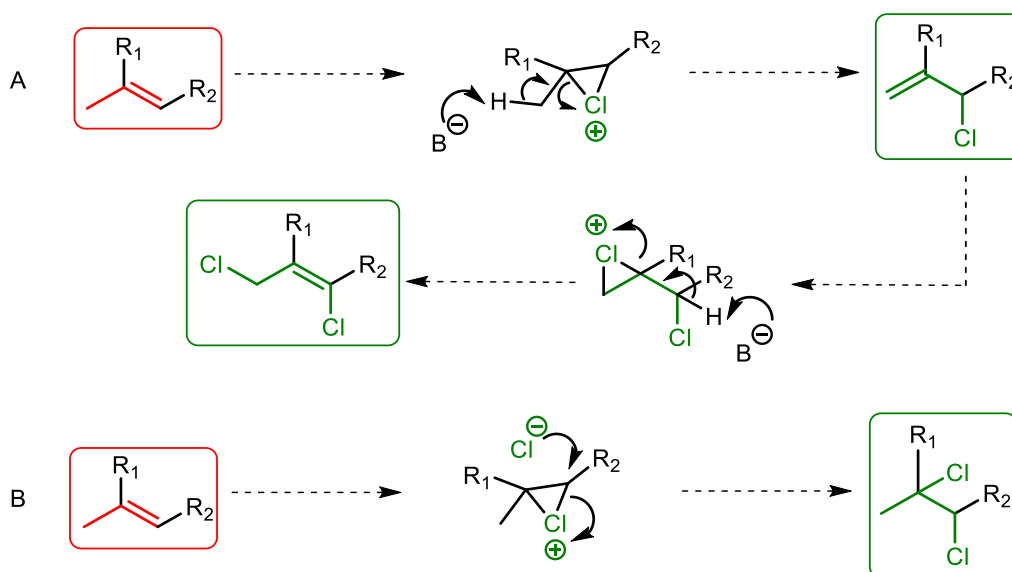


Schéma 6 : Mécanisme proposé pour les produits de la chloration allylique catalysée par les acides de Lewis

VII. Chloration allylique par catalyse hétérogène

Après étude de la chloration allylique par voie catalytique homogène, et par stœchiométrie, nous nous sommes intéressés à l'étude de cette réaction par catalyseurs massiques. Ces catalyseurs, considérés comme l'un des deux types de catalyseurs hétérogènes, ont permis le développement d'un nouveau système catalytique magnétique à base de Fer pour la chloration allylique des oléfines terpéniques. Ces matériaux ferrites facilement séparable constituent une alternative de choix aux acides de Lewis homogènes.

1. Synthèse et caractérisation de nano-ferrite Fe_3O_4

La synthèse de la nano-ferrite Fe_3O_4 est réalisée par une méthode de coprécipitation d'un mélange FeCl_2 et FeCl_3 . Des analyses DRX, MEB et EDX sont réalisées pour caractériser le matériau ainsi préparé.

Le spectre de diffraction rayons X (DRX) du nano- Fe_3O_4 (Figure 5) confirme la structure de la ferrite par la présence des pics correspondant à la phase Fe_3O_4 ⁷¹. Le calcul des tailles des cristallites, nous a permis d'obtenir la taille moyenne des cristallites (17,30 nm) présents dans la nano- Fe_3O_4 .

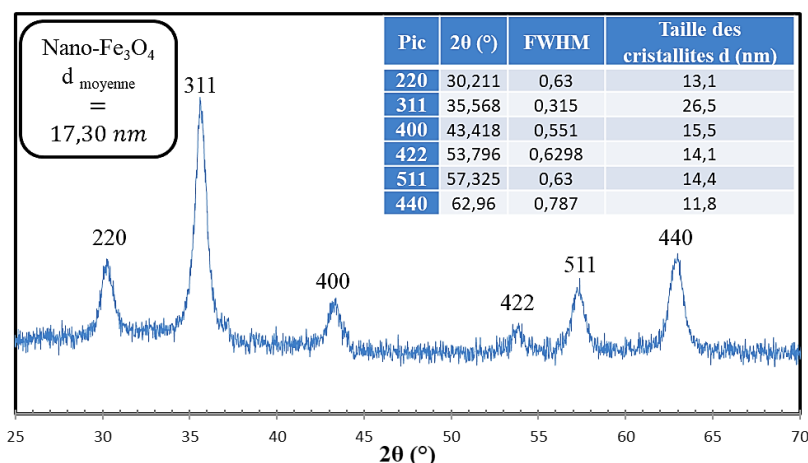


Figure 5 : Spectre DRX du nano-Fe₃O₄ synthétisé et calcul de tailles des cristallites

L'analyse microscopie électronique à balayage (MEB) des particules du catalyseur préparé est présentée dans la figure 6. Les images MEB montrent bien que le nanomatériau présente une morphologie homogène avec une bonne dispersion et distribution des nanoparticules

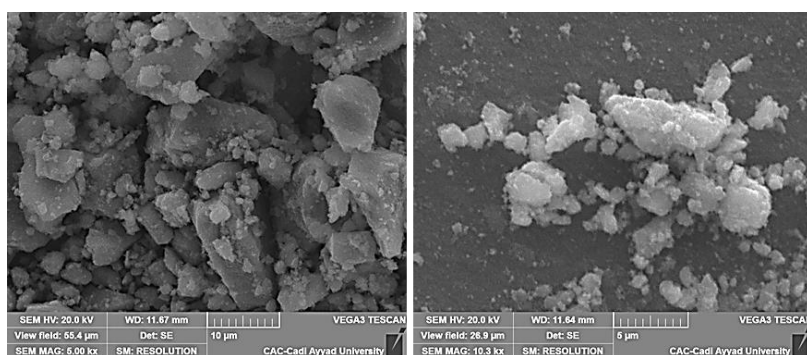


Figure 6 : Microscopie électronique à balayage (MEB) du nano-Fe₃O₄ synthétisé

L'analyse par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) illustre bien la composition chimique du nano-Fe₃O₄ obtenu par la présence des éléments de fer (Fe) et d'oxygène (O) (Figure 7).

