

Faculté des sciences

Préparation de catalyseurs bimétalliques de Fe/Ru et/ou Ni supportés sur GNPs pour la conversion du glucose en sorbitol

Auteur : Jordan Crutzen

Encadrante : Nadzeya Kryvutsa

Promotrice : Prof. Sophie Hermans

Lecteurs : Prof. Michel Devillers, Prof. Tom Leyssens, PhD. Vincent Dubois

Année académique 2020-2021

Préparation de catalyseurs bimétalliques de Fe/Ru et/ou Ni supportés sur GNPs pour la conversion du glucose en sorbitol

Par Jordan Crutzen sous la supervision de Nadzeya Kryvutsa et de Pr. Sophie Hermans

Abstract

The ecological crisis we are facing today requires us to change the way of producing chemicals. It is in that spirit that new processes are being developed, using biomass instead of fossil fuels. One of the promising bio-sourced platform molecule is sorbitol, due to its large range of applications and derivatives, therefore a lot of interest is shown in this molecule. Sorbitol can be obtained from lignocellulosic waste and more precisely from cellulose by hydrolysis into glucose units and further hydrogenation. While ruthenium catalysts and Raney nickel catalysts are used in the industry for glucose hydrogenation, a lot of research is still focused on optimizing this reaction and the choice of catalyst by varying the metals and the support.

During this Master thesis, new catalysts supported on graphene nanoplatelets were prepared. To this end, a ligand bearing a pyrene entity was first synthesized and reacted with Ni, Ru and Fe compounds to obtain metallic precursors. The catalysts supported on graphene nanoplatelets were prepared via π - π interactions of the pyrene-bearing precursors with the support. The produced ruthenium, nickel and/or iron bimetallic catalysts were characterized by XPS, ICP and TEM and tested in the selective hydrogenation of glucose into sorbitol under a pressure of 30 bars in hydrogen and a temperature of 160°C. The use of π - π interactions to produce the catalysts induced a good dispersion of the ruthenium and iron particles on the carbonaceous support. By opposition, for nickel, the dispersion was compromised since the used starting compound was not the same as for the two other metals. While the catalytic tests carried out with the ruthenium catalysts showed good results in terms of conversion, the temperature of 160°C induced secondary reactions, affecting the selectivity. Tests at a lower temperature should thus be envisaged in the future to study more precisely the impact of each metal and bimetallic effects on the catalyzed reaction.

Résumé

La crise écologique à laquelle nous faisons face aujourd'hui requiert un changement dans notre façon de produire des produits chimiques. C'est dans cet esprit que de nouveaux procédés sont développés, utilisant la biomasse au lieu des combustibles fossiles. Une molécule plateforme bio-sourcée prometteuse est le sorbitol, grâce à ses nombreuses applications et ses nombreux dérivés, ainsi, beaucoup d'intérêt a été porté à cette molécule. Le sorbitol peut être obtenu à partir de déchets lignocellulosiques et, plus précisément, de la cellulose par hydrolyse en unités glucose suivie par l'hydrogénation. Alors que les catalyseurs de ruthénium et le nickel de Raney sont utilisés dans l'industrie pour l'hydrogénation du glucose, beaucoup de recherches se concentrent sur l'optimisation de cette réaction et du catalyseur en changeant les métaux et le support.

Durant ce mémoire, des nouveaux catalyseurs supportés sur nanoplaquettes de graphène ont été préparés. Pour ce faire, un ligand portant une entité pyrène a premièrement été synthétisé et a réagit avec des composés de Fe, de Ni et de Ru afin d'obtenir les précurseurs métalliques. Les catalyseurs supportés sur nanoplaquettes de graphène ont été préparés via des interactions π - π entre le précurseur contenant du pyrène et le support. Les catalyseurs bimétalliques de ruthénium, de nickel et/ou de fer ont été caractérisés par XPS, ICP et TEM et testés dans l'hydrogénation sélective du glucose en sorbitol sous une pression de 30 bars en hydrogène et à une température de 160°C. L'utilisation des interactions π - π pour produire ces catalyseurs ont induit une bonne dispersion des particules de ruthénium et du fer sur le support carboné. Au contraire, pour le nickel, la dispersion a été compromise puisque le ligand n'était pas le même que pour les deux autres métaux. Alors que les tests catalytiques réalisés avec les catalyseurs de ruthénium montrent des bons résultats en termes de conversion, la température de 160°C a induit des réactions secondaires qui ont affecté la sélectivité. Des tests à plus basse température devraient donc être envisagés dans le futur afin d'étudier plus précisément l'impact de chaque métal et des effets bimétalliques sur la réaction catalysée.

Remerciements

Je tiens premièrement à remercier infiniment mon encadrante, Nadzeya Kryvutsa, pour son aide précieuse et son soutien tout au long du mémoire, ainsi que pour ses précieux conseils.

Je remercie également sincèrement Pr. Sophie Hermans pour son soutien durant l'année écoulée et pour m'avoir donné l'occasion de travailler sur ce projet passionnant.

Merci également à tous les membres du laboratoire pour leur accueil et leur aide.

Enfin, merci à Samuel Carlier pour les analyses XPS réalisées et ses conseils, François Devred et Tommy Haynes pour la caractérisation des mes catalyseurs par DRX et pour leurs explications et à Laurent Collard pour ses conseils sur les analyses HPLC.

Abréviations

APR: Aqueous Phase Reforming

BC: Before Christ

CCM: Chromatographie sur couche mince

COD : Crystallography Open Database

DRX: Diffraction des rayons X

GNPs: Graphene nanoplatelets (Nanoplaquettes de graphène)

HPLC: High Performance Liquid Chromatography (Chromatographie en phase liquide à haute performance)

HRMS-ESI: High Resolution Mass Spectrometry - Electrospray Ionization (Spectrométrie de masse haute résolution – Ionisation par électronébuliseur)

ICP: Inductively Coupled Plasma (Plasma à couplage inductif)

IR: Infrared (Infrarouge)

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

ppm: partie par million

PTFE: Polytétrafluoroéthylène

RMN: Résonance magnétique nucléaire

TEM: Transmission Electron Microscopy (Microscopie électronique en transmission)

XPS: X-ray photoelectron spectrometry (spectrométrie photoélectronique X)

Table des matières

I. Introduction.....	1
I.1. Contexte général	1
I.2. La chimie verte	1
I.3 Le sorbitol, une molécule biosourcée	7
I.4 Production du sorbitol.....	14
I.5 Support du catalyseur	21
I.6 Objectifs et méthodologie.....	24
II. Partie expérimentale	26
II.1 Réactifs	26
II.2 Synthèse du ligand	27
II.3 Synthèse des précurseurs métalliques.....	30
II.4 Synthèse des catalyseurs.....	32
II.5 Tests catalytiques	33
II.6 Caractérisations.....	34
III. Résultats	38
III.1 Synthèse du ligand	38
III.2 Synthèse des précurseurs	43
III.3 Préparation des catalyseurs, tests catalytiques et caractérisations	52
IV. Discussion générale.....	68
V. Conclusions et perspectives.....	70
VI. Annexes.....	72
VII. Bibliographie	75

I. Introduction

I.1. Contexte général

De nos jours, les problèmes écologiques provenant de l'utilisation de pétrole comme précurseur de nombreuses molécules et de nombreux matériaux sont au centre des préoccupations¹. En plus de cet aspect écologique, les problèmes économiques provenant de la nécessité d'une matière première dont les réserves diminuent rapidement sont également à prendre en compte.

C'est dans cet esprit que le développement de procédés industriels durables et écologiques voit le jour suivant les différents principes de la chimie verte.

I.2. La chimie verte

I.2.1 Principes

La chimie verte a été définie dans le début des années 1990 comme la conception de produits chimiques et de procédés pour réduire ou éliminer l'utilisation et la production de substances nocives pour l'humain ou l'environnement. En d'autres termes, c'est un moyen de pensée qui aide le chimiste ou l'ingénieur au développement de réactions et procédés industriels sûrs et durables qui répondent aux problèmes écologiques actuels et futurs. Les douze principes de la chimie verte ont été introduits en 1998²:

- 1/ C'est mieux de prévenir la production de déchets que de les traiter ou nettoyer après leur production.
- 2/ Les procédés de synthèse doivent être développés de manière à maximiser l'incorporation de tous les matériaux utilisés dans le procédé final.
- 3/ Quand c'est possible, les procédés de synthèse devraient utiliser et générer des substances ne présentant que peu ou pas de toxicité pour l'humain ou l'environnement.
- 4/ Les produits chimiques devraient être développés de manière à préserver l'efficacité et la fonction tout en réduisant la toxicité.
- 5/ L'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation, etc.) devraient être rendues non nécessaires quand c'est possible ou inoffensifs si nécessaires.

6/ Les impacts environnementaux et économiques des besoins énergétiques devraient être reconnu et ceux-ci devraient être minimisés.

7/ Les matières premières devraient être renouvelable plutôt qu'épuisables quand c'est techniquement et économiquement faisable.

8/ Les dérivatisations non nécessaires devraient être évitées quand c'est possible.

9/ Les réactifs catalytiques doivent être les plus sélectifs possibles et sont supérieurs aux agents stœchiométriques.

10/ Les produits chimiques devraient être développés pour qu'ils ne persistent pas dans l'environnement et se dégradent en des produits non nocifs après leur utilisation.

11/ Des méthodes analytiques doivent être développées afin de permettre un suivi en temps réel durant le procédé et le contrôle des substances nocives.

12/ Les substances et la forme sous laquelle elles sont utilisées dans le procédé chimique doivent être choisies afin de minimiser les risques d'accidents.

Ces principes peuvent être résumés par l'acronyme « P.R.O.D.U.C.T.I.V.E.L.Y. » qui reprend chaque principe.³

La chimie verte est donc à prendre en compte dans tous les domaines de la chimie industrielle, que ce soit dans la pharmacologie, dans l'agro-alimentaire, dans la biochimie par exemple, et son importance est incontestable au vu des différents problèmes écologiques qui sont centraux dans la société actuelle. Ainsi, de nombreuses recherches ont été menées et sont menées pour produire des procédés en accord avec ces principes.

Un des points importants où la chimie verte est à prendre en compte est l'utilisation de solvants plus écologiques, moins toxiques et moins dangereux dans un cadre industriel. C'est dans cette optique qu'a été étudié le remplacement des solvants classiquement utilisés par des solvants eutectiques profonds qui sont des mélanges de composés dans des proportions précises afin d'atteindre la composition eutectique. Les composés constituant ces solvants sont souvent solides à températures ambiantes mais la combinaison des deux est liquide à température ambiante. Ces solvants présentent notamment une plus basse volatilité, ne sont ni inflammables ni toxiques et sont plus écologiques.⁴

On peut également citer la méthode de production de graphène plus verte proposée en 2010⁵. Dans cette méthode de production, le graphène est produit à partir d'oxyde de graphite exfolié qui est ensuite réduit grâce à des sucres (glucose, fructose et sucrose), ceci permet donc d'obtenir une méthode de production où les agents de réduction et ses produits après oxydation ne sont pas problématiques pour l'environnement tout en obtenant un graphène de haute qualité. De plus, les produits de l'oxydation des sucres peuvent également servir à stabiliser le graphène produit.

On peut également citer comme exemple le développement d'une méthode de production du graphite sans métaux de transition à partir du CO₂ développée en 2021⁶, celle-ci permet une production du graphite à partir de CO₂ avec du LiAlH₄. L'utilisation du CO₂ comme source de carbone et non pas d'autres composés carbonés, provenant, par exemple, de la biomasse, permet notamment d'éviter l'étape de carbonisation qui émet beaucoup de CO₂ et d'autres gaz qui sont responsables du réchauffement climatique et de la pollution actuelle. De nombreux autres exemples de développements de processus alternatifs de production plus verts sont présents dans la littérature et ce projet de mémoire s'inscrit également dans cette démarche.

En effet, ultimement, ce projet cherche à optimiser les catalyseurs de la réaction de production du sorbitol à partir de biomasse. Dans ce travail, plusieurs principes de la chimie verte sont mis en avant. En effet, en cherchant à réduire l'utilisation de métaux rares dans les catalyseurs et en augmentant les rendements en sorbitol, celui-ci pourrait être utilisé pour synthétiser des molécules normalement petro-sourcées et les rendre ainsi bio-sourcées. On peut notamment citer l'éthylène glycol qui pourrait être produit à partir de sorbitol mais qui est actuellement petro-sourcé que nous aborderons plus tard. Ainsi, un des principes qui semble le plus important dans ce projet est le développement de l'utilisation de ressources renouvelables (ici, la biomasse) pour remplacer l'utilisation de ressources épuisables (ici, le pétrole).

1.2.2 Pétroraffinage : définition

Le pétroraffinage est défini comme la conversion du pétrole non raffiné extrait du sous-sol, en produits utiles.⁷ Cela comprend donc tous les procédés industriels de transformation du

pétrole en produits divers tels que l'essence, le diesel, l'asphalte ainsi que de nombreux produits pétrochimiques intervenant dans de nombreux secteurs différents.⁸

En effet, on peut retrouver des produits pétrochimiques dans l'industrie pharmaceutique⁹, dans l'industrie agroalimentaire¹⁰, dans les cosmétiques, dans les plastiques et dans bien d'autres domaines.¹¹

Le marché du pétrole est un marché énorme et il continue de grandir d'année en année¹². Cependant, les problématiques qu'apportent le pétrole au niveau environnemental ainsi qu'au niveau de la limite des stocks poussent l'industrie à se tourner vers des procédés différents, se tournant plutôt vers la biomasse comme source primaire. En effet, puisque le pétrole nécessite des dizaines de millions d'années pour se former, sa combustion induit une baisse des réserves, ce qui peut potentiellement mener à une pénurie d'ici une cinquantaine d'années.¹³ Il est donc indispensable de trouver des alternatives.

1.2.3 Bioraffinage : définition

Le bioraffinage comprend tous les procédés industriels de production d'énergie, de produits chimiques ou de carburants où la biomasse est utilisée comme matière première. Les bioraffineries ont pour but de créer une industrie plus durable, plus propre, plus écologique.

La biomasse, contrairement au pétrole, a un cycle carbone fermé, ceci étant dû au fait que les plantes absorbent le CO₂ rejeté, et le carbone absorbé, via le processus de photosynthèse, retourne sous forme de biomasse qui peut ensuite à nouveau être utilisée. Ce processus étant beaucoup plus rapide que la formation de pétrole, les réserves de biomasse sont plus aisément renouvelables et donc beaucoup plus stables dans le temps.¹⁴

Une des problématiques importantes que la bioraffinerie essaye de régler est celle des carburants. En effet, le développement des biofuels, défini comme un carburant provenant de la biomasse et n'utilisant donc pas de ressources fossiles, a connu de grandes avancées ces dernières années. La consommation en biofuels, surtout du bioéthanol et du biodiesel, ces dernières années, a augmenté, notamment en Europe.¹⁵

Plusieurs générations de biofuels ont vu le jour¹⁶ :

- les biofuels de première génération qui proviennent de cultures vivrières ou d'huiles végétales, notamment la canne à sucre ou le maïs ;

- les biofuels de seconde génération qui proviennent de matières premières non-alimentaires, notamment la lignocellulose ;

- les biofuels de troisième génération qui proviennent de micro-algues ;

- les biofuels de quatrième génération qui proviennent de l'utilisation d'énergie électrique ou solaire afin de produire du biofuel comme le butanol, le biodiesel ou l'hydrogène.

De nombreux produits chimiques sont pétrosourcés et de nombreuses études sur le remplacement de ces produits par des alternatives biosourcées sont aussi réalisées. Par exemple, le polyéthylène (le plus simple des plastiques), normalement produit à partir d'éthylène provenant de la distillation fractionnée du pétrole, a été produit à partir de glucose. En effet, le glucose peut être transformé en bio-éthanol¹⁷, qui peut à son tour être déshydraté en éthylène¹⁸. L'éthylène ainsi formé peut être polymérisé en polyéthylène comme pour l'éthylène pétrosourcé.

1.2.4 Le cas de l'éthylène glycol

Un des cas où l'utilisation de la biomasse pourrait remplacer l'utilisation du pétrole est le cas de l'éthylène glycol. L'éthylène glycol est un marché en expansion depuis de nombreuses années et les projections prévoient une hausse de ce marché dans les années prochaines¹⁹. Cela signifie donc que l'intérêt d'une production d'éthylène glycol plus verte et provenant d'une source non épuisable est donc indispensable à l'expansion de ce marché.

Actuellement, l'éthylène glycol est produit à partir d'éthylène qui provient de gaz naturel ou de la distillation fractionnée du pétrole. Après l'obtention de l'éthylène, celui-ci réagit avec le dioxygène à des températures de 200°C à 300°C sur un catalyseur d'argent pour donner l'oxyde d'éthylène²⁰. Celui-ci est ensuite hydrolysé sous haute pression et sous haute température afin d'obtenir l'éthylène glycol²¹. (Figure 1)

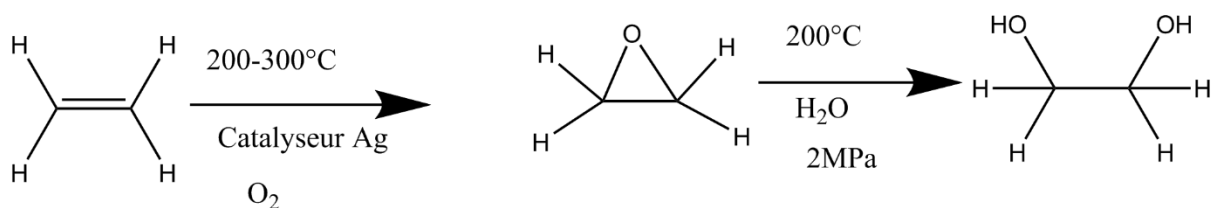


Figure 1: Production pétrosourcée de l'éthylène glycol

Comme on peut l'observer, ce procédé est assez demandant énergétiquement parlant et en termes de ressources. En effet, au niveau des réactifs utilisés, l'utilisation de pétrole et l'utilisation d'un catalyseur d'argent qui est un métal rare pose problème. Pour répondre à ces problèmes, le développement d'une méthode moins couteuse en énergie, bio-sourcée et n'utilisant pas ou peu de métaux rares semble indispensable. L'utilisation de biomasse lignocellulosique est donc envisagée.

En effet, après prétraitement de la lignocellulose, la cellulose peut être hydrolysée en glucose et ensuite être hydrogénée en sorbitol, comme développé plus tard dans la partie abordant les catalyseurs. Ceci peut se faire à des températures plus basses que les procédés pétrochimiques et avec un catalyseur à base de nickel qui est un métal assez commun. Après la production du sorbitol, celui-ci peut donc subir une hydrogénolyse pour donner l'éthylène glycol (Figure 2).

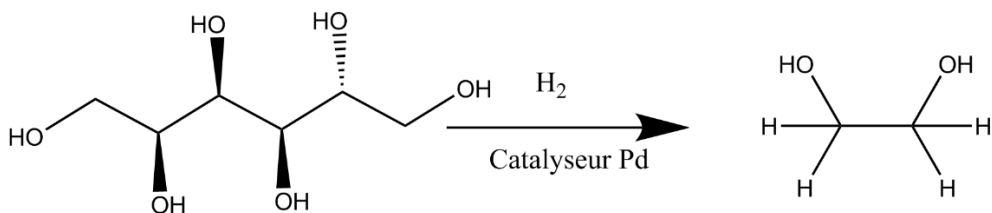


Figure 2: Production biosourcée de l'éthylène glycol à partir de sorbitol²²

De nombreuses études cherchent à optimiser l'hydrogénolyse du sorbitol en glycols afin de rendre cette étape économique et écologiquement attractive.^{22 23} Cependant, dans les différents cas, les conditions sont assez couteuses en énergie et les réactifs utilisés ne sont pas toujours mieux que ceux utilisés en pétrochimie.

Le remplacement de raffineries par des bioraffineries n'est donc pas simple dans de nombreux cas et une diminution drastique du pétrole utilisé n'est pas encore à l'ordre du jour, des recherches sont encore nécessaires pour y remédier.

Une des formes de bioraffineries déjà bien en place actuellement est celle permettant la production du sorbitol à partir de lignocellulose.

1.3 Le sorbitol, une molécule biosourcée

1.3.1 Le sorbitol

Le sorbitol, de son nom IUPAC (2S,3R,4R,5R)-hexane-1,2,3,4,5,6-hexol est un polyol de formule $C_6H_{14}O_6$ (Figure 3). À température ambiante, il est sous la forme d'un solide cristallin blanc soluble dans l'eau. Il entre en fusion aux alentours de 90°C.

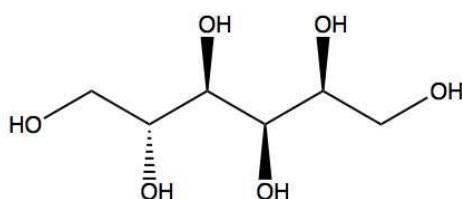


Figure 3: Représentation du Sorbitol

Naturellement, il est un des produits principaux de la photosynthèse et est produit par hydrogénation du glucose-6-phosphate catalysée par l'enzyme sorbitol-6-phosphate déshydrogénase suivi d'une hydrolyse catalysée par l'enzyme sorbitol-6-pyrophosphatase. Dans les plantes, le sorbitol a un rôle de transport et de stockage de sucres ou d'énergie, il a donc un rôle similaire au saccharose.²⁴

C'est une molécule très importante dans de nombreux domaines. On peut, en effet, constater l'importance de cette molécule en observant l'évolution du marché du sorbitol Et les projections futures (Figure 4). Ce marché a été évalué à 1,47 milliards de dollars en 2020 et, selon des analyses du marché, une forte hausse est attendue dans les prochaines années.²⁵

U.S. sorbitol market size, by application, 2017 - 2028 (USD Million)

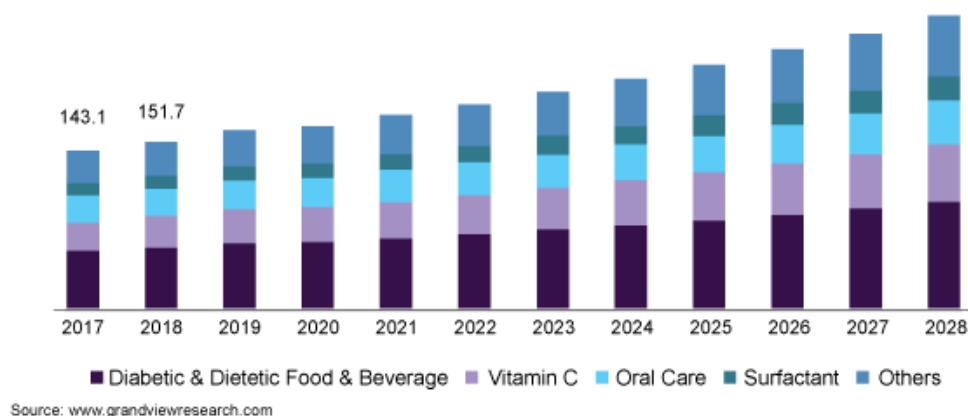


Figure 4: Taille du marché du sorbitol aux USA en millions de dollars et parts de marché que représentent les différentes applications²⁶

Premièrement, une des applications principales du sorbitol est son utilisation dans l'agroalimentaire en tant qu'édulcorant dans les produits alimentaires pour diabétiques et diététiques. En effet, celui-ci n'est pas insulino-dépendant et n'augmente donc pas la glycémie tout en apportant la même quantité d'énergie que le glucose, il a également un pouvoir sucrant deux fois moindre que celui du saccharose. Etant insulino-dépendant, l'insuline n'est pas nécessaire au transfert de ce sucre dans les cellules et à son utilisation pour produire de l'énergie.²⁷

Deuxièmement, il est très utilisé comme excipient dans la préparation de comprimés de vitamine C mais également dans la synthèse de la vitamine C. En effet, le sorbitol, après oxydation par fermentation, devient du sorbose, qui est utilisé dans la synthèse de la vitamine C.²⁸

Ensuite, l'utilisation du sorbitol en tant que building blocks, qui sont des composés réels ou virtuels possédant des groupes fonctionnels réactifs, permettent notamment la production de biofuels²⁹.

Le sorbitol a ainsi été identifié par le « US Department of Energy » comme étant un des 12 building blocks pouvant être produits à partir de sucres et qui peuvent être convertis en des matériaux et molécules de haute valeur.³⁰

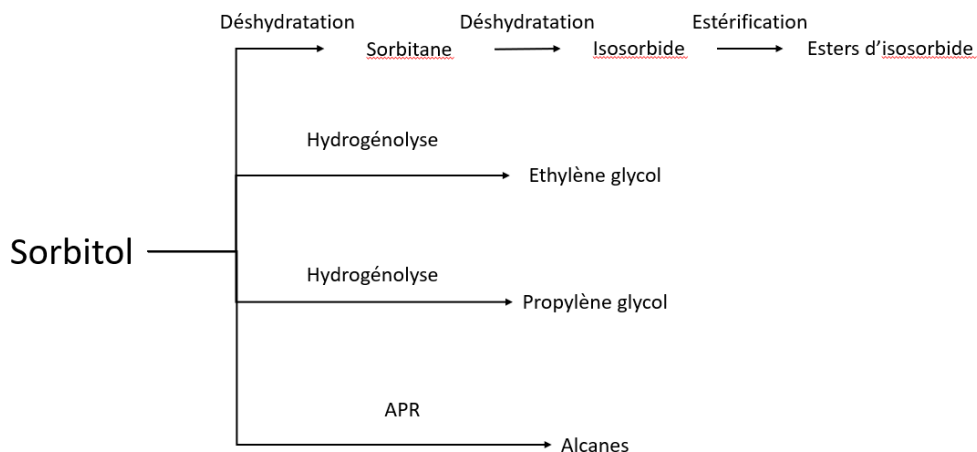


Figure 5: Résumé des dérivés du sorbitol

Ces composés produits à partir de sorbitol sont importants dans de nombreux domaines. Comme on peut le voir dans la Figure 5, par déshydratation du sorbitol, on obtient le sorbitane³¹ qui est utilisé dans la production de tensioactifs. L'isosorbide, obtenu par déshydratation du sorbitane, est un composé hétérocyclique qui est utile dans la production de différents polymères, leur estérification permettant la production d'isosorbide d'ester qui est utile en tant que détergent, dispersant, émulsifiant ou encore stabilisateur dans des polymères. L'APR (Aqueous phase reforming) du sorbitol permet la production d'alcanes qui peuvent servir de biofuel. L'éthylène glycol et le propylène glycol provenant de l'hydrogénolyse du sorbitol sont également des molécules très importantes dont les marchés valent des milliards de dollars.^{32,33} Ces molécules sont utilisées majoritairement dans la production de polyesters.

Enfin, le sorbitol a encore de nombreuses utilisations, que ce soit en tant que laxatif³⁴, dans les moteurs de fusée³⁵, dans les cosmétiques³⁶ et bien d'autres encore.

Au vu des nombreuses applications du sorbitol, il est donc nécessaire de trouver des moyens efficaces de produire celui-ci. La production de sorbitol à partir de lignocellulose est la voie la

plus prometteuse au vu de ses attraits écologiques et de nombreuses études sont réalisées dans cet objectif.

1.3.2 Lignocellulose

La lignocellulose (Figure 6) est un constituant structural des plantes qui est composé majoritairement de lignine, d'hémicellulose et de cellulose et peut également contenir d'autres polymères. Elle est fortement présente dans les parois des cellules végétales et sa composition dépend de la source végétale considérée.³⁷

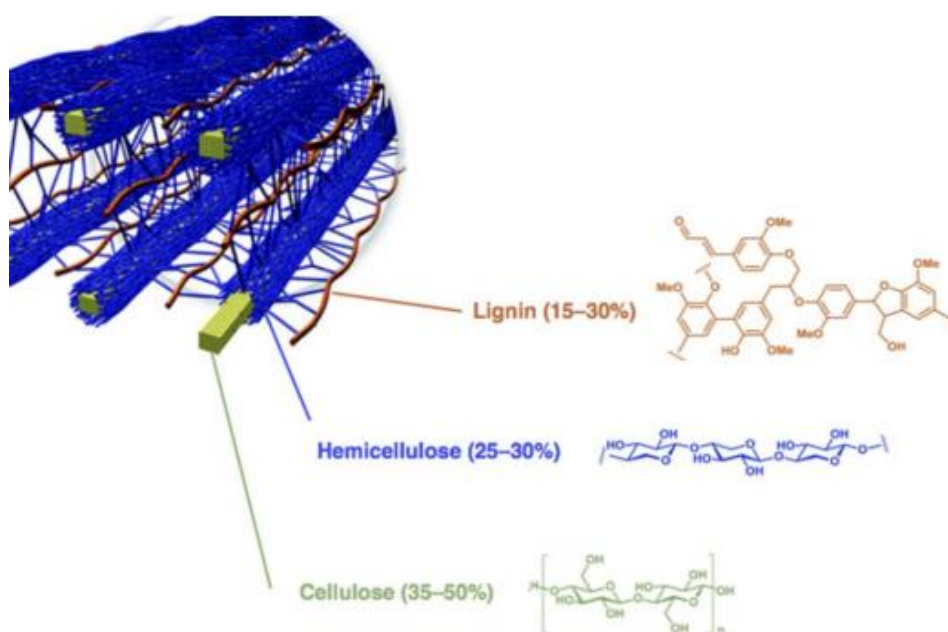


Figure 6: Représentation de la lignocellulose³⁸

Les polymères lignocellulosiques sont les biopolymères les plus abondants et sont donc utilisés dans de nombreuses industries en tant que matière première. L'avantage de la lignocellulose est le fait que son utilisation comme matière première n'entre pas en conflit avec une utilisation dans l'agriculture car elle n'est pas une source importante de nourriture.³⁹

La lignine, premièrement, est un polymère amorphe avec beaucoup d'embranchements composé de 3 monolignols différents, l'alcool coumarylique, l'alcool coniférylique et l'alcool sinapylique (Figure 7). Elle représente 22 à 29% de la biomasse.

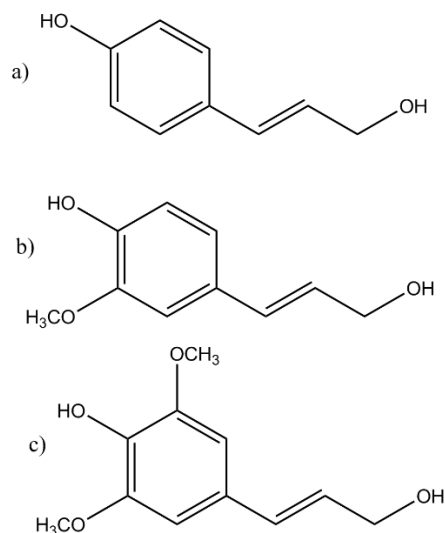


Figure 7: Monomères de la lignine : a) Alcool coumarylique b) Alcool coniférylique c) Alcool sinapylique

Les fractions en chaque monomère dépendent de l'espèce végétale considérée mais également de l'environnement physico-chimique où se développe la plante et de la paroi végétale considérée. Ces fractions peuvent donc varier d'une plante à l'autre de la même espèce.⁴⁰ La lignine apporte une résistance mécanique, une résistance contre les attaques microbiennes et le stress oxydatif et est hydrophobique.

Celle-ci possède de nombreuses applications directes⁴¹, elle sert notamment de liant dans les isolations de bâtiments en laine de verre, d'agent de séparation, de flocculant ou d'épaississant dans les peintures et revêtements, d'agents de séquestration et de bien d'autres choses.⁴¹ À côté de ses applications directes, la lignine possède de nombreux dérivés très intéressants comme les bio-plastiques, la fibre de carbone et le charbon actif et pourrait bien devenir la source principale renouvelable de cycles aromatiques pour l'industrie et substituer le phénol dans la plupart de ses applications industrielles.⁴²

Ensuite, l'hémicellulose, qui contribue pour 28 à 35% de la biomasse, est composée de différents sucres : xylose, mannose, galactose, arabinose et glucose. Ceux-ci constituent un groupe hétérogène de polysaccharides qui constituent l'hémicellulose. Comme la lignine, les fractions en monomères varient drastiquement entre 2 espèces différentes ou entre différents types de cellules dans une même plante.⁴³

Les hémicelluloses se lient à la cellulose dans les parois végétales par des ponts hydrogènes et se lient à la lignine par des interactions ioniques. Elles sont notamment un des principaux

modérateurs de la structure des parois végétales.⁴⁴ En effet, en liant les microfibrilles de cellulose, elles créent des réseaux qui permettent une meilleure stabilité de la paroi.

L'hémicellulose étant plus facilement hydrolysable en sucres que la cellulose, les plantes contenant des fractions plus importantes en hémicellulose seront préférées pour la production de sucres ou de biofuels.⁴⁵ Cependant, étant donné la variété des monomères contenus dans l'hémicellulose, celle-ci ne permet pas de produire du sorbitol efficacement puisque les différents monomères ne sont pas tous hydrogénés en sorbitol.

Enfin, la cellulose, qui constitue la plus grande partie de la biomasse (jusqu'à 45%), est un polysaccharide de β -glucose linéaire (Figure 8). Elle est constituée de plusieurs centaines à plus de 10000 monomères de glucose.

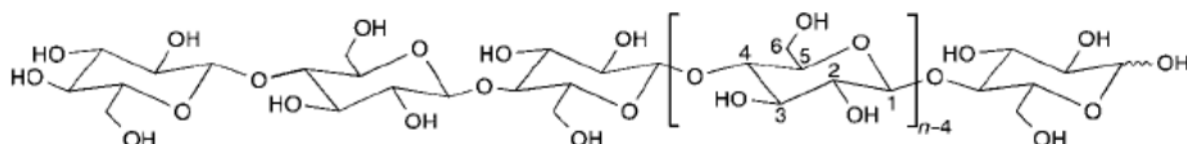


Figure 8: Structure de la cellulose (n = degré de polymérisation)⁴⁶

La présence de ponts hydrogène et les forces de Van der Waals permettent la formation de fibrilles dans la cellulose qui permettent donc de lier les brins de cellulose entre eux, et ceci confère une cristallinité partielle à la structure. Nous avons donc, à l'état solide, une structure comprenant des zones cristallines que sont les fibrilles compactes de cellulose et des zones amorphes.⁴⁷

L'utilisation de la cellulose par l'humanité est très ancienne puisqu'elle est utilisée dans la production du papier qui a été inventé en Chine aux alentours des années 100 BC.⁴⁸ Elle est également utilisée dans les textiles ou dans les produits pharmaceutiques en tant que stabilisant et agent épaississant. Les nanofibres de cellulose ont des applications très prometteuses dans le domaine médical via des aérogels à base de nanofibres de cellulose, que ce soit pour le transport du médicament dans le corps, pour des stratégies de diagnostic, pour les implants, pour des membranes antimicrobiennes, pour la réparation de tissus ou les greffes de vaisseaux.⁴⁹

C'est à partir de cette cellulose que le sorbitol peut être produit, il est cependant nécessaire de séparer la cellulose des autres composants de la lignocellulose en la prétraitant.

De multiples procédés de prétraitement (Figure 9) existent, afin de diviser la lignocellulose en ses composants individuels. Ces procédés sont répartis en 3 catégories : les procédés biologiques, chimiques et physiques. Ceux-ci permettent donc, en fonction du procédé utilisé, de séparer la cellulose, la lignine et l'hémicellulose et d'en isoler un seul.

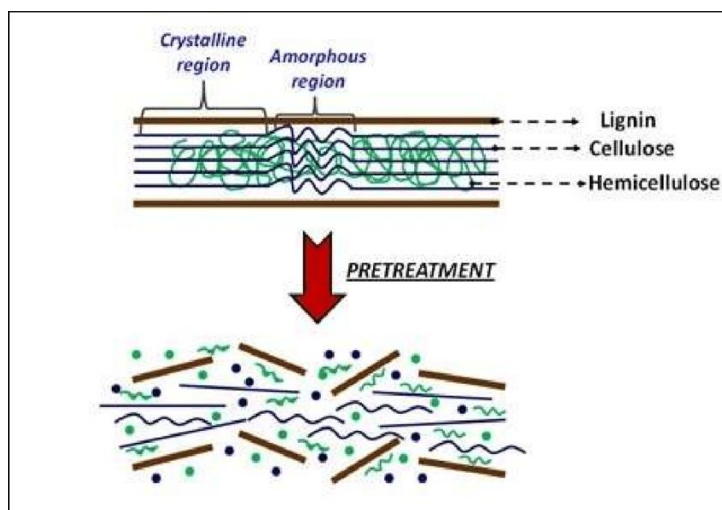


Figure 9: Prétraitement de la lignocellulose⁵⁰

En fonction de la composition de la lignocellulose de la plante considérée, différents procédés sont appliqués. Dans les procédés physiques de prétraitement, on peut citer la pyrolyse⁵¹, le traitement avec des micro-ondes⁵², le traitement aux ultrasons⁵³. Dans les procédés chimiques, on peut citer les traitements acides⁵⁴ (HCl, H₂SO₄, ...) ou alcalins⁵⁵ (NH₃, NaOH), l'oxydation à partir de peroxyde d'hydrogène⁵⁶ ou d'ozone ou le traitement Organosolv.⁵⁷ Les processus biologiques sont des processus utilisant des enzymes pour séparer les composants.