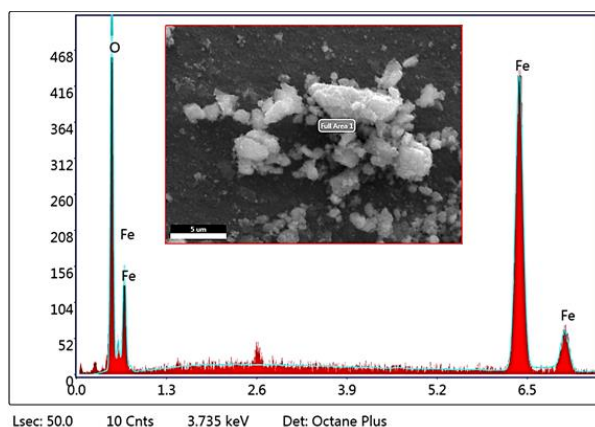


Figure 7 : Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) du nano-Fe₃O₄ synthétisé

2. Chloration allylique catalytique en présence du nano-Fe₃O₄

Le catalyseur synthétisé est testé par la suite dans la réaction de chloration allylique de la carvone, choisie comme substrat modèle (Schéma 7).

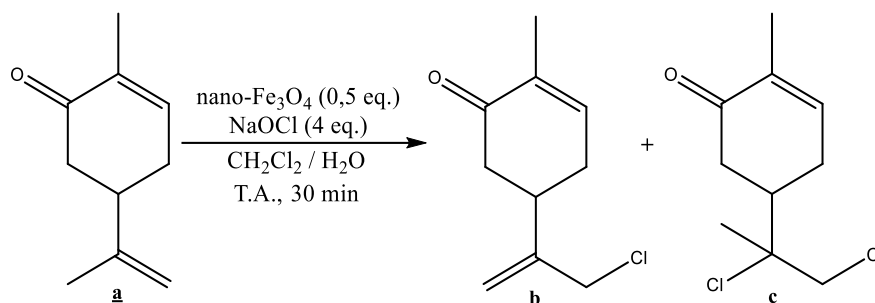


Schéma 7 : Chloration allylique de la carvone par Fe₃O₄/NaOCl

La chloration allylique de la carvone en présence de Fe₃O₄/NaOCl a été réalisée dans les mêmes conditions optimisées que celles avec le système FeCl₃/NaOCl. Après 30 min de réaction, une légère conversion de la carvone est obtenue avec un rendement moyen en produits mono- et dichloré. Le composé monochloré est le produit majoritaire par rapport au produit dichloré.

L'étude de la cinétique de la réaction a été réalisée. Une conversion totale est atteinte après 15h de réaction à température ambiante avec des rendements de 40 et 60% en mono- et dichloré, respectivement (Schéma 8).

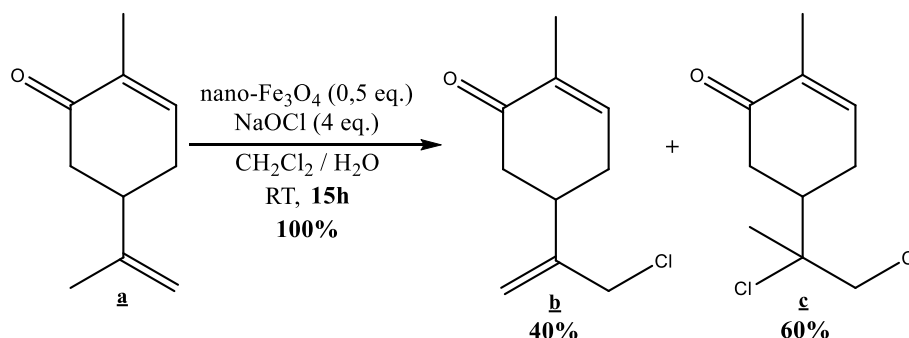


Schéma 8 : Réaction de chloration allylique de la carvone avec la nano-Fe₃O₄

VIII. Conclusion

Une méthode efficace pour la chloration allylique catalytique des terpènes naturels par les catalyseurs d'acides de Lewis peu coûteux et facilement disponibles, combinés au NaOCl, a été étudiée. La réaction a été réalisée avec un degré élevé d'efficacité et de sélectivité. Toutes les oléfines terpéniques proposées présentent une activité marquée sous des conditions douces et conduisent aux dérivés mono- ou dichloré correspondants avec de bons rendements. Divers paramètres expérimentaux ont été étudiés pour une meilleure optimisation de la réaction. Ainsi, divers catalyseurs d'acide de Lewis, supporté et non-supporté et différents précurseurs du fer ont été étudiés.

En conclusion, un nouveau système catalytique hétérogène, nano-ferrite Fe_3O_4 a été développé et appliqué à la réaction de la chloration allylique. Cette chloration constitue une fonctionnalisation allylique durable, respectueuse de l'environnement fournit une voie d'accès à de nouveaux produits terpéniques fonctionnalisés à haute valeur ajoutée.