Un des procédés les plus prometteurs en termes de valorisation de la biomasse est le fractionnement Organosolv. Dans ce procédé, la lignocellulose est fractionnée par traitement dans un mélange solvant organique/eau à haute température et pression avec ou sans catalyseur.

Récemment, il a été montré qu'il était possible d'isoler de la lignine et de la cellulose de haute qualité à partir de paille de blé sous certaines conditions là où la plupart des travaux cherchent à isoler uniquement un seul de ces produits⁵⁸. Ce procédé se déroule en 2 étapes et sous

catalyse acide. Premièrement, la cellulose est isolée à plus basse température (150°C) et à basse concentration en H_2SO_4 (1% en masse). Ensuite, la lignine est extraite par un traitement du liquide résiduel à plus haute température et à plus haute concentration en H_2SO_4 . Tout ce procédé se déroule dans un mélange 1,4-dioxane/eau (2/1), cependant, l'utilisation de 1,4-dioxane, d'éthanol ou de méthanol donnent des résultats semblables.⁵⁹

1.4 Production du sorbitol

1.4.1 Production industrielle

En 2020, le marché mondial du Sorbitol était de 2,62 millions de tonnes alors qu'il n'était que de 2,5 millions de tonnes en 2018 et, selon les prédictions, il devrait encore augmenter dans les prochaines années (voir ci-dessus).^{60 61} Le plus gros producteur de sorbitol est la Chine suivie des Etats-Unis et de l'Europe de l'Ouest. La Chine est également le plus gros consommateur de sorbitol, suivie des Etats-Unis où la hausse des problèmes de santé, comme le diabète, causée par la consommation excessive de sucre, entraîne l'augmentation de l'utilisation d'édulcorants, comme le sorbitol, qui permettraient d'endiguer ce phénomène.⁶² Dans ce marché, plus de 50% de la production globale est fournie par 5 entreprises dont le leader du marché, Roquette Frères, est une entreprise française fondée dans les années 1930.⁶³

Industriellement, le sorbitol est actuellement produit à partir de glucose. L'hydrogénation du glucose en sorbitol se fait sous haute pression d'hydrogène avec un catalyseur métallique solide et à une température allant de 100°C à 140°C. Lors de l'hydrogénation du glucose en sorbitol, de multiples produits secondaires peuvent apparaître comme, par exemple, le fructose⁶⁴, le mannitol, l'arabinitol, le threitol ou le glycerol⁶⁵, il est donc nécessaire de choisir un catalyseur spécifique à l'hydrogénation du glucose en sorbitol pour obtenir un meilleur rendement.

Traditionnellement, le nickel de Raney est utilisé en tant que catalyseur de cette réaction mais, étant donné la dissolution progressive du catalyseur, plusieurs autres métaux ont été testés pour cette réaction, comme le cobalt, le platine, le palladium, le rhodium ou le ruthénium. De tous ces métaux, le ruthénium a été montré comme le plus efficace, car il permet d'obtenir des rendements supérieurs en sorbitol et il ne se dissout pas sous les conditions de l'hydrogénation.⁶⁶ Cependant, la production industrielle de sorbitol se fait toujours souvent

en présence de nickel. Ceci est majoritairement dû au prix du ruthénium qui est nettement supérieur au nickel.

Comme exemple de procédé pour cette réaction, on peut citer celui de Air Liquide, un groupe industriel français qui vend ce procédé à ses clients. On peut observer, sur la figure 10, que le glucose et le catalyseur solide sont, en premier lieu, introduits dans le réacteur en présence d'hydrogène sous une pression de 40 bars et à 110°C. Après réaction, la boue est filtrée via un filtre à pression pour récupérer le catalyseur qui peut être réintroduit dans la réaction. Le sorbitol ainsi obtenu est purifié dans un échangeur d'ions et l'eau est finalement évaporée. Ce procédé permet ainsi une production de 100 à 200 tonnes par jour pour un coût d'exploitation de 130 à 165 dollars par tonne produite. Ce procédé permet d'obtenir du sorbitol de qualité technique, alimentaire ou pharmaceutique.

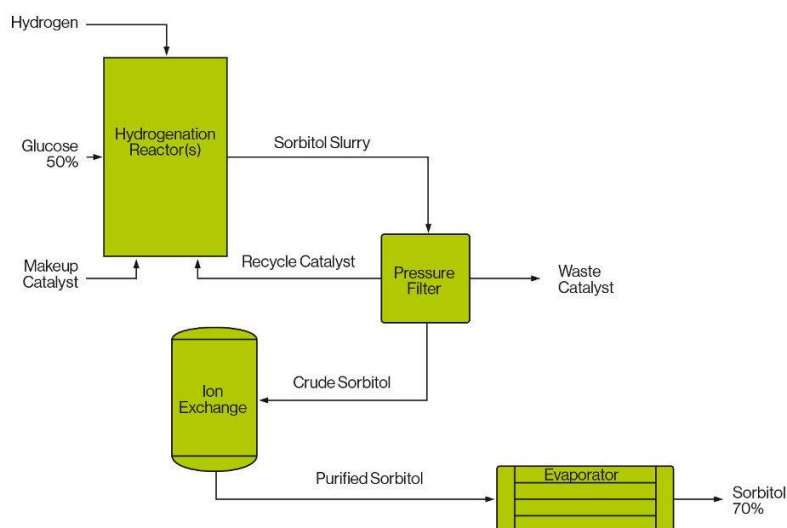


Figure 10: Réacteur d'hydrogénation du glucose⁶⁷

I.4.2 Catalyseurs au ruthénium

Le ruthénium étant un des métaux prometteurs pour la catalyse de cette réaction, de nombreuses études ont été menées pour optimiser les conditions ainsi que le catalyseur pour en améliorer les performances en utilisant moins de métal, étant donné son prix plutôt élevé. Le support solide, utilisé pour disperser la phase active métallique, est notamment un des points très étudiés.

Un comparatif a notamment été effectué sous des conditions de 90°C et 1,25 MPa d'hydrogène avec l'eau comme solvant. Les supports envisagés dans cette étude⁶⁹ sont la

gamma alumine, le zircon, la zircone-alumine, le zircon phosphate et la zircone-alumine phosphate (Tableau 1).

Tableau 1: Résultats obtenus pour la réaction d'hydrogénation du glucose en sorbitol catalysée par du ruthénium supporté sur différents supports

Support	Conversion du glucose (%)	Sélectivité en sorbitol (%)	Vitesse de réaction initiale (mmol/g min)	TOF (min⁻¹)
Gamma alumine	33	100	0,50	1,56
Zircon	42	99	0,59	n.d.
Zircone-alumine	59	100	0,87	1,36
Zircone phosphate	26	100	0,25	1,56
Zircone-alumine phosphate	88	97	1,45	4,83

Dans cette étude, l'importance majeure du support est démontrée : en effet, il a été montré que le ruthénium supporté sur la zircone-alumine phosphate, malgré le pourcentage massique en ruthénium identique aux autres catalyseurs, montrait des performances nettement supérieures. Après 7 heures de réaction, la conversion en glucose ainsi obtenue est de 88% et la sélectivité en sorbitol est de 97%. Les raisons de ces différences d'efficacité sont multiples. Premièrement, la taille des particules du métal supporté influe sur la catalyse. En effet, plus les particules sont petites, et donc plus la dispersion est bonne, plus le pourcentage d'atomes métalliques en surface des particules par rapport à l'intérieur de la particule est élevé, améliorant ainsi la catalyse, qui ne se fait qu'en surface. Cependant, les particules de métaux, si trop petites, peuvent s'insérer dans des microporosités du support qui empêchent le contact avec le milieu réactionnel.⁶⁸ La nature du support ainsi que sa cristallinité pourraient également expliquer les résultats obtenus.⁶⁹

Après le prétraitement de la lignocellulose, la cellulose ainsi obtenue peut être utilisée pour produire du sorbitol. Différents procédés existent pour la préparation du sorbitol à partir de cellulose mais seuls 2 mécanismes différents peuvent être mis en avant. Premièrement, en

partant de la cellulose, celle-ci peut être hydrolysée en glucose qui, à son tour, peut être hydrogéné en sorbitol (Figure 11).

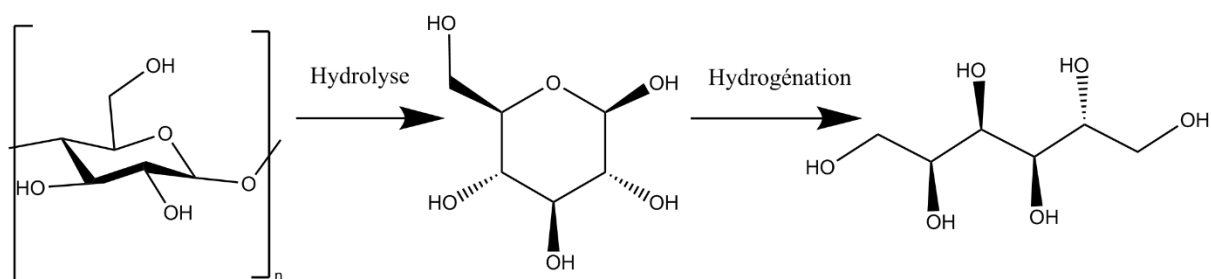


Figure 11: Production de sorbitol à partir de l'hydrolyse de la cellulose, suivie de l'hydrogénation du glucose

Cependant, la réaction peut également se passer dans l'autre sens, la cellulose étant hydrogénée en premier lieu et l'hydrolyse se faisant après (Figure 12). Ce mécanisme semble plutôt rare et seuls quelques articles font mention de ce mécanisme.

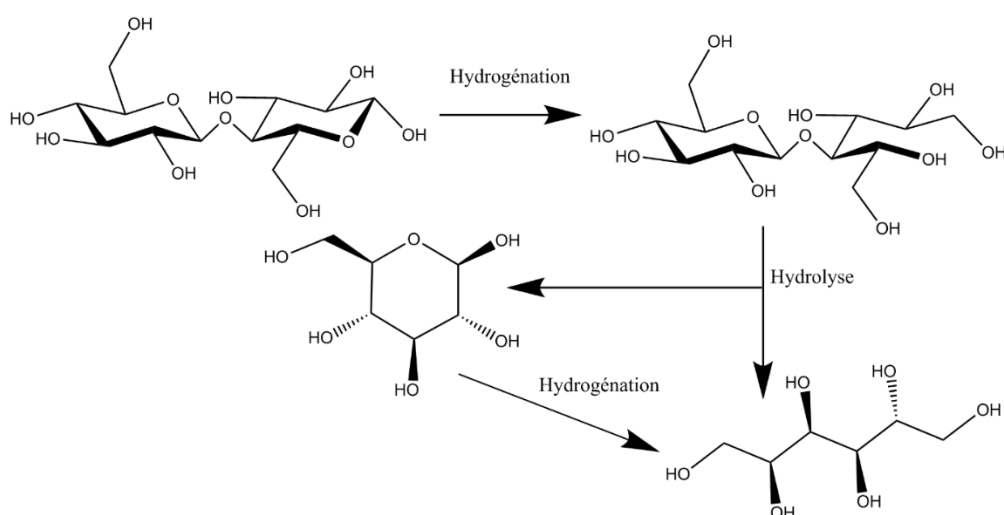


Figure 12: Production de sorbitol à partir de cellobiose hydrogénée en cellobitol, lui-même hydrolysé en sorbitol et glucose pouvant être hydrogéné en sorbitol

La production de sorbitol, à partir de cellulose, a également été étudiée en utilisant la cellobiose (disaccharide) comme modèle. Pour ce faire, il est donc préférable d'introduire un catalyseur qui permette de faciliter l'hydrogénation ainsi que l'hydrolyse. Les rendements obtenus avec des catalyseurs métalliques sans fonctions acides ou basiques sont assez faibles.⁷⁰ L'utilisation de ruthénium accompagné d'une fonction acide ou basique sur un support carboné a donc été envisagée dans notre laboratoire. Il a bien été observé que la cellobiose peut être, en premier lieu, hydrogénée et est ensuite hydrolysée en sorbitol et en

glucose. Le glucose ainsi formé est, à son tour, hydrogéné en sorbitol. Le processus pourrait donc, à priori, se faire dans un seul réacteur, ce qui montre de nombreux intérêts, notamment dans les coûts d'installation. Pour ce procédé, le catalyseur où il y eut greffage de la fonction acide sulfonique sur le support a montré de meilleures performances pour l'hydrolyse de la cellobiose.⁷¹

I.4.3 Catalyseurs au nickel

Le nickel représentant un très bon rapport qualité/prix pour la catalyse de synthèse de sorbitol, de nombreuses études ont également été menées afin d'optimiser celui-ci.

Industriellement, le nickel de Raney est majoritairement utilisé. Ce qui rend le nickel de Raney très intéressant est sa surface spécifique très importante. En effet, le nickel de Raney est produit à partir d'un alliage de nickel et d'aluminium, cet alliage est mis en contact avec de la soude et une grosse partie de l'aluminium est ainsi dissous. Après un lavage pour éliminer l'aluminate de sodium, une structure poreuse composée d'une majorité de nickel et d'un peu d'aluminium est obtenue.⁷² Il s'agit donc d'un catalyseur « bulk » et non supporté.

Le processus d'hydrogénation sélective du glucose en sorbitol a été étudié afin d'optimiser les conditions de la réaction.⁷³ Les conditions étudiées sont le temps de réaction, la température et le ratio catalyseur/glucose. Le meilleur résultat obtenu dans cette étude était un rendement de 87,5% en sorbitol à 45°C, après 67 minutes avec un ratio catalyseur/glucose de 14,5%. Alors que l'effet de l'addition de catalyseur est une augmentation du rendement, les effets des 2 autres paramètres expérimentaux sont plus complexes. En effet, pour le temps de réaction, on observe que le rendement atteint un maximum avant de redescendre, tout comme pour la température. Ceci peut s'expliquer par les réactions secondaires ayant lieu et la désactivation du catalyseur à haute température.

Cependant, le nickel de Raney n'est pas l'unique catalyseur au nickel envisagé pour cette réaction. En effet, des catalyseurs mésoporeux de Ni/NiO ont également été étudiés⁷⁵. Ceux-ci ont montré des résultats prometteurs. En effet, la sélectivité en sorbitol et la conversion du glucose sont élevées et il a été montré que, comparé à la réaction en présence de Nickel de Raney qui présente une énergie d'activation de 64,8 kJ/mol⁷⁴, l'énergie d'activation de la réaction en présence du catalyseur Ni/NiO était de 16 kJ/mol, soit 4 fois moins, dans des conditions de réaction similaires. Ceci est dû à l'acidité du catalyseur provenant de la présence

de SiO₂, la surface spécifique très élevée et la présence de plus de sites actifs de nickel en surface.⁷⁵

I.4.4 Catalyseurs bimétalliques

Afin d'améliorer encore les performances des catalyseurs, des catalyseurs bimétalliques ont été envisagés. L'intérêt des catalyseurs bimétalliques peut être multiple, que ce soit pour augmenter la stabilité du catalyseur, la sélectivité ou l'activité et des effets de synergies sont régulièrement observés. Des études sur des catalyseurs bimétalliques à base nickel ont donc été réalisées pour l'obtention de sorbitol.

Une étude concernant la conversion de cellobiose en sorbitol en présence de catalyseurs bimétalliques à base de Ni et de métaux nobles (Pt, Pd, Ru) supportés sur nanofibres de carbone a montré des résultats intéressants. En effet, l'utilité de l'ajout d'un métal noble a été démontrée dans le cas du Pd et du Pt où une hausse de la sélectivité et donc une hausse de la quantité de sorbitol produit sont observées en comparaison aux métaux seuls. Dans le cas du ruthénium, la contribution du nickel est jugée négligeable due à la différence importante d'activité entre les deux.⁷⁶

Ensuite, il a été montré que l'activité du nickel de Raney était amplifiée en présence de fer.⁷⁷ Dans notre laboratoire, une étude a donc été menée sur la synergie entre le fer et le nickel dans le cas de l'hydrogénation du glucose avec le noir de carbone comme support⁷⁸. Dans cette étude, la synergie entre les deux métaux a été démontrée. En effet, alors que le fer seul induit une conversion importante du glucose (68%) et un rendement en sorbitol très faible (6,6%) dû à la favorisation du mécanisme de formation du fructose alors que le nickel seul induit une conversion très faible en glucose (33,1%) et un rendement assez faible en sorbitol (15,7%), l'alliage fer-nickel induit une importante conversion du glucose (70,4%) et un meilleur rendement en sorbitol (50%). Cette conversion et ce rendement élevés ne sont observables que lorsque l'alliage fer-nickel est présent à la surface du support sous forme de nanoparticules, et non pas quand un mélange de deux catalyseurs monométalliques est utilisé, ceci étant dû au fait que les effets électroniques permettant l'effet synergique ne sont pas présents quand les métaux sont sur des supports séparés. Étant donné l'importance du nickel dans la production industrielle de sorbitol, l'utilisation de catalyseurs bimétalliques Fe-Ni supportés paraît être une alternative plutôt prometteuse aux catalyseurs actuels.

I.4.5 Synthèses alternatives

Des synthèses alternatives de sorbitol à partir de biomasse ont également été envisagées. La modification de la source d'hydrogène permettant l'hydrogénation en modifiant le solvant a notamment été étudié. En utilisant différents alcools, il a été démontré que l'éthanol était un bon donneur d'hydrogène et qu'il était donc possible d'obtenir une conversion importante du glucose en sorbitol sans utiliser d'hydrogène gazeux (Figure 13). L'utilisation d'éthanol dans ce procédé peut être très intéressante étant donné que l'éthanol peut également être obtenu à partir de biomasse.⁷⁹

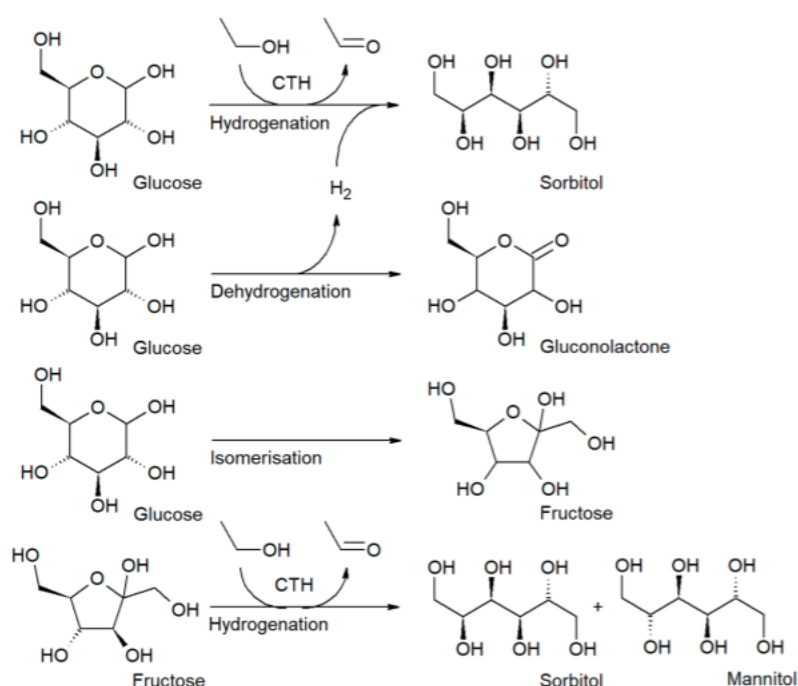


Figure 13: Différentes réactions ayant lieu dans l'éthanol avec un catalyseur au nickel de Raney⁸⁰

Dans la synthèse du sorbitol à partir de cellulose, un facteur important à prendre en compte est la résistance de la cellulose à la dégradation grâce à sa structure robuste due aux ponts hydrogène inter et intramoléculaires. Afin de briser ces liens, le broyage est généralement choisi. Cependant, l'intérêt de l'utilisation d'un liquide ionique a été démontré afin de fragiliser encore plus la structure lors du prétraitement et afin de permettre la formation de cellulose ionique soluble dans l'eau qui permet un meilleur contact avec le catalyseur. Dans les différents liquides ioniques testés, l'[AMIM]Cl (Figure 14) a montré des performances supérieures pour l'obtention de glucose, en utilisant un catalyseur de ruthénium supporté sur carbone actif et du Nafion NR50 qui est un fluoropolymère.

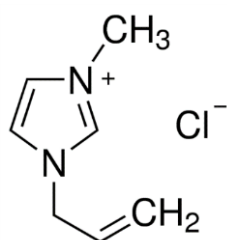


Figure 14: Représentation de l'[AMIM]Cl⁸¹

1.5 Support du catalyseur

1.5.1 Nanoplaquettes de graphène

Pour la catalyse hétérogène, de nombreux matériaux différents peuvent être utilisés comme support solide pour les particules métalliques de phase active. On citera notamment les oxydes inorganiques tels que l'alumine et la silice, mais aussi les matériaux carbonés. Ces derniers sont plus résistants à des conditions opératoires drastiques (pH extrêmes, hautes températures, présence d'eau) que les oxydes. Leur conductivité électrique et thermique est avantageuse et ils présentent en générale de hautes surfaces spécifiques. Parmi tous les matériaux carbonés envisageables, le graphène est le dernier-né et des nanoplaquettes de graphène (GNPs pour Graphene NanoPlatelets en anglais) sont maintenant utilisées comme supports de catalyseurs.

Le graphène (Figure 15) est une structure cristalline bidimensionnelle de carbone hybridé sp^2 , c'est l'un des allotropes du carbone.

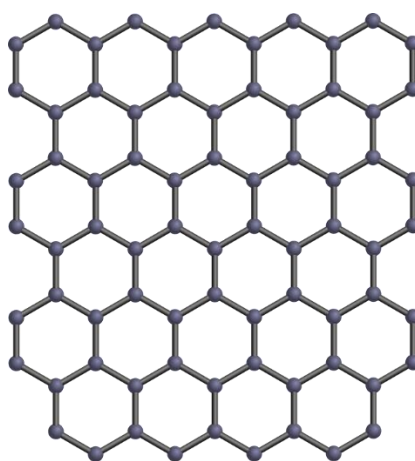


Figure 15: Structure du graphène⁸²

Après la théorisation de son existence par Philip R. Wallace datant de l'année 1947⁸³, le graphène était présumé trop instable et la formation d'autres structures comme les fullerènes

et les nanotubes de carbone était jugée plus probable. C'est en 2004 que le premier rapport de production de graphène apparût.⁸⁴ Deux des auteurs de la publication, Andre Geim et Konstantin Novoselov, ont reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour ce travail.

Le graphène a été depuis lors une source d'engouement grâce à ses propriétés assez exceptionnelles. En effet, celui-ci montre une mobilité électronique intrinsèque très élevée, une haute conductivité thermique ainsi que des propriétés de conduction balistiques.⁸⁵

Grâce à ces propriétés, le graphène est un matériau très prometteur dans de nombreux domaines, que ce soit dans le domaine des batteries^{86 87}, des cellules photovoltaïques⁸⁸ ou des transistors⁸⁹.

Deux méthodologies différentes existent pour la production du graphène : l'approche bottom-up et l'approche top-down. L'approche bottom-up consiste en l'utilisation de building block précurseurs pour produire le graphène par croissance épitaxiale⁹⁰ ou par dépôt chimique en phase vapeur⁹¹. Quant à l'approche top-down, elle consiste en l'utilisation de graphite (une autre forme allotropique du carbone) qui est exfolié pour obtenir le graphène⁹¹.

Le graphite étant composé d'un grand nombre de couches de graphène liées par de faibles forces de Van Der Waals, il existe une catégorie de composés intermédiaires entre le graphène et le graphite, ce sont les nanoplaquettes de graphène (GNPs).

Les GNPs sont composés d'un petit nombre de couches de graphène qui forment une structure épaisse de quelques nanomètres ou quelques dizaines de nanomètres et avec un diamètre généralement d'un à quelques dizaines de micromètres. Les dimensions des structures dépendent fortement de la méthode de production des GNPs.⁹²

Les méthodes de synthèse de GNPs sont nombreuses et toujours à l'étude. On peut notamment citer l'exfoliation électrochimique à partir du graphite⁹³, l'exfoliation à partir du graphite dans l'eau avec utilisation de vapeur d'eau⁹⁴, l'exfoliation mécano-chimique⁹⁵ ou le « ball-milling »⁹⁶.

Les GNPs ont de multiples applications. Ceux-ci peuvent notamment être utilisés comme « fillers » dans des nanostructures pour améliorer les caractéristiques de certains matériaux⁹⁷. Les matériaux composites à base de GNPs dispersés dans des polymères montrent de

meilleures propriétés tribologiques, mécaniques, biomédicales, ignifuges, de conduction thermique et d'isolation aux gaz.⁹⁸

1.5.2 Interactions π - π

La présence, dans les GNPs, de cycles aromatiques permet l'utilisation d'interactions π - π pour leur fonctionnalisation en surface.

Les interactions π - π , « π - π stacking » en anglais (Figure 16) sont des interactions non covalentes entre systèmes aromatiques. Elles représentent, dans le cas du dimère de benzène, une énergie d'une dizaine de kJ/mol.

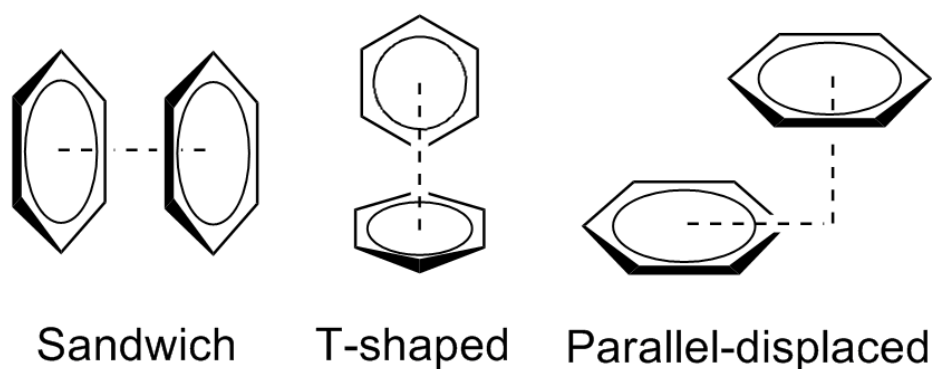


Figure 16: Conformations différentes des interactions π - π entre deux cycles benzéniques⁹⁹

Ces interactions sont le résultat des attractions ou répulsions entre quadripôles et des forces de dispersion de London. Dans le cas du dimère de benzène (Figure 16), malgré la stabilisation de la configuration « Sandwich » par les forces de London, c'est la conformation la moins stable. En effet, les répulsions quadripôle/quadripôle sont nettement moindres dans les deux autres conformations et les interactions entre quadripôles compensent la diminution des forces de London. Dans le cas d'une interaction π - π entre le benzène et l'hexafluorobenzène, étant donné que leurs quadripôles sont inversés (Figure 17), la configuration « Sandwich » est la plus stable car elle est la plus favorable au niveau des forces de London et au niveau des interactions quadripolaires aussi.

Pour le pyrène, celui-ci étant composé de 4 cycles aromatiques, la configuration parallèle décalée est favorisée et l'énergie de liaison entre le graphène et le pyrène est de 48 meV par

atome de carbone. Cette énergie augmente légèrement lorsque plusieurs couches de graphène se superposent.¹⁰⁰

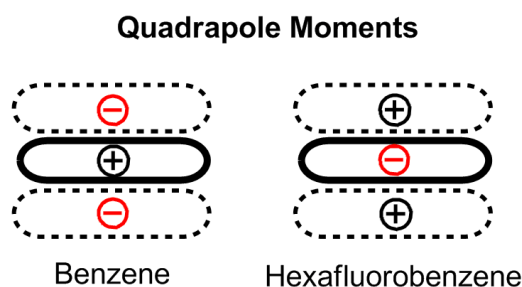


Figure 17: Moments quadrupolaires du benzène et de l'hexafluorobenzène¹⁰¹

De multiples théories et études ont été développées pour essayer d'expliquer les effets des substituants sur ces interactions^{102 103}. Cependant, ces effets ne sont pas encore clairement démontrés et de nombreuses recherches sont encore en cours pour tenter de résoudre ce problème.

1.6 Objectifs et méthodologie

L'objectif de ce projet est la synthèse de catalyseurs bimétalliques de fer, nickel et/ou ruthénium supportés sur des nanoplaquettes de graphène via l'utilisation des interactions π - π pour obtenir une bonne dispersion des nanoparticules métalliques sur la surface des GNPs, ainsi qu'un mélange intime entre les deux métaux et la possibilité de varier le rapport entre ceux-ci. Leur activité dans la catalyse d'hydrogénation sélective du glucose en sorbitol va être ensuite évaluée. Pour atteindre cet objectif, la méthodologie décrite ci-dessous a été développée dans notre laboratoire¹¹¹.

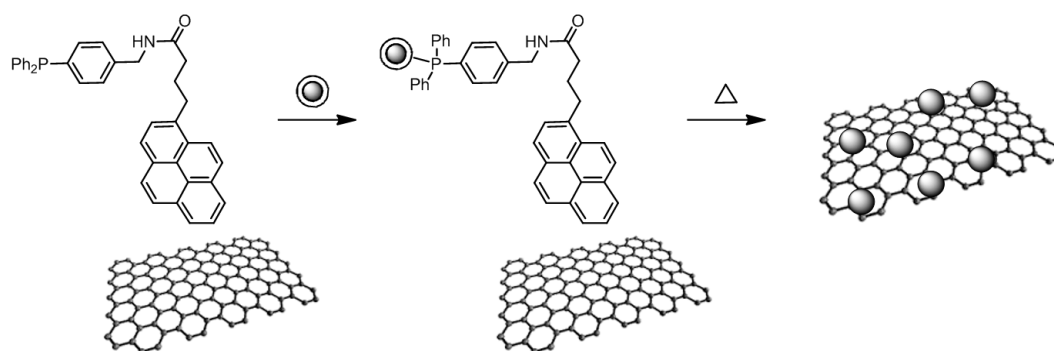


Figure 18 : Voie de synthèse pour la formation de nanoparticules métalliques sur la surface de graphène

Tout d'abord, un ligand phosphine portant une entité pyrène est synthétisé. Ensuite, un complexe carbonylé de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) ou un cluster ruthénium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, y est fixé par une réaction de substitution de ligand. Pour le composé de nickel, l'acide pyrène butyrique est utilisé comme ligand et un échange de ligand carboxylates est visé. Tous les complexes synthétisés sont caractérisés par une combinaison de différentes techniques: IR (Spectroscopie Infrarouge), RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et spectrométrie de masse. L'immobilisation non covalente de nos composés comportant ce groupement pyrène sur les nanoplaquettes de graphène va être effectué via la dispersion dans un solvant polaire. Un traitement thermique subséquent permet d'éliminer les parties organiques, ne laissant qu'un noyau métallique à la surface du graphène (voir Figure 18). Différents échantillons de catalyseurs Ru, Fe et/ou Ni supportés sur GNPs seront ainsi préparés. Ils seront à leur tour caractérisés par différentes techniques : DRX (Diffraction des Rayons X sur poudres), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), ICP (Inductively Coupled Plasma) ou encore TEM (Transmission Electron Microscopy). Finalement, les catalyseurs sont testés dans la réaction catalytique d'hydrogénation sélective du glucose en sorbitol dans un réacteur sous pression. L'analyse de la concentration en glucose et sorbitol après le test catalytique est réalisée par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) afin de déterminer la sélectivité et le taux de conversion du glucose en sorbitol. Les performances catalytiques peuvent enfin être corrélées aux données de caractérisation pour en tirer des enseignements pour l'optimisation de cette réaction.

La structure du document est établie comme suit : après cette Introduction générale, la partie expérimentale reprenant les méthodes utilisées pour les synthèses ainsi que la description des techniques instrumentales apparaît en seconde partie. La troisième partie reprend la description des résultats obtenus, en ce qui concerne la synthèse du ligand, la synthèse des précurseurs métalliques, la synthèse des catalyseurs et leur caractérisation et les résultats catalytiques. Cette partie se termine par une discussion générale qui précède une section de Conclusions et Perspectives. Enfin, le document se termine par quelques annexes et les références bibliographiques.

II. Partie expérimentale

II.1 Réactifs

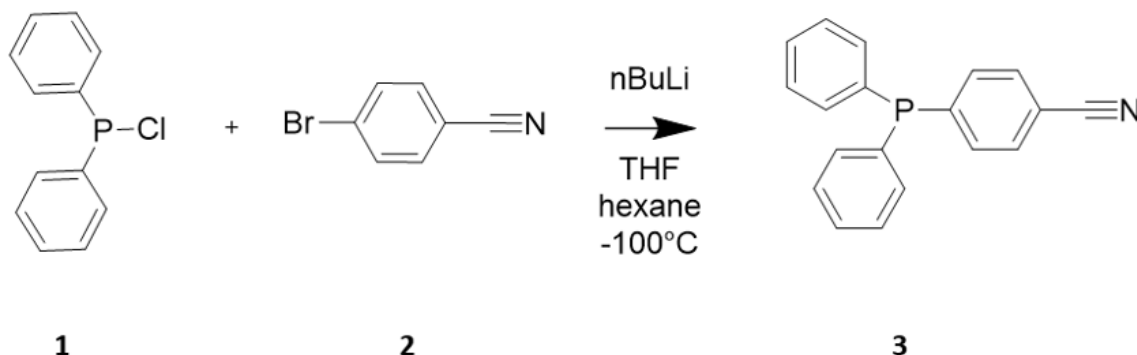
Liste des produits utilisés :

- Les nanoplaquettes de graphène (GNP, type C750), Sigma-Aldrich ;
- Dodecarbonyl de triruthenium 99% ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$), Alfa Aesar ;
- Acétate de nickel tetrahydraté 99% ($\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Sigma-Aldrich ;
- Pentacarbonyl de fer $\text{Fe}(\text{CO})_5$ > 99.9%, Sigma-Aldrich ;
- 4-Bromobenzonitrile 99%, Sigma Aldrich ;
- n-BuLi 1.6M dans l'hexane, Sigma-Aldrich ;
- Chlorodiphénylphosphine 98%, Alfa Aesar, stocké sous atmosphère d'azote ;
- Acide pyrènebutyrique 97%, Alfa Aesar ;
- Tetrahydruroaluminate d'aluminium (LiAlH_4) 95%, Sigma Aldrich ;
- N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide (DCC) 99%, Acros Organics ;
- 4-diméthylaminopyridine (DMAP) 99%, Sigma Aldrich.

Le tétrahydrofurane, l'hexane, le diéthyléther et le dichlorométhane utilisés ont préalablement été distillés sur du sodium métallique et stockés dans un Schlenk sur tamis moléculaire.

II.2 Synthèse du ligand

II.2.1 Synthèse du diphenylphosphinobenzonitrile (**3**)



2 g (1 eq., 11 mol) de 4-Bromobenzonitrile (**2**) sont introduits dans un ballon Schlenk de 100 ml précédemment flambé, sous atmosphère d'azote et purgé 3 fois avec des cycles vide/azote. 48 ml de THF et 14 ml d'hexane distillés et secs, sous atmosphère d'azote, sont ensuite ajoutés dans le ballon. La solution obtenue est ensuite refroidie à -100°C en utilisant un bain pentane/azote liquide avant de rajouter, dans le ballon, 7 ml d'une solution 1,6 M de $n\text{-BuLi}$ dans l'hexane. Après 5 minutes d'agitation, 2 ml (1 eq., 11 mol) de Ph_2PCl (**1**) sont ajoutés à la solution. Le bain refroidissant est écarté et le mélange est laissé remonter à température ambiante sous agitation pendant 2 heures. La solution est ensuite lavée avec une solution aqueuse de NaOH 1 M et la phase organique est extraite 2 fois avec du diéther. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO_4 avant d'être filtrée. Le solvant organique est ensuite évaporé au rotavapor.

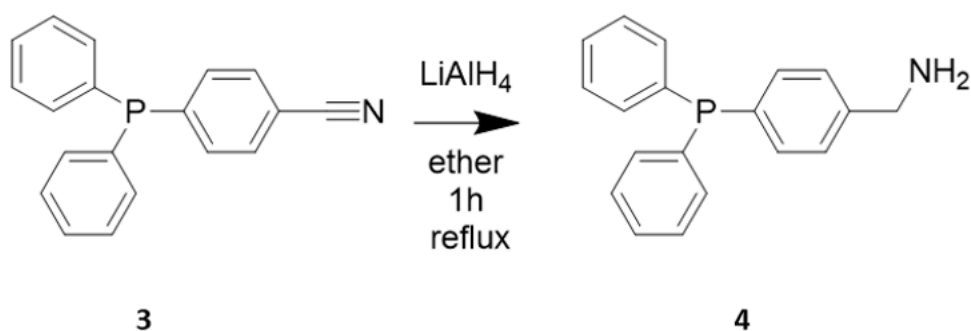
Rendement expérimental : 90%

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.56-7.28 (m, 14H)

$^{31}\text{P RMN}$ (121 MHz, CDCl_3), δ (ppm): -4.34

HRMS-ESI: m/z calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{NP}$: 287.29, m/z trouvé: 287.22

II.2.2 Synthèse de la diphénylphosphinophénylméthylamine (**4**)



Dans un ballon Schlenk de 100 ml, sous atmosphère inerte, 2 g (1 éq., 6,97 mmol) de diphénylphosphinobenzonitrile (**3**) sont introduits ainsi que 30 ml de diéthyléther. 0,317 (1,20 éq., 8,35 mmol) g de LiAlH_4 sont ensuite ajoutés et la solution est chauffée à reflux pendant 1 heure. La solution est ensuite refroidie à 0°C via un bain de glace avant d'ajouter successivement 0,4 ml d'eau, 0,3 ml de NaOH (20% en masse) et 1ml d'eau afin de précipiter le résidu d'aluminium. La phase organique est ensuite filtrée sur celite et séchée sur MgSO_4 . Le solvant est ensuite évaporé au rotavapor. Le produit ainsi obtenu est purifié sur colonne chromatographique (méthanol/toluène ; 1/8).