Références bibliographiques

- [1] B. M. Fraga, *Nat. Prod. Rep.*, vol. 16, pp. 711–730, 1999.
- [2] B. M. Fraga, *Natural Product Reports*, vol. 18, pp. 650–673, 2001.
- [3] B. M. Fraga, *Nat. Prod. Rep.*, vol. 19, pp. 650–672, 2002.
- [4] S. Bartel and F. Bohlmann, *Tetrahedron Lett.*, vol. 30, pp. 685–688, 1989.
- [5] A. F. Barrero, J. E. Oltra, and M. Álvarez, *Tetrahedron Lett.*, vol. 41, pp. 7639–7643, 2000.
- [6] W. F. Erman, *Chemistry of the monoterpenes : an encyclopedic handbook*. New York,: Marcel Dekker, 1985.
- [7] E. V Gusevskaya, *Quim. Nov.*, vol. 26, pp. 242–248, 2003.
- [8] C. Botteghi, M. Marchetti, and S. Paganelli, in *Transition Metals for Organic Synthesis*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, pp. 23–48.
- [9] G. Grue-Soerensen, I. M. Nielsen, and C. K. Nielsen, *J. Med. Chem.*, vol. 31, pp. 1174–1178, 1988.
- [10] C. Nájera and J. M. Sansano, *Tetrahedron*, vol. 48, pp. 5179–5190, 1992.
- [11] M. Groesbeek and S. O. Smith, *J. Org. Chem.*, vol. 62, pp. 3638–3641, 1997.
- [12] Y. Chen, G. Zhou, L. Liu, Z. Xiong, and Y. Li, *Synthesis*, pp. 1305–1307, 2001.
- [13] T. J. Brocksom, P. R. Zannotto, and U. Brocksom, *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, pp. 2397–2398, 2005.
- [14] P. C. Ravikumar, L. Yao, and F. F. Fleming, *J. Org. Chem.*, vol. 74, pp. 7294–7299, 2009.
- [15] B. Boualy, M. A. Harrad, S. El Houssame, L. El Firdoussi, M. A. Ali, and A. Karim, *Catal. Commun.*, vol. 19, pp. 46–50, 2012.
- [16] S. El Houssame, A. A. Mekkaoui, S. Jennane, B. Boualy, N. Fdil, A. Karim, and L. El Firdoussi, *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8(S), pp. 4778–4784, 2017.
- [17] T. Okano, N. Okabe, and J. Km, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 65, pp. 2589–2593, 1992.
- [18] S. El Houssame, L. El Firdoussi, S. Allaoud, A. Karim, Y. Castanet, and A. Mortreux, *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 168, pp. 15–23, 2001.
- [19] G. Mignani and D. Morel, “Rhône-Poulenc santé, European patent, 146-439,” 1987.
- [20] G. Mignani, F. Grass, M. Aufrand, and D. Morel, *Tetrahedron Lett.*, vol. 30, pp. 2383–2386, 1989.
- [21] G. Mignani, C. Chevalier, F. Grass, G. Allmang, and D. Morel, *Tetrahedron Lett.*, vol. 31, pp. 5161–5164, 1990.

- [22] M. L. Poutsma, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 87, pp. 2172–2183, 1965.
- [23] M. L. Pouřtsma, *Science*, vol. 157, pp. 997–1005, 1967.
- [24] G. Mignani, J. P. Grass, P. Chabardes, and D. Morel, *Tetrahedron Lett.*, vol. 33, pp. 495–498, 1992.
- [25] S. G. Hegde, M. K. Vogel, J. Saddler, T. Hrinyo, N. Rockwell, R. Haynes, M. Oliver, and J. Wolinsky, *Tetrahedron Lett.*, vol. 21, pp. 441–444, 1980.
- [26] S. G. Hegde and J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, vol. 47, pp. 3148–3150, 1982.
- [27] S. Suzuki, Y. Fujita, and T. Nishida, *Tetrahedron Lett.*, vol. 24, pp. 5737–5740, 1983.
- [28] M. P. VanBrunt, R. O. Ambenge, and S. M. Weinreb, *J. Org. Chem.*, vol. 68, pp. 3323–3326, 2003.
- [29] E. W. Meijer, R. M. Kellogg, and H. Wynberg, *J. Org. Chem.*, vol. 47, pp. 2005–2009, 1982.
- [30] C. Walling and B. B. Jacknow, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 82, pp. 6108–6112, 1960.
- [31] R. Arnaud, S. Choubani, R. Subra, M. Vidal, M. Vincens, and V. Barone, *Can. J. Chem.*, vol. 63, pp. 2511–2521, Sep. 1985.
- [32] A. Uzarewicz, J. Ścianowski, and J. Bąkowska-Janiszewska, *Pol. J. Chem.*, vol. 74, pp. 777–783, 2000.
- [33] B. O. Lindgren, C. M. Svahn, G. Widmark, S. Gronowitz, R. A. Hoffman, and A. Westerdahl, *Acta Chem. Scand.*, vol. 19, pp. 7–13, 1965.
- [34] D. D. Tanner, N. Nychka, and T. Ochiai, *Can. J. Chem.*, vol. 52, pp. 2573–2578, 1974.
- [35] Y. MASAKI, K. SAKUMA, and K. KAJI, *Chem. Pharm. Bull.* vol. 33, pp. 1930–1940, 1985.
- [36] V. V. Veselovskii, V. A. Dragan, N. M. Gafurov, S. M. Adekenov, A. D. Kagarlitskii, B. I. Maksimov, O. S. Chizhov, and A. M. Moiseenkov, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 37, pp. 2185–2186, 1988.
- [37] M. Bulliard, G. Balme, and J. Gore, *Tetrahedron Lett.*, vol. 30, pp. 2213–2216, 1989.
- [38] M. Bulliard, G. Balme, and J. Gore, *Tetrahedron Lett.*, vol. 30, pp. 5767–5770, 1989.
- [39] A. M. Moiseenkov, V. A. Dragan, A. V. Lozanova, and V. V. Veselovskii, *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.*, vol. 37, pp. 1603–1609, 1988.
- [40] C. M. Marson and P. R. Giles, *Synthesis Using Vilsmeier Reagents*. CRC Press, 1994.
- [41] W. Su, Y. Weng, L. Jiang, Y. Yang, L. Zhao, Z. Chen, Z. Li, and J. Li, *Organic Preparations and Procedures International*, vol. 42, pp. 503–555, 2010.
- [42] X. Chen, T. Li, F. Nan, S. Shao, and Y. Li, *Tetrahedron*, vol. 49, pp. 3075–3080, 1993.
- [43] Z. Xiong, J. Yang, and Y. Li, *Tetrahedron Asymmetry*, vol. 7, pp. 2607–2612, 1996.