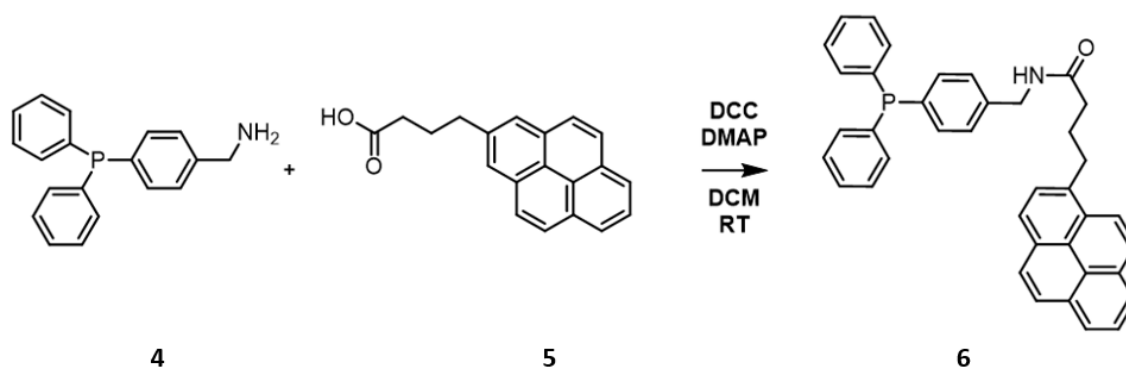
Rendement : 60%

^1H RMN (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 2.54 (s, 2H, NH_2), 3.88 (s, 2H, CH_2), 7.31 (m, 14H)

^{31}P RMN (121 MHz, CDCl_3), δ (ppm): -5.56

HRMS-ESI : m/z calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{NP}$: 291,1255, m/z trouvé : 292,1259

II.2.3 Synthèse du ligand (6) par addition de l'acide pyrène butyrique (5)



Dans un ballon Schlenk de 50 ml sous atmosphère inerte, 1 g (1 éq., 3,4 mmol) de diphenylphosphinophénylméthylamine (**4**) est dissouts dans 20 ml de dichlorométhane. 1,186 g (1,2 éq., 4,12 mmol) d'acide pyrène butyrique (**5**) est ensuite ajouté avant d'introduire 0,78 g (1,1 éq., 3,7 mmol) de N, N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et 0,125 g (0,3 éq., 1,02 mmol) de 4-diméthylaminopyridine (DMAP). La solution est ensuite agitée 5 heures à température ambiante. Elle est ensuite lavée successivement 2 fois avec de l'eau, 1 fois avec une solution aqueuse d'HCl (1 M), 1 fois avec une solution aqueuse d'HCl (0,1 M), 1 fois avec de l'eau, 1 fois avec une solution aqueuse de NaOH (1 M), 1 fois avec une solution aqueuse de NaOH (0,1 M) et une dernière fois avec de l'eau. La phase organique est ensuite séchée sur MgSO₄ et le solvant est évaporé au rotavapor. Le produit ainsi obtenu est purifié par colonne chromatographique (95/5 ; dichlorométhane/ acétate d'éthyl).

Rendement expérimental : 45%

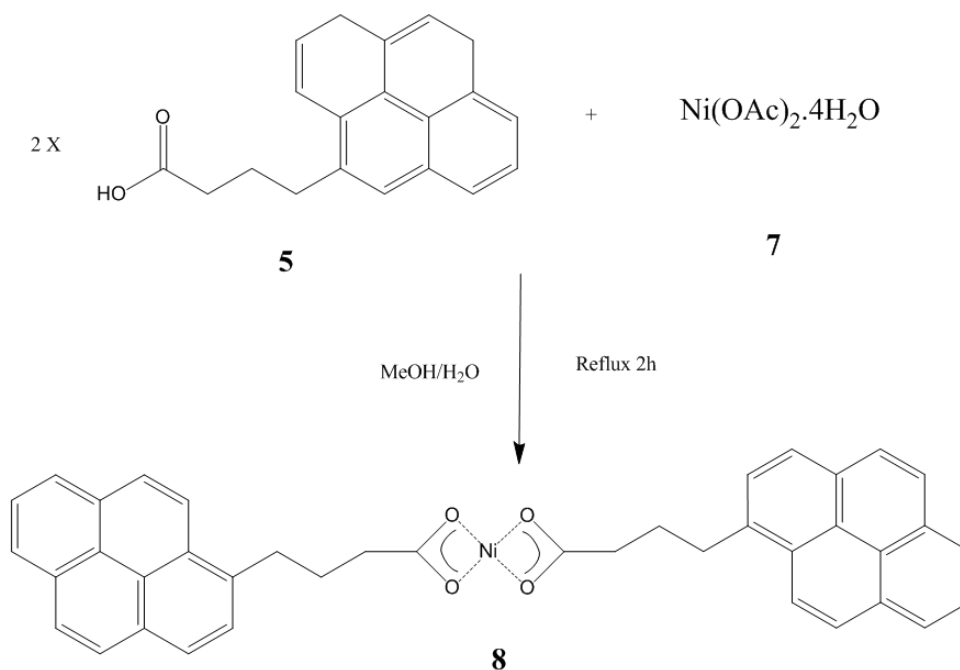
¹H RMN (300MHz, CDCl₃), δ (ppm): 8.28 (d, J=9.3Hz, 1H), 8.20-7.94 (m, 7H), 7.83 (d, J= 7.8 Hz, 1H), 7.38-7.18 (m, 14 H), 5.64 (s, 1H), 4.43 (d, J= 5.7 Hz, 2H), 3.40 (t, J=7.1 Hz, 2H), 2.36-2.17 (m, 4H)

³¹P RMN (121 MHz, CDCl₃), δ (ppm): -5.32

HRMS-ESI : m/z calculé pour C₃₉H₃₃ONP : 562,22943, m/z trouvé : 562,22934

II.3 Synthèse des précurseurs métalliques

II.3.1 Synthèse du précurseur de nickel



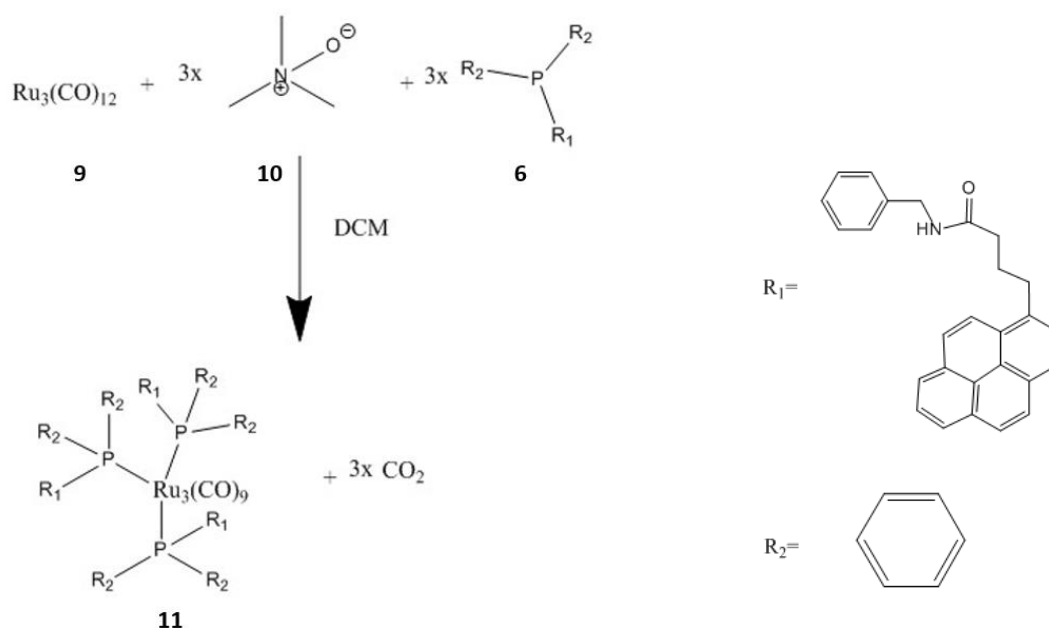
0,5 g (1 éq., 2 mmol) d'acétate de nickel tetrahydraté (**7**) et 1,15 g (2 éq., 4 mmol) d'acide pyrène butyrique (**5**) sont ajoutés dans un ballon de 100 ml équipé d'un réfrigérant. 75 ml d'un mélange méthanol/eau (9/1 en volume) sont ajoutés et le tout est chauffé à reflux pendant 2 heures. La solution est laissée refroidir à température ambiante et est ensuite filtrée. Le solvant est évaporé afin d'obtenir un solide turquoise.

Rendement expérimental : 45%

IR (ν , cm⁻¹) : 1698 (ν C=O), 1407 (ν C=O), 837

HRMS-ESI : m/z calculé pour C₄₀H₃₁O₄Ni : 633,1654, m/z trouvé : 633,15748

II.3.2 Synthèse du précurseur de ruthénium



100 mg (1 éq., 0,156 mmol) de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (**9**) et 52,019 mg (4,44 éq., 0,693 mmol) d'oxyde de triméthylamine (**10**) sont introduits dans 90 ml de dichlorométhane. Après 5 minutes sous agitation, 262,852 mg (3 éq., 0,467 mmol) du ligand (**6**) est ajouté et la réaction est agitée une heure. Ensuite, le solvant est évaporé au rotavapor et le produit est purifié par colonne chromatographique (éluant dichlorométhane/ éthyl acétate 80/20).

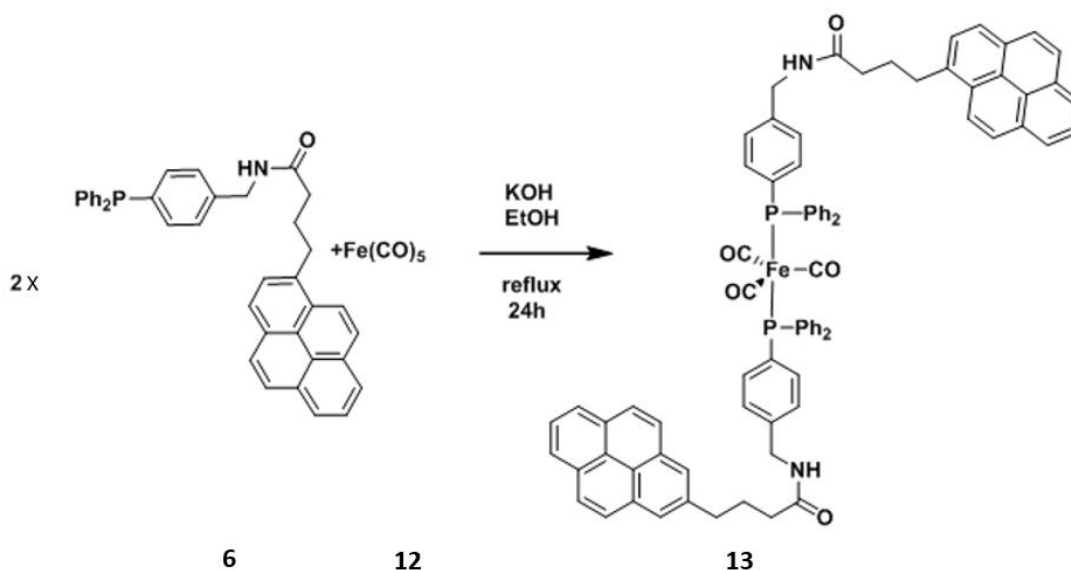
Rendement expérimental : 32%

^{31}P RMN (121 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 38 ppm

IR (ν , cm^{-1}) : 1979 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1968 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

HRMS-ESI : m/z calculé pour $[\text{M}-3\text{H}^+]$: 2240,34 ; m/z trouvé : 2011,33243

II.3.3 Synthèse du précurseur de fer



Dans un ballon Schlenk équipé d'un réfrigérant et mis sous atmosphère inerte, 34 mg (1 éq., 0,18 mmol) de Fe(CO)_5 (**12**) sont dissouts dans une solution de 0,02 g (2 éq., 0,36 mmol) de KOH dans 20 ml d'éthanol absolu dégazé. La solution est agitée pendant 1 heure avant d'ajouter 0,2 g (2 éq., 0,36 mmol) de ligand (**6**). La solution est ensuite chauffée à reflux à 80°C pendant 24h. La solution est ensuite refroidie et filtrée et le solide jaune filtré est lavé successivement avec de l'éthanol, de l'eau et de l'éthanol à nouveau. Le solide est ensuite dissout dans du dichlorométhane et la solution est filtrée et séchée sur MgSO_4 . Le solvant est ensuite évaporé au rotavapor.

Rendement expérimental : 12%

HRMS-ESI : m/z calculé pour $\text{C}_{81}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_5\text{P}_2\text{Fe}$: 1262,3640, m/z trouvé : 1262,36

^{31}P RMN (121 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 82,45

IR (ν , cm^{-1}) : 1876 ($\nu_{\text{C=O}}$)

II.4 Synthèse des catalyseurs

100 mg de GNP C750 sont introduits dans un ballon de 50 ml avec 30 ml de DCM (ou 30 ml de méthanol dans le cas où des catalyseurs à base de Ni sont préparés) et le ballon est placé dans un bain à ultrasons pendant 45 minutes.

Tableau 2 : Conditions de synthèse des différents catalyseurs

Précurseur	Masses de précurseur introduites (mg)	Solvant utilisé	Température de pyrolyse (°C)	Durée
Ru	7,4 à 21,1	Dichlorométhane	400/600	1h
Fe	4,5 à 24,1	Dichlorométhane	400/600	1h
Ni	6,9 à 100	Méthanol	400/600	1h

Les précurseurs métalliques de Ru, Fe et Ni, dont la masse varie en fonction de la quantité désirée sur le support (Tableau 2), sont introduits en solution sous forme solide ou en solution avec le solvant correspondant en fonction du métal utilisé. La solution est agitée pendant 1 heure avant de filtrer sur un filtre PVDF Durapore (avec une taille de pores de 0,45 μm) et de rincer le solide avec le solvant d'imprégnation. Le solide obtenu est ensuite séché à 100°C avant d'être pyrolysé au four tubulaire sous atmosphère d'Ar/H₂ (95/5) à 400°C ou à 600°C. Pour ce faire, la température du four est montée à la température voulue à une vitesse de 100°C par heure avant d'être maintenue 1 heure à la température voulue avant de laisser à refroidir naturellement jusqu'à la température ambiante.

II.5 Tests catalytiques

60 mg de catalyseur est introduit, avec 0,5 g de D-glucose, dans 120 ml d'eau milliQ dans un réacteur batch (autoclave en acier inoxydable de 300 ml PARR, équipé d'un système de chauffage et de refroidissement et d'une pale d'agitation). Le réacteur est scellé et placé dans la calotte de chauffage. Le système est purgé 3 fois à l'azote et 3 fois à l'hydrogène avant de mettre une pression de 4 bars d'hydrogène. Le système est ensuite chauffé à la température désignée (160°C ou 150°C). Ensuite, la pression d'hydrogène est montée à 30 bars et l'agitation est activée à 1700 rpm pendant 2 ou 4 heures. Après la réaction, le système est refroidi à température ambiante avant de purger le système de l'hydrogène. La solution est ensuite filtrée sur une membrane en PTFE (0,22 μm). Le filtrat est récupéré et ajusté dans un jaugé à 250 ml avec de l'eau milliQ avant d'être stocké au frigo et analysé par HPLC. Le catalyseur solide est récupéré et séché au four à 130°C pendant 15 minutes.

II.6 Caractérisations

II.6.1 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker (300 MHz pour le ^1H et 121 MHz pour le ^{31}P). Les échantillons ont été mis en solution dans du chloroforme deutéré pour analyse RMN et placés dans des tubes en quartz. Les spectres RMN ont ensuite été traités grâce au programme « Mnova ».

II.6.2 Spectroscopie infrarouge (IR)

Les analyses infrarouges ont été réalisées sur un spectromètre Spectrum Two FT-IR de Perkin Elmer basé sur un interféromètre DynaScan avec des fenêtres en KBr qui permet d'obtenir des données de 8300 cm^{-1} à 350 cm^{-1} et avec une résolution de $0,5\text{ cm}^{-1}$. Les produits analysés ont été mis en solution dans du dichlorométhane et introduits dans une cellule liquide et les analyses ont été conduites entre 1850 et 2200 cm^{-1} .

II.6.3 Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre SSI-X-probe (SSX-100/206) de FISONS. Les échantillons sont fixés sur un papier collant double-face préalablement placé sur les cupules en laiton. Celles-ci sont ensuite disposées dans un carrousel Macor. Une grille en nickel est fixée sur le support afin d'éviter les effets de charge et, durant l'analyse, les charges créées en surface sont neutralisées par un canon à électron avec une énergie de 8 eV.

Dans le cadre de ce mémoire, les pics analysés sont : Ni2p, O1s, N1s, C1s, Ru3p, Fe2p et P2p. Le traitement des données a été fait à l'aide du programme CasaXPS en décomposant les pics en sommes de Gaussiennes/Lorentziennes (85/15), après avoir réalisé une soustraction de ligne de base de type Shirley. La calibration est faite en référence au pic C1s de la composante C-(C,H) dont l'énergie de liaison est fixée à 284,8 eV.

II.6.4 Diffraction des rayons X (DRX)

Les analyses sont réalisées grâce à un diffractomètre D8 Advanced de chez Bruker équipé d'un détecteur linkeye XE-T. L'analyse est faite en utilisant une géométrie de Bragg Brentano en faisant varier l'angle 2θ de 5° à 80° par pas de $0,015^\circ$ avec un temps d'intégration de 0,15 secondes. La source de rayons X est une cathode de cuivre (K_{α} 1,2 ; 1,5418 nm – K_{β} filtré par le détecteur). Pour le traitement de données, le logiciel utilisé est EVA de Bruker et les

diffractogrammes expérimentaux obtenus sont comparés avec ceux des bases de données COD et PDF-2.

II.6.5 Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP)

Les analyses ICP ont été réalisées par « MEDAC LTD » grâce à leur système Varian Vista MPX ICP-OES avec mise en solution acide des échantillons avant analyse.

II.6.6 Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)

Les analyses ont été réalisées avec un système Waters 1525 équipé d'un détecteur à indice de réfraction Waters 2414 ainsi qu'un passeur L-7200 Merck Hitachi. La colonne utilisée est une Aminex HPX-87C (300 mm x 7,8 mm) de Bio-RAD. L'éluant utilisé est de l'eau milliQ (18 MΩ à 25°C) avec un flux de 0,5 ml/min. Les échantillons sont injectés par volume de 25 µl et les températures du détecteur et de la colonne sont fixées respectivement à 30°C et 85°C.

Pour le traitement des données HPLC, les concentrations en glucose et sorbitol dans nos filtrats de tests catalytiques sont calculées via l'aire des pics à partir de droites de calibration (Figure 19 et 20) précédemment réalisées par Samuel Carlier. Après l'obtention des concentrations, la sélectivité (S) en sorbitol et la conversion (X) en glucose sont calculés comme suit :

$$X = \frac{C_{i,glucose} - C_{f,glucose}}{C_{i,glucose}} * 100$$

$$S = \frac{C_{f,sorbitol}}{C_{i,glucose} - C_{f,glucose}} * 100$$

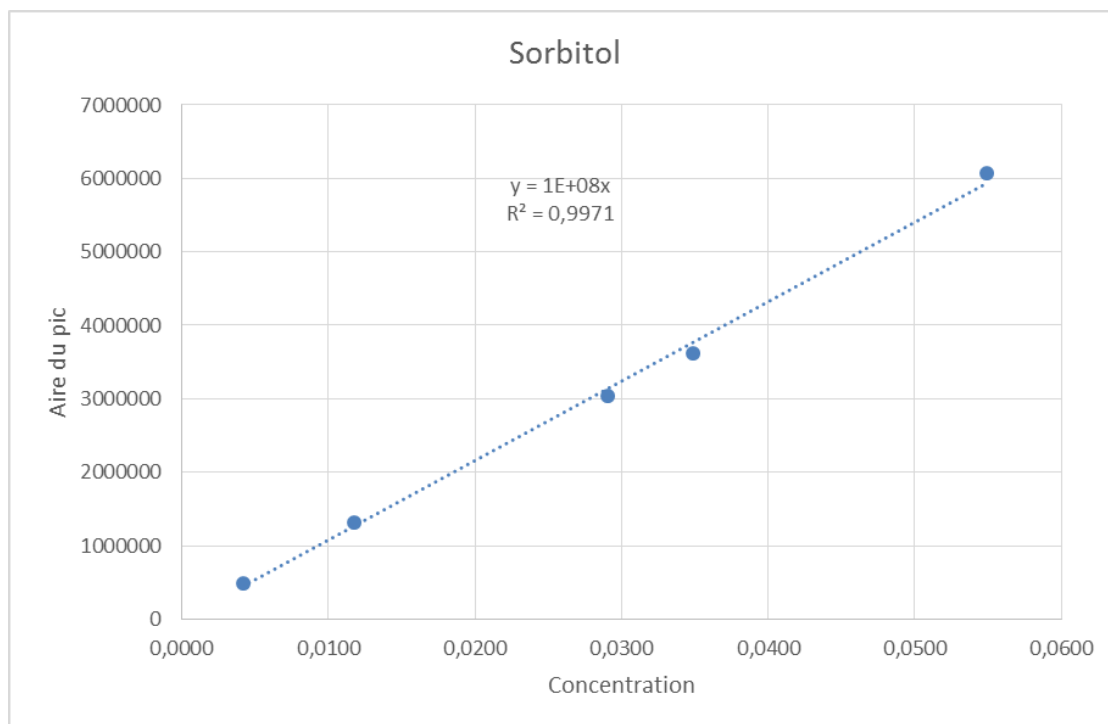


Figure 19: Droite de calibration HPLC pour le sorbitol

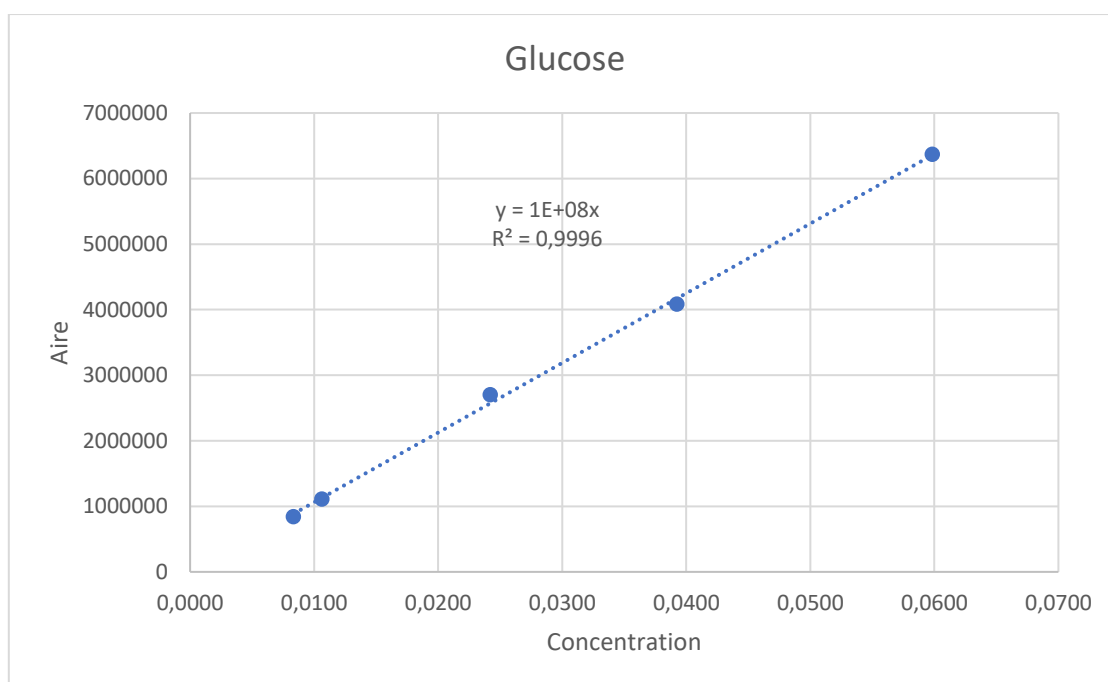


Figure 20: Droite de calibration HPLC pour le glucose

II.6.7 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Les images TEM ont été réalisées avec un microscope LEO 922 équipé d'un filtre OMEGA. Les échantillons ont été mis en suspension dans le dichlorométhane sous ultrasons pour disperser les particules solides. Une goutte de surnageant est déposée sur un film de carbone percé

supporté sur une grille en cuivre (Electron Microscopy Sciences). Les échantillons, préparés le jour précédant l'analyse, sont séchés sous vide à température ambiante avant imagerie.

II.6.8 Spectrométrie de masse (MS)

Les analyses ont été faites sur un spectromètre Q-Exactive orbitrap de ThermoFisher avec ionisation des échantillons par ESI. Les visualisations des spectres de masse ont été faites via Isotope Viewer program (version 1.0).

III. Résultats

Afin de préparer différents précurseurs à base de métaux présentant un groupement pyrène, permettant des interactions π - π optimales avec la surface du graphène, deux stratégies ont été développées : (i) dans le cas du nickel, l'acide pyrène butyrique réagira directement avec l'acétate de Ni par échange de ligand carboxylate tandis que (ii) dans le cas du fer et du ruthénium, des composés carbonylés seront utilisés comme point de départ, nécessitant l'obtention d'une phosphine liée au groupement pyrène. A nouveau, la synthèse du précurseur se fera par échange de ligand : ici CO/phosphine. Ce composé phosphine-pyrène n'étant pas commercial, nous commenceront par présenter sa synthèse.

III.1 Synthèse du ligand

La synthèse du ligand phosphine-pyrène se fait en 3 étapes à partir de produits commerciaux. Chaque intermédiaire a été isolé et caractérisé¹¹¹.

La première étape est la synthèse du diphénylphosphinobenzonitrile (**3**) (Figure 21). Cette étape est très sensible à l'oxygène à cause de l'oxydation très rapide du phosphore, il a été nécessaire d'optimiser les conditions de la réaction afin d'obtenir une phosphine non oxydée de manière reproductible.

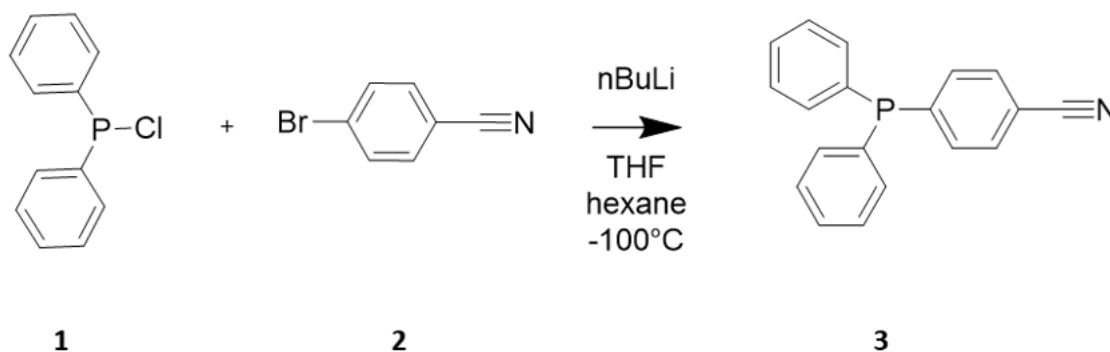


Figure 21: Synthèse du diphénylphosphinobenzonitrile (**3**)

La synthèse a été réalisée dans un ballon Schlenk en réalisant trois cycles vide/argon afin de travailler dans des conditions chimiquement inertes. Tout d'abord, la réaction a été réalisée avec un réactif chlorodiphénylphosphine (Ph_2PCI) datant de plusieurs mois et qui n'était pas stocké sous atmosphère inerte. Plusieurs essais faits à partir de ce réactif ont donné, dans la plupart des cas, des phosphines oxydées qui donnent des pics situés entre 24 et 30 ppm dans

le spectre RMN du phosphore (^{31}P) en plus du produit désiré qui donne un pic caractéristique à -4,33 ppm. (Figure 22)

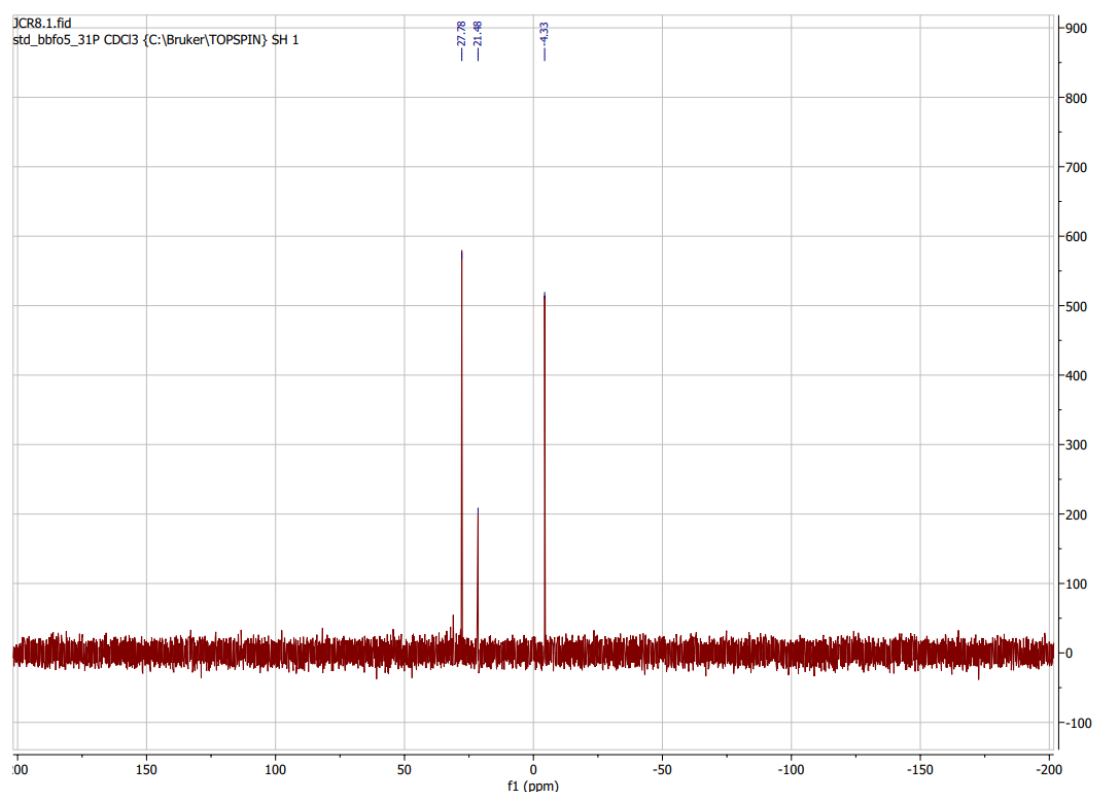


Figure 22: Spectre RMN du phosphore (^{31}P) du diphénylphosphinobenzonitrile (**3**) obtenu à partir d'un réactif stocké sous air

Lors de ces essais, le flambage du schlenk avant la réaction a été testé afin d'éliminer toute trace d'eau mais n'a pas donné d'avantages d'amélioration. Le produit diphénylphosphinobenzonitrile (**3**) est obtenu mais pas de manière reproductible. Le flambage a cependant été gardé par la suite afin de s'assurer de l'inertage du milieu réactionnel.

La RMN du phosphore du produit de départ nous a prouvé qu'il était oxydé à plus de 80%. L'exposition du Ph_2PCI à l'air libre pendant de nombreux mois ayant été délétère, une nouvelle bouteille de chlorodiphénylphosphine a été achetée, cependant la synthèse avec la nouvelle phosphine n'a pas forcément été plus efficace.

De ce fait, des changements dans le work-up de la réaction ont été envisagés, notamment dans la rapidité d'exécution et dans les quantités d'eau utilisées pour le lavage. Ainsi, après la réaction, la solution a été lavée aussi rapidement que possible avec une petite quantité de

NaOH 1 M aqueux puis extraite 2 fois et séchée sur MgSO_4 avec d'être mise au rotavapor rapidement.

Ceci n'affectant pas les résultats de manière positive, il a été décidé de stocker le Ph_2PCI sous atmosphère d'azote après avoir fait buller un flux d'azote dans le liquide. Ainsi, le réactif n'a jamais été exposé à l'atmosphère ambiante. Après cette ultime modification, les synthèses de la diphénylphosphinobenzonitrile (**3**) réalisées ont toutes donné des résultats concluants avec uniquement de la phosphine non oxydée et des rendements allant jusqu'à 90% (Figure 23).

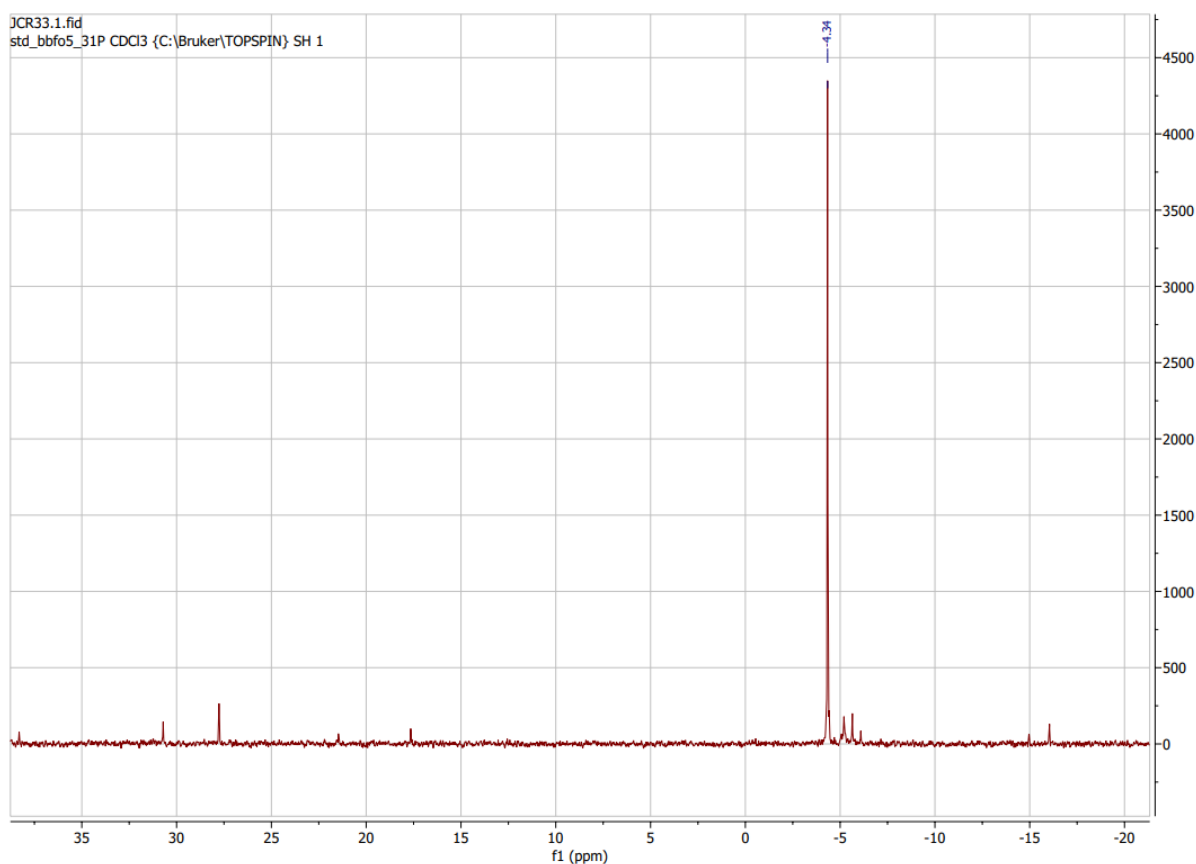


Figure 23: Spectre ^{31}P RMN du diphénylphosphinobenzonitrile (**3**) obtenu dans les conditions les plus strictes.

La deuxième étape est une réduction de la fonction benzonitrile en amine. La synthèse de la diphénylphosphinophénylméthylamine (**4**) a été réalisée avec succès en utilisant les conditions reprises à la Figure 24.