- [44] J. Rodriguez and J. P. Dulcère, *Synlett*, vol. 1991, pp. 477–478, 1991.
- [45] E. W. Collington and A. I. Meyers, *J. Org. Chem.*, vol. 36, pp. 3044–3045, 1971.
- [46] J. G. Calzada and J. Hooz, *Org. Synth.*, vol. 54, p. 63, 1974.
- [47] L.-H. Xu and E. P. Kündig, *Helv. Chim. Acta*, vol. 77, pp. 1480–1484, 1994.
- [48] P. V. S. N. Vani, A. S. Chida, R. Srinivasan, M. Chandrasekharam, and A. K. Singh, *Synth. Commun.*, vol. 31, pp. 219–224, 2001.
- [49] H. Jo, J. Lee, H. Kim, S. Kim, and D. Kim, *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, pp. 7043–7044, 2003.
- [50] E. J. Corey, C. U. Kim, and M. Takeda, *Tetrahedron Lett.*, vol. 13, pp. 4339–4342, 1972.
- [51] J. T. Eumner, B. S. Gibbs, T. J. Zahn, J. S. Sebolt-Leopold, and R. A. Gibbs, *Bioorganic Med. Chem.*, vol. 7, pp. 241–250, 1999.
- [52] T. Fujii, T. Hirao, and Y. Ohshiro, *Tetrahedron Lett.*, vol. 34, pp. 5601–5604, 1993.
- [53] S. Torii, K. Uneyama, T. Nakai, and T. Yasuda, *Tetrahedron Lett.*, vol. 22, pp. 2291–2294, 1981.
- [54] S. Torii, H. Tanaka, N. Saitoh, T. Siroi, M. Sasaoka, and J. Nokami, *Tetrahedron Lett.*, vol. 22, pp. 3193–3196, 1981.
- [55] K. Uneyama, N. Hasegawa, H. Kawafuchi, and S. Torii, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 56, pp. 1214–1218, 1983.
- [56] T. Hori and K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, vol. 44, pp. 4208–4210, 1979.
- [57] B. Chabaud and K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, vol. 44, pp. 4204–4208, 1979.
- [58] M. Yamanaka, M. Arisawa, A. Nishida, and M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.*, vol. 43, pp. 2403–2406, 2002.
- [59] R. C. Samanta and H. Yamamoto, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 21, pp. 11976–11979, 2015.
- [60] M. Labrouillère, C. Le Roux, H. Gaspard-Iloughmane, and J. Dubac, *Synlett*, vol. 1994, pp. 723–724, 1994.
- [61] F. J. Moreno-Dorado, F. M. Guerra, F. L. Manzano, F. J. Aladro, Z. D. Jorge, and G. M. Massanet, *Tetrahedron Lett.*, vol. 44, pp. 6691–6693, 2003.
- [62] D. S. Pisoni, D. Gamba, C. V. Fonseca, J. S. Da Costa, C. L. Petzhold, E. R. De Oliveira, and M. A. Ceschi, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 17, pp. 321–327, 2006.
- [63] B. Boualy, L. El Firdoussi, M. A. Ali, and A. Karim, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 22, pp. 1259–1262, 2011.
- [64] J. A. Tunge and S. R. Mellegaard, *Org. Lett.*, vol. 6, pp. 1205–1207, 2004.
- [65] B. Boualy, S. El Houssame, L. Sancineto, C. Santi, M. Ait Ali, H. Stoeckli-Evans, and

- L. El Firdoussi, *New J. Chem.*, vol. 40, pp. 3395–3399, 2016.
- [66] S. R. Mellegaard-Waetzig, C. Wang, and J. A. Tunge, *Tetrahedron*, vol. 62, pp. 7191–7198, 2006.
- [67] C. Walling and W. Thaler, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 83, pp. 3877–3884, 1961.
- [68] A. F. Barrero, J. F. Q. Del Moral, M. M. Herrador, M. Cortés, P. Arteaga, J. V. Catalán, E. M. Sánchez, and J. F. Arteaga, *J. Org. Chem.*, vol. 71, pp. 5811–5814, 2006.
- [69] M. E. Furrow and A. G. Myers, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 5436–5445, 2004.
- [70] K. Kamei, N. Maeda, and T. Tatsuoka, *Tetrahedron Lett.*, vol. 46, pp. 229–232, 2005.
- [71] M. Aliahmad and N. Nasiri Moghaddam, *Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 264–268, 2013.

Partie Expérimentale

I. Réactifs et solvants utilisés

Tous les réactifs et les solvants commerciaux utilisés durant ce travail sont obtenus de chez Sigma-Aldrich et ils sont utilisés sans aucune purification et conservés sans précaution particulière sauf indication contraire.

II. Conditions générales

1. Techniques d'analyses et caractérisation

Les techniques d'analyse et caractérisation réalisées au cours de ce travail sont les suivantes :

a. Diffraction des rayons X (DRX)

Les données de diffraction ont été recueillies à température ambiante sur un diffractomètre D2 PHASER (BRUKER-AXS), avec la géométrie Bragg-Brentano. Le rayonnement monochromatique X est produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde de la raie K_{α} ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Les diagrammes sont enregistrés à la vitesse $0.02^{\circ}/s$.

Le dépouillement de spectres de rayons X est effectué par les données rapportés dans la littérature et aussi au moyen du logiciel highscore qui consiste à comparer l'intensité de lumière diffractée par l'échantillon à analyser avec l'intensité diffractée de matériaux identiques de référence connue.