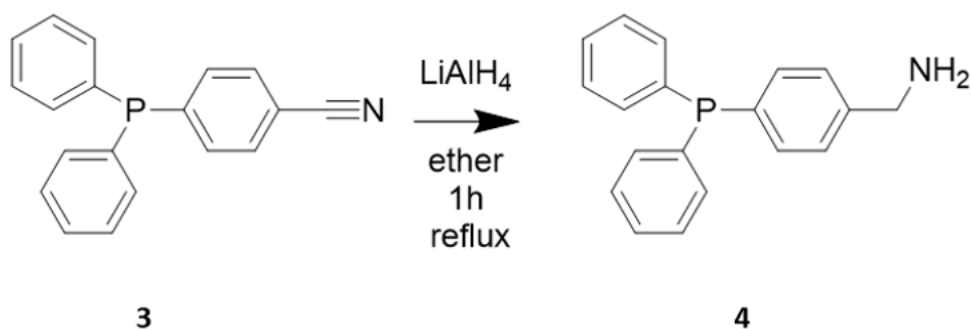


Figure 24: Synthèse de la diphenylphosphinophénylméthylamine (**4**)

Une purification par colonne chromatographique mène au produit désiré pur avec des rendements allant jusque 60%. La structure est confirmée par RMN ^1H et la présence d'un pic en RMN ^{31}P à -6,12 ppm (voir Annexe).

Pour la dernière étape, on fait réagir l'acide pyrène butyrique (**5**) avec la diphenylphosphinophénylméthylamine (**4**) pendant 5 heures à température ambiante pour faire le couplage peptidique.

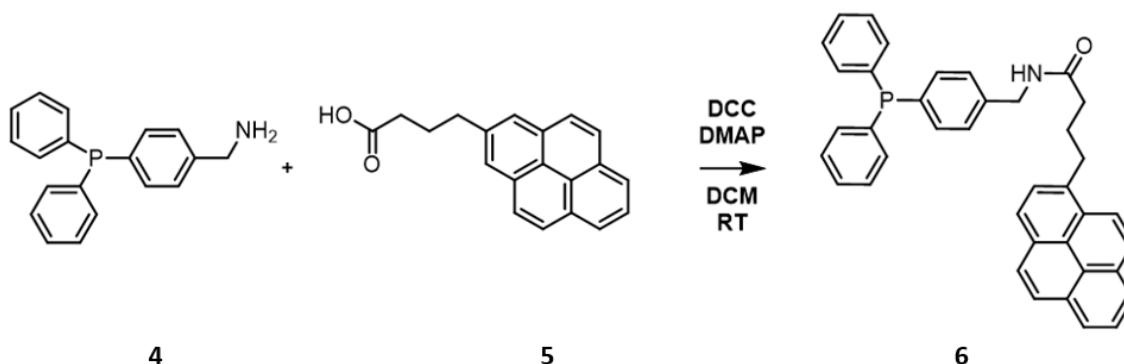


Figure 25: Synthèse du ligand (**6**) dérivé de l'acide pyrène butyrique (**5**)

La difficulté de différenciation des phases lors de l'extraction de la solution a entraîné des faibles rendements lors des premiers essais (environ 10%). L'ajout d'une quantité plus importante de solvant organique a permis une meilleure différenciation des phases organique et aqueuse, ce qui a entraîné une augmentation du rendement. Après purification par colonne chromatographique, le produit pur est obtenu avec un rendement allant jusqu'à 45% (Figures 26 et 27).

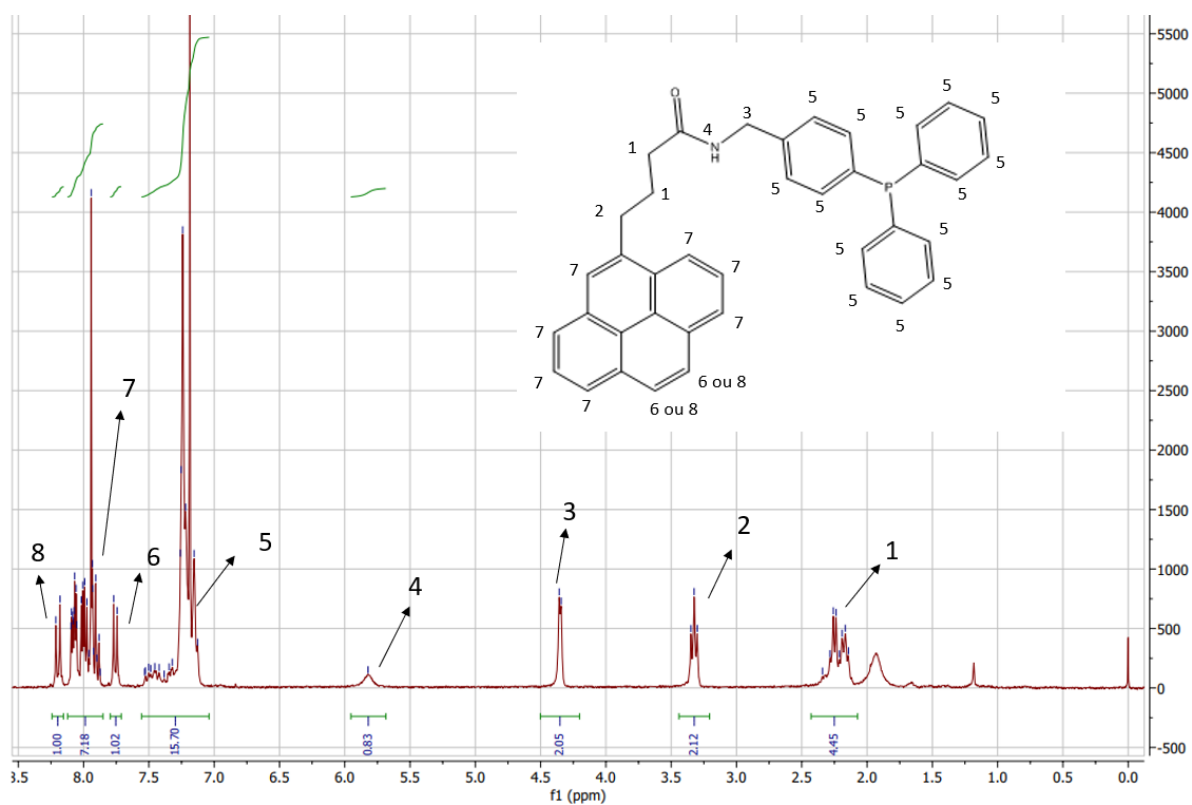


Figure 26: Spectre ¹H RMN du ligand (6)

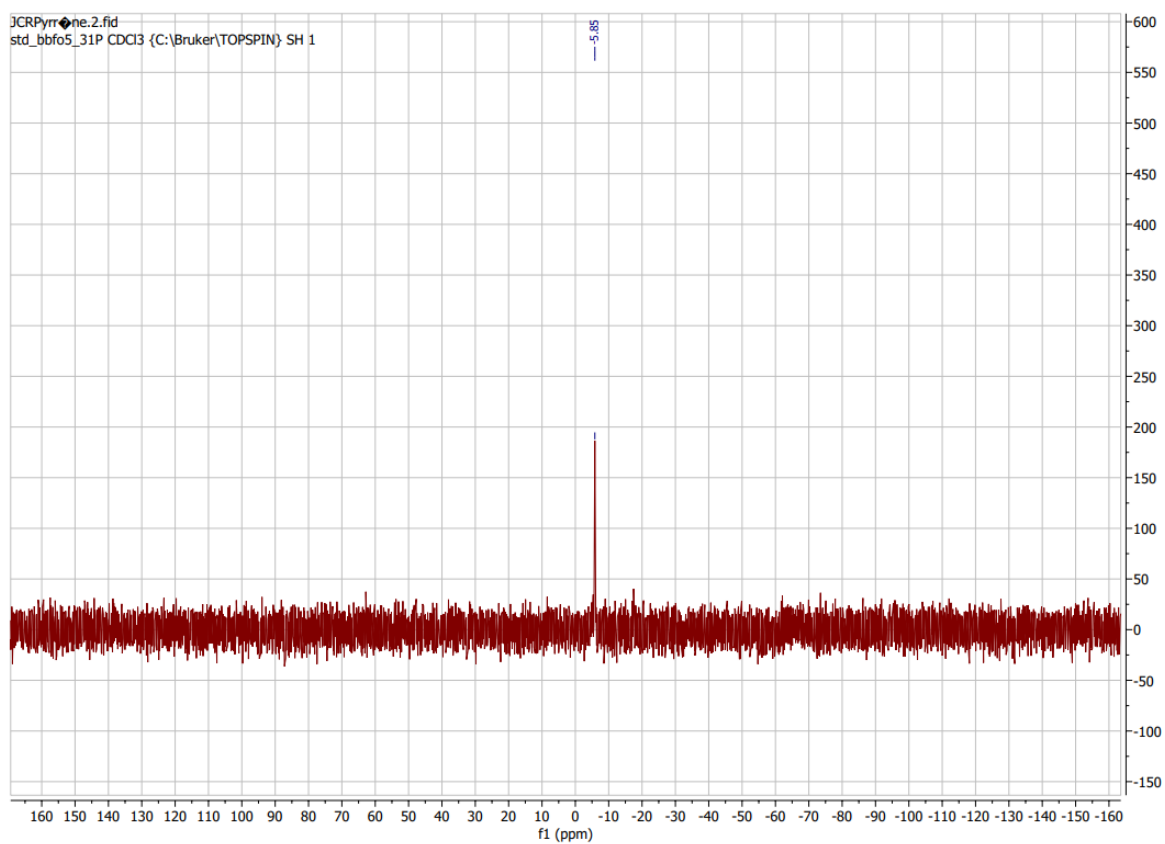


Figure 27: Spectre ³¹P RMN du ligand (6)

En spectrométrie de masse, on observe un pic à 562,22934 alors que la valeur calculée pour la formule $C_{39}H_{33}ONP$ est m/z 562,22943. On peut donc en conclure que nous avons bien obtenu le produit désiré.

La synthèse du ligand à base de phosphine portant le groupement pyrène étant réalisée, nous pouvons donc maintenant synthétiser nos précurseurs métalliques de nickel, fer et ruthénium.

III.2 Synthèse des précurseurs

III.2.1 Précurseur de nickel

Le premier composé synthétisé est celui de nickel. L'acétate tétrahydraté (**7**) est utilisé comme réactif pour le métal et dans ce cas-ci le ligand est le pyrène portant la fonction acide carboxylique (**5**), qui est commercial. L'ion carboxylate ou l'acétate ($RCOO^-$) peut coordonner le métal de plusieurs façons différentes (Figure 28) : soit comme un ligand unidentat (**B**), soit comme un ligand chélatant (**C**) ou encore comme un ligand pontant (**D**)¹⁰⁴.

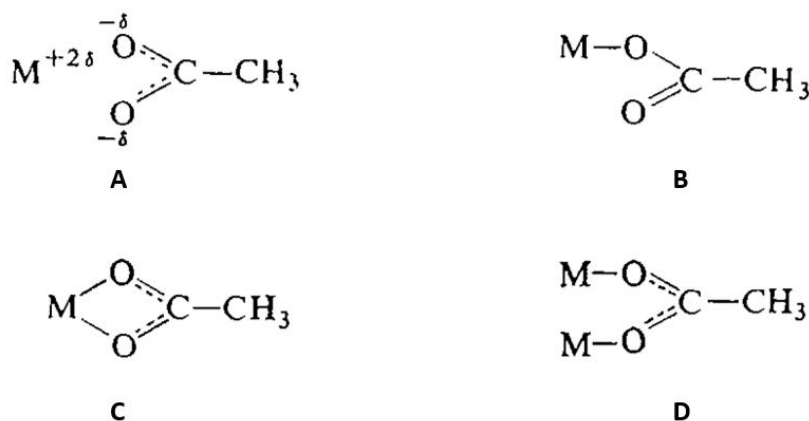


Figure 28: Différents modes de coordination entre un métal et un ligand carboxylate

Le type de coordination de l'ion carboxylate peut être déterminé à l'aide de la spectroscopie infra-rouge en fonction de la fréquence de vibration du lien carbone-oxygène. La coordination unidentate élimine l'équivalence entre les deux oxygènes du groupement carboxylate. Le lien carbone-oxygène étant affecté, une configuration de pseudo-ester est obtenue. Ceci devrait augmenter les fréquences des vibrations asymétriques (ν_{asym}), diminuer les symétriques (ν_{sym}) et augmenter l'écart entre les fréquences ($\Delta \geq 200 \text{ cm}^{-1}$) par rapport au carboxylate libre. La

coordination bidentate déplace les 2 fréquences dans la même direction, ce qui diminue l'écart entre elles.

L'acétate de nickel tetrahydraté est connu comme un composé octaédrique, le métal est coordonné par quatre oxygènes de molécules d'eau et deux oxygènes du groupement acétate unidentat. Cependant, on observe un écart Δ plus petit que 200 cm^{-1} entre les fréquences asymétrique ($\nu_{\text{asym}} = 1560\text{ cm}^{-1}$) et symétrique ($\nu_{\text{sym}} = 1420\text{ cm}^{-1}$) dans le spectre IR (Figure 50). La raison de cela est que l'oxygène de l'acétate qui n'est pas coordonné au métal fait des ponts hydrogènes avec les ligands voisins, ce qui donne un arrangement « pseudo-pontant »¹⁰⁵.

Notre acétate de départ unidentat (**7**) est mis en présence de l'acide pyrènebutyrique (**5**). La réaction (Figure 29) nous conduit à la formation d'un produit d'échange de ligands. En spectrométrie de masse, on observe un pic à 633,15721 alors que la valeur calculée pour la formule $\text{C}_{40}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{Ni}$ est m/z 633,15703. On peut donc en conclure que le précurseur de nickel a bien été synthétisé et qu'il porte 2 ligands par atome de nickel. Ce spectre de masse nous indique aussi que le produit obtenu n'est pas tetrahydraté.

Le spectre RMN confirme le produit obtenu. Le spectre IR ne nous permet pas de déterminer avec certitude le type de coordination dans le produit (**8**). Cette incertitude provient probablement du produit de départ qui est pseudo-pontant. Nous supposons donc que les carboxylates sont chélatants.

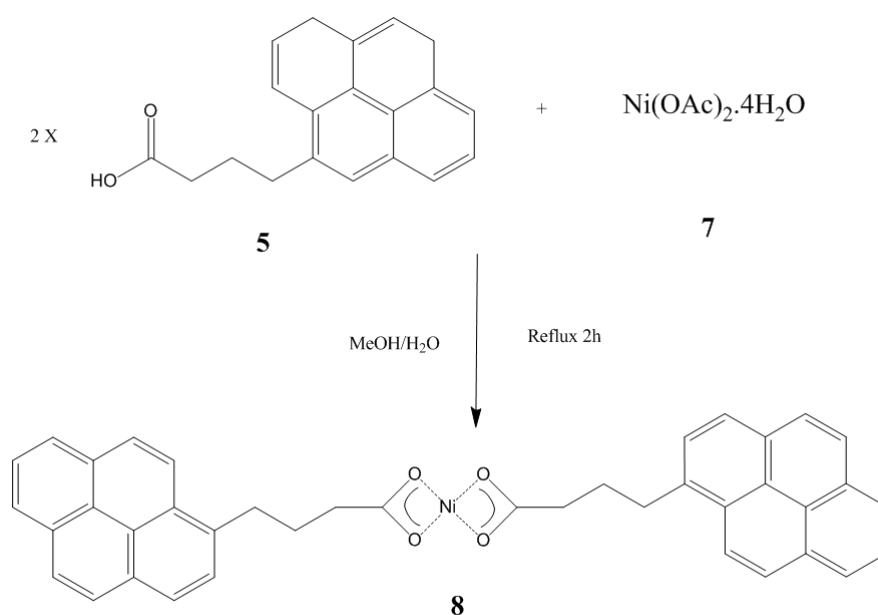


Figure 29: Synthèse du précurseur de nickel (**8**)

Au vu de la similarité des spectres IR du précurseur de nickel et de l'acide pyrène butyrique¹⁰⁶, il n'est pas possible d'affirmer que le précurseur de nickel est pur et il est possible que de l'acide pyrène butyrique soit encore présent dans le produit. En effet, les fréquences de vibration C=O asymétriques à 1698 cm^{-1} (ν_{asym}) et symétriques à 1407 cm^{-1} et à 837 cm^{-1} sont caractéristiques de notre précurseur de nickel mais peuvent se superposer aux pics de l'acide pyrène butyrique qui se situent également dans ces gammes de valeurs (Figure 30).

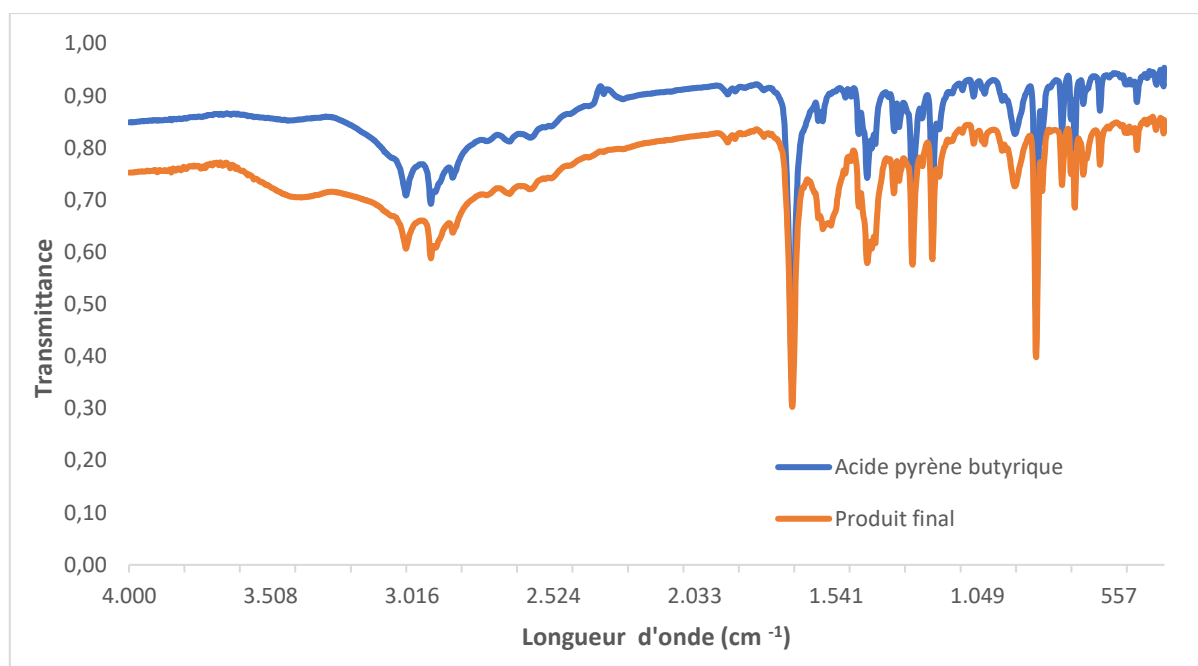


Figure 30: Spectres IR du précurseur **(8)** de nickel et de l'acide pyrène butyrique **(5)**

III.2.2 Précurseur de ruthénium

La synthèse du précurseur de ruthénium a d'abord été tentée en visant un échange d'un équivalent du ligand phosphine synthétisé précédemment **(6)** pour un équivalent de dodécacarbonyle de triruthénium, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. La réaction entre le cluster et le ligand est suivie par la spectroscopie infra-rouge pendant 24 heures. Au cours de ce suivi, nous remarquons la formation d'un mélange de produits, malgré la stœchiométrie 1 pour 1, bien respectée.