➤ Calcul de la taille des cristallites

L'équation de Scherrer a été utilisée pour calculer la taille des cristallites des nanoparticules et des nanocatalyseurs préparées (Equation de Scherrer).

Equation de Scherrer :

$$D = k * \lambda / \beta_{1/2} * \cos \theta$$

- D représente la taille des cristallites calculée à partir des paramètres DRX,
- k est une constante dépendante du système cristallin ($k=0,89$),
- $\beta_{1/2}$ représente la largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic 2θ étudié,
- $\cos(\theta)$ est calculé à partir de la position 2θ (en radian),
- λ est la longueur d'onde utilisée ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), convertie en nm.

b. Voltamétrie cyclique

Une étude de voltamétrie cyclique (CV) a été réalisée entre 1500 mV/-500 mV et 1200 mV/300 mV pour une électrode à pâte de carbone (CPE) modifiée par les matériaux à étudier dans un électrolyte H_2SO_4 0,5 M à une vitesse de balayage de 100 mV/s en utilisant un potentiostat PGZ 100 en présence d'une électrode auxiliaire en platine et d'une électrode de référence Ag/AgCl (KCl 3 M).

c. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette méthode d'analyse est considérée comme une technique complémentaire de la diffraction des rayons X. Le principe consiste en la connaissance de la position des bandes des groupements caractéristiques, par l'étude des vibrations du réseau.

Les spectres infrarouges entre 4000 et 400 cm^{-1} , ont été enregistrés sur des pastilles contenant le produit broyé dans une matrice de KBr (1% de masse du composé environ) à température ambiante, à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer (FTIR-2000).

d. Adsorption/désorption d'azote

Les caractéristiques de texture des échantillons préparés, telles que la surface spécifique de Brunauer-Emmett-Teller (BET), le diamètre moyen et le volume des pores, ont été déterminées par la technique d'adsorption-désorption de N_2 à l'aide de l'analyseur Micromeritics 3FLEX.

Avant toute analyse, les catalyseurs sont préalablement pesés et dégazés en flux d'azote pendant 12 h, à 120 °C. Ces températures sont choisies de telle sorte qu'elles n'infligent aucune modification texturale des solides à analyser.

e. Microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un appareil VEGA3 TESCAN couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie EDX et pilote par un micro-ordinateur.

f. Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations par microscopie électronique à transmission (MET) ont été effectuées à 100 kV (JEOL 1200 EXII). Les échantillons ont été préparés par enrobage des

matériaux hybrides dans une résine AGAR 100, suivi de techniques ultramicrotomes et de dépôt sur des grilles de cuivre. Les images obtenues sont analysées par le logiciel ImageJ.

g. Four de calcination

Pour la calcination des échantillons nous avons utilisé des fours du type Nabertherm permettant des cuissons discontinues à des températures pouvant atteindre 1300°C. Les fours ont une montée en température réglable et permettent des paliers de chauffe réglables, à une température intermédiaire et à la température maximale choisie. Ils sont équipés d'un thermocouple et d'un dispositif d'enregistrement des températures.

h. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse sont réalisées sur un appareil Shimadzu 2010, équipé par un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Colonne capillaire (25 m × 0,25 mm) : Rtx-5,
- Température d'injection : 250°C, Température de détection : 250°C,
- Température de four programmé de 70°C à 250°C avec une monte de 3°C/min pendant 30 min,
- Gaz vecteur : Hélium 10 KPa, débit de la colonne 6,3 ml/min ; vitesse linéaire 53,1 cm/s ; débit total 138 ml/min,
- Gaz d'alimentation du détecteur : Air/Hydrogène.

Tous les produits ont été confirmés soit en injectant le mélange réactionnel ou bien les produits purement séparés sur un single ISQ LT spectromètre de masse quadripolaire en mode EI positif en utilisant une gamme de balayage de masse de 50-400 Da.

i. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN sont réalisés sur des appareils BRUCKER 300 MHz.

Les déplacements chimiques sont donnés en ppm par rapport au TMS, et les constantes de couplages (J) sont données en Hz.

III. Synthèse des nanocatalyseurs Pd@NP

1. Préparation de la solution colloïdale de palladium

Une solution aqueuse de H_2PdCl_4 (2,0 mM) a été préparée par la dissolution du PdCl_2 (0,6 mmol) dans le HCl 0,2 M (6 ml) et de l'eau (294 ml). Par la suite, 200 ml de cette solution a été ajoutée à un mélange de 70 ml d'eau, 47 ml d'éthanol et 0,22 g du sodium carboxyméthylcellulose (CMCNa) puis porté à reflux pendant 3h sous air. L'évolution de la préparation des nanoparticules de palladium a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les nanoparticules de palladium mono-dispersées résultantes ont été utilisées pour la préparation du catalyseur Pd@NP.

2. Dépôt des nanoparticules de Pd(0) sur le phosphate naturel

Pour préparer les nanocatalyseurs Pd@NP à 1 %, 5 % et 10 %, la solution des nanoparticules de Pd(0) préparée (0,4 mmol, 200 ml) a été ajoutée à 0,6 ; 1,2 et 6 g de phosphate naturel (PN) mésoporeux, respectivement. Les nanocatalyseurs ont été synthétisés par voie d'imprégnation pendant 24h, suivie d'une calcination à 600 °C pendant 3h.

IV. Réduction catalytique des nitroarènes

La réduction catalytique a été réalisée avec 100 mg de nitroarène, un excès molaire de NaBH_4 et 40 mg de Pd@NP 10%. La réaction a été suivie par spectroscopie UV-visible. Les mêmes conditions ont été utilisées pour l'étude de la recyclabilité du catalyseur. La conversion et la sélectivité ont été déterminées par GC en utilisant le dodécane comme étalon interne.

V. Déshydroaromatisation catalytique sans solvant

La réaction a été réalisée en présence des nanocatalyseurs Pd@NP et de l'oléfine terpénique à reflux pendant 24h. La conversion et la sélectivité ont été déterminées par GC en utilisant le dodécane comme étalon interne. Les produits isolés ont été exposés aux analyses RMN et GC-MS.

VI. Chloration allylique par voie catalytique

1. Préparation des catalyseurs hétérogènes MCl_x/NP et nano- Fe_3O_4

Les catalyseurs supportés MCl_x/NP à 10% massique ($FeCl_3/NP$ et $AlCl_3/NP$) ont été synthétisés par imprégnation par voie humide des acides de Lewis $FeCl_3$ et $AlCl_3$ sur le phosphate naturel mésoporeux pendant 3h, suivie d'une calcination à 500 °C pendant 3h.

Le catalyseur massique à base de nanoparticules magnétique Fe_3O_4 a été préparé à partir d'une solution (150 ml), de 8 mM de $FeCl_2$ et 16 mM de $FeCl_3$, initialement barbotée par N_2 pendant 15 min à 50 °C. Par la suite, une solution de 12,5 ml de NH_4OH a été ajoutée au mélange précédent sous agitation vigoureuse. Après 30 min, le précipité sous forme de nano- Fe_3O_4 a été collecté par un aimant et rincé 5 fois par de l'eau distillée.

2. Chloration allylique des oléfines terpéniques

A une solution contenant le catalyseur (0,5 eq.) dans 10 mL de H_2O vigoureusement agité est ajoutée une solution de l'oléfine terpénique (1 mmol dans 10 mL de CH_2Cl_2). Une solution de $NaOCl$ diluée (4 eq.) a été ajoutée goutte à goutte au mélange vigoureusement agité pendant 5 min. Après 30 min, une solution aqueuse saturée de Na_2SO_3 est ajoutée à la réaction et le mélange est extrait par CH_2Cl_2 (3×10 ml). Le solvant est ensuite évaporé sous pression réduite. Les produits chlorés ont été séparés par chromatographie sur colonne sur du gel de silice en utilisant de l'hexane et de l'acétate d'éthyle comme des éluants. Les produits purement isolés ont été caractérisés par 1H , ^{13}C RMN, et GC-MS.

3. Analyses spectrales des dérivés terpéniques chlorés

Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

➤ Monochloré de la carvone **b**

1H NMR (300 MHz) δ 6.69 (m, 1H, =CH), 5.19 (s, 1H, =CH₂), 4.99 (s, 1H, =CH₂), 4.03 (s, 2H, -CH₂Cl), 2.9 (m, 1H, CH), 2.61 (m, 2H, CH₂), 2.4 (m, 2H, CH₂), 1.75 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (75 MHz) δ 198.8 (C=O), 146.5 (=C-), 144.1 (=CH-), 135.5 (=C-), 115.0 (=CH₂), 46.9 (CH₂Cl), 43.0 (CH₂), 37.8 (CH), 31.3 (CH₂), 15.6 (CH₃). MS (EI): m/z =184.0176 [M]⁺.

➤ Dichloré de la carvone **c**

1H NMR (300 MHz) δ 7.21 (m, 1H, =CH), 3.45 (m, 2H, -CH₂Cl), 2.5 (m, 2H, CH₂), 2.3 (m, 1H, CH), 2.15 (m, 2H, CH₂), 1.71 (s, 3H, -CH₃), 1.19 (s, 3H, -CH₃). ^{13}C NMR (75

MHz) δ 198.0 (C=O), 144.15 (=CH-), 135.30 (=C-), 72.69 (-C-Cl), 52.60 (CH₂Cl), 41.64 (CH), 39.36 (CH₂), 26.28 (CH₂), 21.80 (CH₃), 15.62 (CH₃). MS (EI): m/z = 220.0758 [M]⁺.

➤ Vinyl allyl dichloré de la carvone e

¹H NMR (300 MHz) δ 6.74 (m, 1H, =CH), 6.12 (s, 1H, =CHCl), 4.20 (s, 2H, -CH₂Cl), 3.00 (m, 1H, CH), 2.60 (m, 2H, CH₂), 2.49 (m, 2H, CH₂), 1.70 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz) δ 197.97 (C=O), 143.69 (=CH-), 139.70 (=C-), 135.77 (=C-), 119.91 (=CHCl), 42.40 (-CH₂Cl), 42.0 (CH₂), 39.56 (CH), 31.15 (CH₂), 15.62 (CH₃). MS (EI): m/z = 218 [M]⁺.

➤ Monochloré de l'époxyimonène

¹H NMR (300 MHz) δ 4.96 (s, 1H, =CH₂), 4.95 (s, 1H, =CH₂), 4.02 (s, 2H, -CH₂Cl), 2.99 (m, 1H, -O-CH-), 2.36 (m, 1H, CH), 1.35-1.93 (m, 6H), 1.30 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz) δ 148.76 (=C-), 113.65 (=CH₂), 58.97 (O-CH), 57.12 (O-C), 47.37 (CH₂Cl), 32.42 (CH), 30.70 (CH₂), 28.46 (CH₂), 24.66 (CH₂), 22.96 (CH₃). MS (EI): m/z = 185.0668 [M]⁺.

➤ Dichloré de l'époxyimonène

¹H NMR (300 MHz) δ 3.55 (s, 2H, -CH₂Cl), 3.02 (m, 1H, -O-CH-), 2.05 (m, 1H, CH), 2.01-1.50 (m, 6H), 1.33 (s, 3H, -CH₃), 1.13 (s, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz) δ 73.37 (-C-Cl), 58.78 (O-CH), 57.66 (O-C), 53.23 (CH₂Cl), 39.78 (CH), 30.58 (CH₂), 24.89 (CH₂), 22.85 (CH₃), 22.96 (CH₃), 20.45 (CH₂). MS (EI): m/z = 220.9909 [M]⁺.

➤ Monochloré de la pulégone

¹H NMR (300 MHz) δ 5.20 (s, 1H, =CH₂), 5.14 (s, 1H, =CH₂), 2.35-2.80 (m, 2H, CH₂), 2.30 (m, 2H, CH₂), 1.96 (m, 1H, CH), 1.90 (m, 3H, -CH₃), 1.84 (m, 2H, CH₂), 1.06 (d, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz) δ 203.76 (C=O), 143.44 (=C-), 115.25 (=CH₂), 76.09 (-C-Cl), 45.54 (CH₂), 37.97 (CH₂), 34.39 (CH), 29.64 (CH₂), 21.48 (CH₃), 20.58 (CH₃). MS (EI): m/z = 186.1188 [M]⁺.

➤ Dichloré de la pulégone

¹H NMR (300 MHz) δ 2.38-2.86 (m, 2H, CH₂), 2.15 (m, 1H, CH), 1.79-2.38 (m, 2H, CH₂), 1.79 (m, 2H, CH₂), 1.44 (s, 3H, -CH₃), 1.35 (s, 3H, -CH₃), 1.05 (d, 3H, -CH₃). ¹³C NMR (75 MHz) δ 208.21 (C=O), 75.13 (-C-Cl), 74.96 (-C-Cl), 46.63 (CH₂), 35.22 (CH₂), 29.49 (CH₂), 25.52 (CH), 21.99 (2CH₃), 18.15 (CH₃). MS (EI): m/z = 222.9984 [M]⁺.

➤ Monochloré du perillyl aldehyde

¹H NMR (300 MHz) δ 9.43 (s, 1H, HC=O), 6.83 (m, 1H, =CH), 5.23 (s, 1H, =CH₂), 5.02 (s, 1H, =CH₂), 4.09 (s, 2H, -CH₂Cl), 2.02-2.53 (m, 2H, CH₂), 2.25 (m, 1H, CH), 1.42-1.72 (m, 2H, CH₂), 0.87-1.24 (m, 2H, -CH₂). ¹³C NMR (75 MHz) δ 193.74 (HC=O), 149.82 (=CH-), 148.25 (=C-), 141.15 (=C-), 114.20 (=CH₂), 47.56 (CH₂Cl), 36.21 (CH), 32.13 (CH₂), 26.51 (CH₂), 21.46 (CH₂). MS (EI): m/z = 184.0441 [M]⁺.

➤ Vinyl allyl dichloré du perillyl aldehyde

^1H NMR (300 MHz) δ 9.45 (s, 1H, HC=O), 6.82 (m, 1H, =CH), 6.12 (m, 1H, =CHCl), 4.29 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.58-2.59 (m, 2H, CH_2), 1.99 (m, 1H, CH), 1.26 (m, 2H, $-\text{CH}_2$), 0.87-2.30 (m, 2H, CH_2). ^{13}C NMR (75 MHz) δ 193.51 (HC=O), 148.79 (=CH-), 141.26 (=C-), 141.10 (=C-), 119.00 (=CHCl), 40.11 (CH_2Cl), 37.86 (CH), 31.81 (CH_2), 26.28 (CH_2), 21.40 (CH_2). MS (EI): m/z = 218.0015 $[\text{M}]^+$.

➤ Dichloré de la limonakétone

^1H NMR (300 MHz) δ 4.04 (m, 1H, $-\text{CHCl}$), 2.82 (m, 1H, CH), 1.89-2.35 (m, 2H, CH_2), 2.17 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.76-1.95 (m, 2H, CH_2), 1.56-1.76 (m, 2H, CH_2), 1.35 (s, 3H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz) δ 211.13 (C=O), 71.46 ($-\text{CCl}$), 64.75 ($-\text{CHCl}$), 44.64 (CH), 32.62 (CH_2), 31.80 (CH_2), 28.14 (CH_3), 27.32 (CH_3), 23.28 (CH_2). MS (EI): m/z = 206.9165 $[\text{M}]^+$.

➤ Monochloré de la nootkatone

^1H NMR (300 MHz) δ 5.66 (m, 1H, =CH), 5.09 (s, 1H, = CH_2), 4.90 (s, 1H, = CH_2), 4.01 (s, 2H, $-\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.47 (m, 2H, CH_2), 2.29 (m, 1H, CH), 2.15 (m, 2H, CH_2), 1.91 (m, 2H, CH_2), 1.27 (m, 1H, CH), 1.04-1.97 (m, 2H, CH_2), 1.04 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.87 (d, 3H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz) δ 199.08 (C=O), 169.58 (=C-), 148.67 (=C-), 124.74 (=CH-), 113.80 (=CH $_2$), 47.70 (CH_2Cl), 44.17 (CH_2), 41.95 (CH_2), 40.30 (CH), 39.35 ($-\text{C}-$), 35.72 (CH), 32.85 (CH_2), 31.91 (CH_2), 16.67 (CH_3), 14.87 (CH_3). MS (EI): m/z = 252.0591 $[\text{M}]^+$.

➤ Dichloré de la nootkatone

^1H NMR (300 MHz) δ 5.76 (m, 1H, =CH), 3.57 (m, 1H, CH_2Cl), 3.64 (m, 1H, CH_2Cl), 2.40 (m, 1H, CH), 2.23-2.50 (m, 2H, CH_2), 2.06 (m, 2H, CH_2), 1.99-2.29 (m, 2H, CH_2), 1.87-2.12 (m, 2H, CH_2), 1.25 (m, 1H, CH), 1.19 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.10 (m, 3H, $-\text{CH}_3$), 0.98 (m, 3H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (75 MHz) δ 199.50 (C=O), 170.08 (=C-), 124.62 (=CH-), 73.33 ($-\text{CCl}$), 53.47 (CH_2Cl), 42.04 (CH_2), 40.53 (CH), 39.96 (CH), 39.68 (CH), 32.72 (CH_2), 27.70 (CH_2), 26.67 (CH_2), 21.22 (CH_3), 16.75 (CH_3), 14.96 (CH_3). MS (EI): m/z = 288.0343 $[\text{M}]^+$.

Conclusion générale

Les nanocatalyseurs supportés ont fait l'objet de plusieurs études dans le domaine de la catalyse hétérogène, et les recherches sur le sujet sont de plus en plus nombreuses dus à leur potentiel élevé. Ce potentiel est dû à leur versatilité, leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie.

Au cours du présent travail, différents nanocatalyseurs supportés à base de phosphate naturel mésoporeux sont préparés par la méthode d'imprégnation à humidité naissante « incipient wetness impregnation » en vue d'application dans des procédés catalytique permettant la valorisation des oléfines terpéniques.

Dans la première partie de ce travail nous avons préparé des nanoparticules de palladium stabilisées par CMCNa sans faire appel à un agent de réduction. Par la suite, la solution colloïdale de Pd est utilisée pour la préparation des catalyseurs Pd@NP 1 ; 5 et 10% par imprégnation à humidité naissante. La caractérisation des catalyseurs a été étudiée par différentes méthodes d'analyse à savoir IR, DRX, CV, BET, MEB-EDX, MET et FX afin de déterminer la structure, la taille des nanoparticules et la porosité des catalyseurs ainsi que leurs morphologies et leurs compositions.

Les résultats des diverses caractérisations des catalyseurs Pd@NP confirment le bon choix de l'imprégnation par humidité naissante des nanoparticules de palladium comme méthode simple et avantageuse. La bonne préparation est traduite par la bonne distribution et dispersion de Pd dans la matrice du phosphate naturel par rapport aux travaux décrits dans la littérature.

La deuxième partie de ce travail a été consacré à l'étude de la capacité de transfert d'hydrogène du nanocatalyseur Pd@NP 10% dans la réduction des nitroarènes en utilisant le NaBH₄ comme une source d'hydrogène. Le 4-nitrophénol a été choisi comme substrat modèle pour l'étude de l'optimisation de la réduction catalytique. Sous les conditions opératoires optimisées, la réduction catalytique de divers nitroarènes a été réalisée. Les analyses physico-chimiques étudiées, indiquent que le nanocatalyseur préparé présente une activité remarquable avec de bonne réutilisabilité et stabilité pour la réduction des nitroarènes en milieu aqueux et à température ambiante.

D'autre part, la performance des nanocatalyseurs préparés Pd@NP (1 ; 5 et 10%) a été testée dans la réaction de déshydroaromatisation des himachalènes (huile de *Cedrus atlantica*) en l'absence d'ajout de solvant. La déshydroaromatisation a été étendue à différentes oléfines terpéniques naturelles. Les nanocatalyseurs Pd@NP préparés par imprégnation à humidité naissante, ont montré une sélectivité marquée, une bonne réutilisabilité et une grande stabilité vis-à-vis de la réaction de déshydroaromatisation des oléfines terpéniques.

Dans la troisième partie du travail, une méthode efficace pour la chloration allylique catalytique des terpènes naturels par les catalyseurs d'acides de Lewis peu coûteux et facilement disponibles, combinés au NaOCl, a été étudiée. La réaction a été réalisée avec un degré élevé d'efficacité et de sélectivité. Toutes les oléfines terpéniques proposées présentent une activité remarquable sous des conditions douces et conduisent aux dérivés mono- ou dichloré correspondants avec de bons rendements. Divers paramètres expérimentaux ont été étudiés pour une meilleure optimisation de la réaction. Ainsi, divers catalyseurs d'acide de Lewis, supportés et non-supportés et différents précurseurs du fer ont été étudiés.

Par la suite, un nouveau système catalytique hétérogène, nano-ferrite Fe₃O₄ a été développé et appliqué à la réaction de la chloration allylique. Cette chloration constitue une fonctionnalisation allylique durable, respectueuse de l'environnement fournit une voie d'accès à de nouveaux produits terpéniques fonctionnalisés à haute valeur ajoutée.

Perspectives

En perspective, nous continuerons notre objectif principal dicté par la valorisation des ressources naturelles de notre pays via le développement de procédés catalytiques écologiques. L'étude de ces procédés sera toujours gouvernée par les principes de chimie vertes et d'économie circulaire pour un développement durable efficace et respectueux de l'environnement.

La valorisation du phosphate naturel comme richesse naturelle du pays se basera sur :

- L'étude de la nouvelle méthode développée pour la biosynthèse de nanoparticules monométalliques et bimétalliques sans faire appel à un agent de réduction.
- La déposition de ces nanoparticules sur le phosphate naturel pour préparer des nanocatalyseurs $M@NP$ et $M_1-M_2@NP$.
- L'étude des applications catalytiques vertes et écologiques telles que la production d'hydrogène, la réduction de CO_2 et la réaction d'évolution d' O_2 .
- L'étude de l'activité de ces nanocatalyseurs dans d'autres procédés tels que électrocatalytique et photocatalytique.
- La valorisation des oléfines terpéniques en vue de préparation de produits naturels à haute valeur ajoutée.

D'autre part, notre intérêt d'hétérogénéisation de la chloration allylique des oléfines naturel nous mène à planifier :

- Des études expérimentaux et théoriques de nouveaux systèmes catalytiques pour une bonne compréhension du mécanisme de la réaction en présence des catalyseurs à base d'acide de Lewis.
- La valorisation de nouveaux dérivés terpéniques chlorés par leur applicabilité dans la synthèse organique et l'industrie de chimie fine.
- L'extension du procédé catalytique hétérogène vers la fonctionnalisation allylique des oléfines simples et terpéniques.