La spectroscopie IR est un outil puissant pour suivre les échanges de ligands carbonyles dû à la zone du stretching caractéristique des ligands CO. Les différents ligands CO liés aux atomes de ruthénium possèdent une orbitale HOMO antiliante σ^* et une orbitale LUMO antiliante π^* . Lorsque ces CO deviennent donneurs, les électrons de la HOMO sont partagés avec l'accepteur, vidant ainsi la σ^* antiliante et stabilisant ainsi la liaison C-O. Au contraire, lorsque ces CO sont accepteurs, la π^* est remplie et la liaison C-O est donc déstabilisée. L'introduction

de ligands autres que les CO induit une modification dans la structure électronique du métal et les pics du CO en infrarouge seront déplacés.

Etant donné que la phosphine utilisée est un meilleur électrodonneur que le CO (et surtout un moins bon π -accepteur), le remplacement d'un ligand CO par la phosphine rend le métal plus riche en électrons. Ceci induit une meilleure rétrodonation vers les ligands CO, ce qui enrichit les orbitales antiliantes et mène à une déstabilisation de la liaison CO. Une déstabilisation de la liaison CO mène à une baisse de la fréquence de stretching de la liaison CO, ce qui est observable dans les spectres IR. C'est en effet ce qui est observé ici, en comparant les spectres IR du réactif et des produits (Figure 31). Cependant, avec des temps de réactions au-delà de 15 minutes, on observe des pics moins bien définis, ce qui est probablement dû à des réactions secondaires de décomposition.

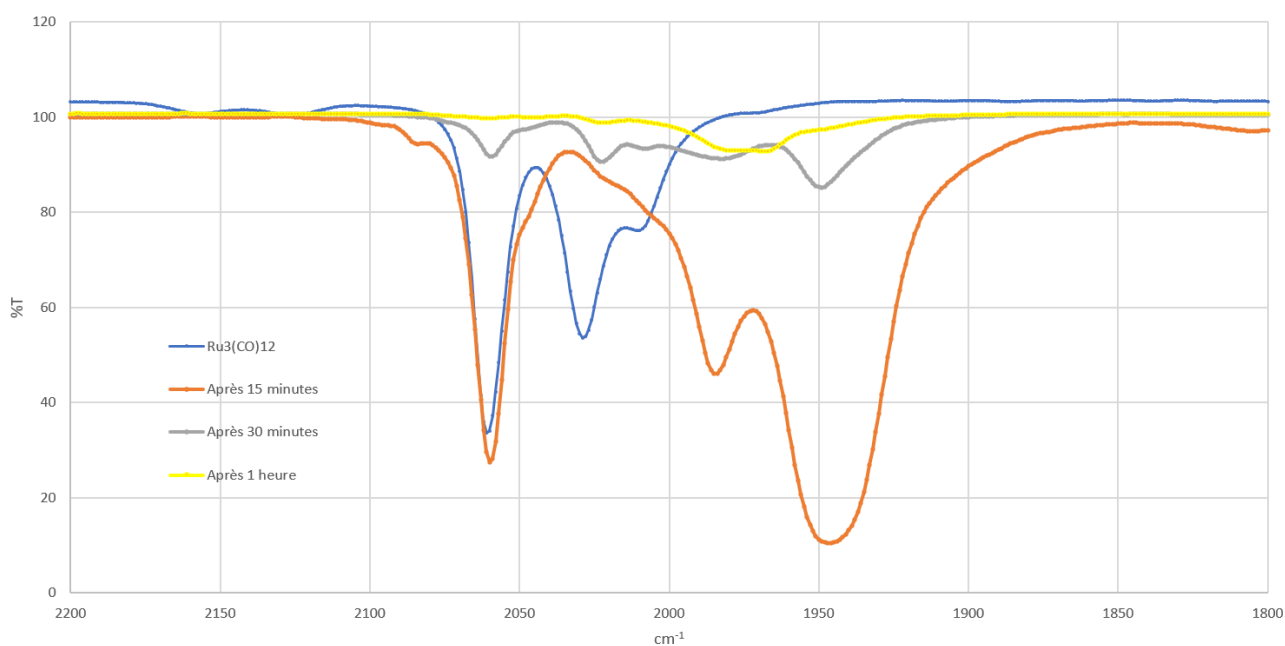


Figure 31: Suivi infrarouge de la réaction de synthèse du précurseur de ruthénium

Nous supposons que les produits formés au cours de la réaction sont mono-, bi- ou tri-substitués (Figure 32). Il reste également le réactif de départ qui n'a pas réagi, qui est visible sur la CCM (chromatographie sur couche mince, Figure 33). En effet, on observe plusieurs taches : une orange, une jaune et une rouge (Produit J Figure 33). La formation de plusieurs

produits peut être expliquée par la forte réactivité du cluster Ru₃ déjà décrite par Deeming en 1995.¹⁰⁷

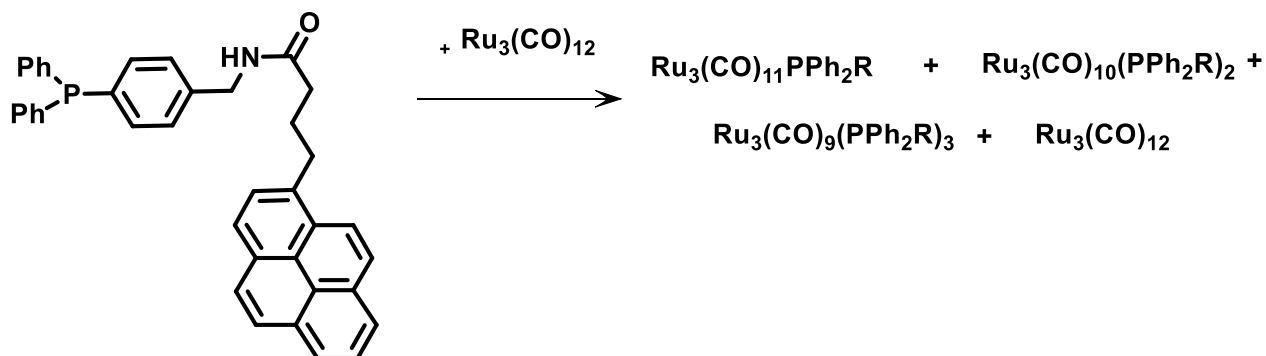


Figure 32: Synthèse des clusters de ruthénium mono-, bi- ou tri- substitués



Figure 33: CCM du précurseur de ruthénium après colonne (N) et avant colonne (J)

Afin d'optimiser le temps de la réaction trop long, le faible rendement ainsi que d'éviter la formation de plusieurs produits, la synthèse a été modifiée.¹⁰⁸

Premièrement, l'utilisation d'un équivalent d'oxyde de triméthylamine et d'un équivalent du ligand pour un équivalent de Ru₃(CO)₁₂ a été envisagée (Figure 34) afin d'obtenir le produit monosubstitué¹⁰⁸. L'oxyde de triméthylamine est capable d'abstraire un ligand CO

sélectivement en l'oxydant en CO_2 , laissant une vacance de coordination qui pourra servir à l'arrivée de tout nouveau ligand présent dans le milieu réactionnel.

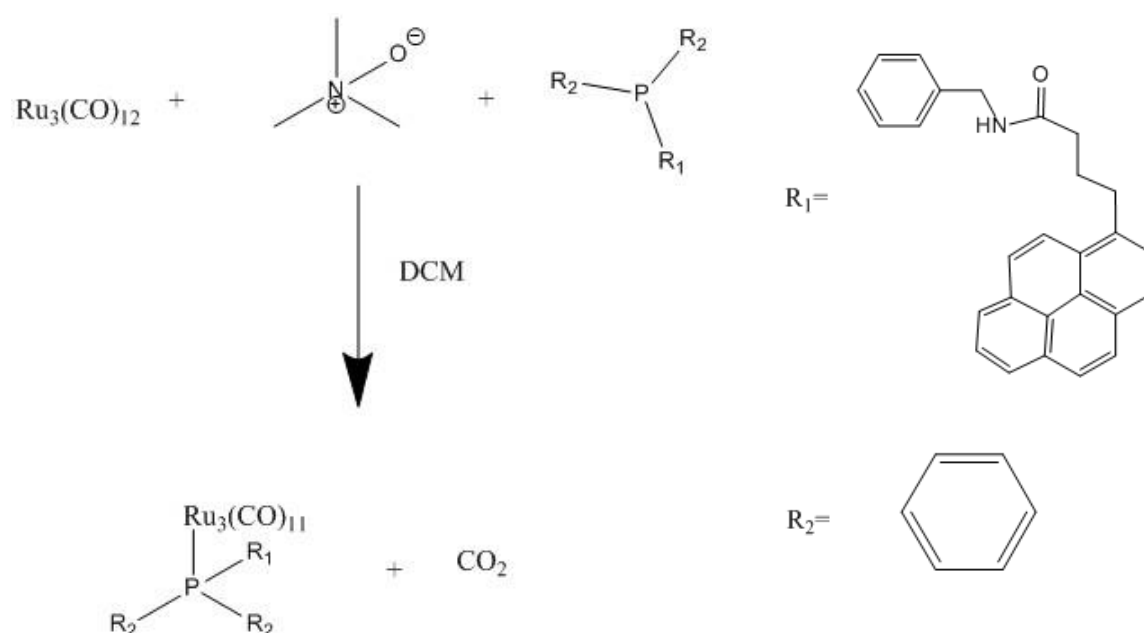


Figure 34: Synthèse du précurseur de ruthénium lié à un seul ligand

Cependant, malgré l'introduction de masses correspondant précisément aux nombres d'équivalents, différents produits étaient toujours détectés sur les CCM et en IR. Néanmoins, une réduction importante du temps de réaction a été observée, la réaction étant finie après 1 heure selon le suivi par IR. Plusieurs autres paramètres ont été variés également afin d'optimiser au mieux cette réaction : l'ordre d'introduction des réactifs ou encore la diminution de la température de la réaction. Nous n'avons pas réussi à n'avoir qu'un seul produit à la fin de la réaction et la purification sur colonne était donc inévitable, mais elle s'est avérée très compliquée.

Etant donné la complexité de la formation et de l'isolation du produit monosubstitué, la réaction utilisant 3 équivalents de l'oxyde de triméthylamine et 3 équivalents de ligand pour un équivalent de $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ a été réalisée. Cette réaction a été suivie par spectroscopie infra-rouge, comme dans le cas précédent. Nous observons toujours un mélange de produits malgré la stœchiométrie ajustée (courbe jaune, Figure 31).

La séparation des taches jaune et orange s'est avérée difficile, mais nous sommes parvenus à isoler le produit majoritaire (la tache rouge) par colonne chromatographique (produit N figure 33). Après la purification par colonne chromatographique, le rendement était, au maximum, de 20%. Le produit isolé est caractérisé afin de déterminer sa nature. Le spectre IR nous confirme l'absence de mélange (Figure 35). Le pic caractéristique se situe entre 1978 et 1967 cm^{-1} , ce qui nous indique la formation du produit trisubstitué. Etant donné que l'analyse RMN du phosphore ne donne qu'un seul pic à 38 ppm, les trois phosphores sont donc équivalents.

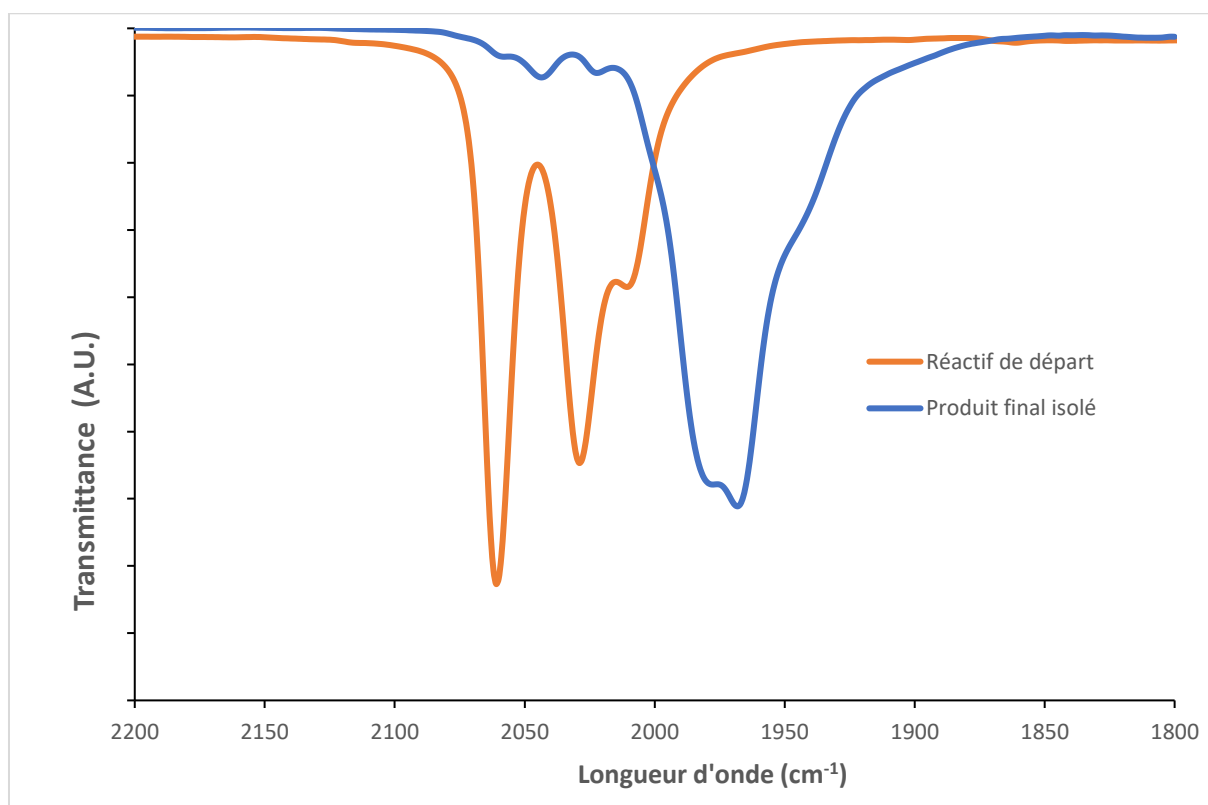


Figure 35: Spectre infrarouge du produit de départ ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) et du produit final lors de la réaction avec 3 équivalents de ligand, donnant le précurseur de ruthénium trisubstitué.

En spectrométrie de masse (Figure 36), la valeur théorique calculée pour l'ion moléculaire est m/z 2240,34, cependant, on n'observe pas de pic dans cette zone et les plus hauts pics observables sont aux alentours de m/z 2011. Étant donné les masses importantes visibles sur le spectre, la présence du précurseur de ruthénium avec 3 ligands est plus que probable, en effet, la perte d'un seul ligand entraînerait une chute de la masse molaire d'environ 560. De plus, le pic m/z 2011,33243 correspond à notre précurseur ayant perdu tous les CO (mais

conservant les 3 ligands pyrène) et auquel on aurait ajouté un atome de sodium. Le spectre de masse nous confirme donc aussi que c'est le produit tri-substitué qui a été obtenu.

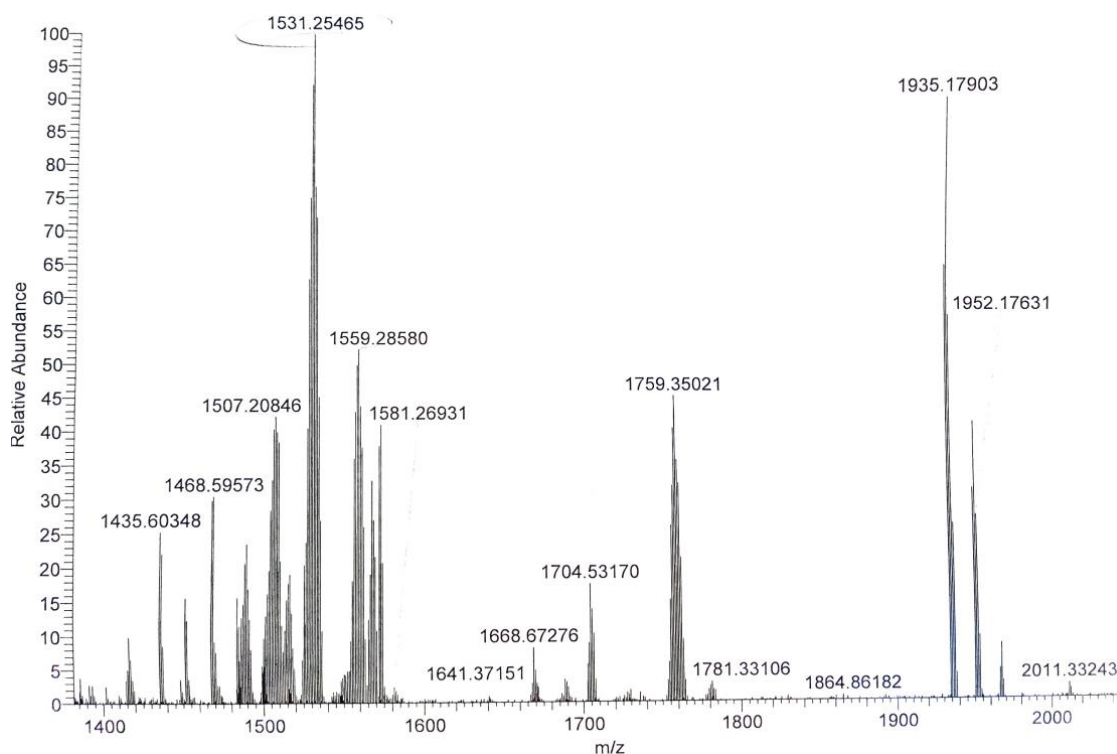


Figure 36: Spectre de masse du précurseur de ruthénium

Nous avons donc synthétisé un nouveau précurseur de ruthénium portant trois ligands pyrène.

III.2.3 Précurseur de fer

La synthèse du précurseur de fer est réalisée selon la synthèse de Brunet¹⁰⁹, une méthode simple et efficace pour obtenir le produit disubstitué. La réaction de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ et KOH donne un produit, $\text{KHF}(\text{CO})_4$, qui peut réagir avec le ligand phosphine et donner un seul produit, celui de la disubstitution¹¹⁰ (Figure 37).

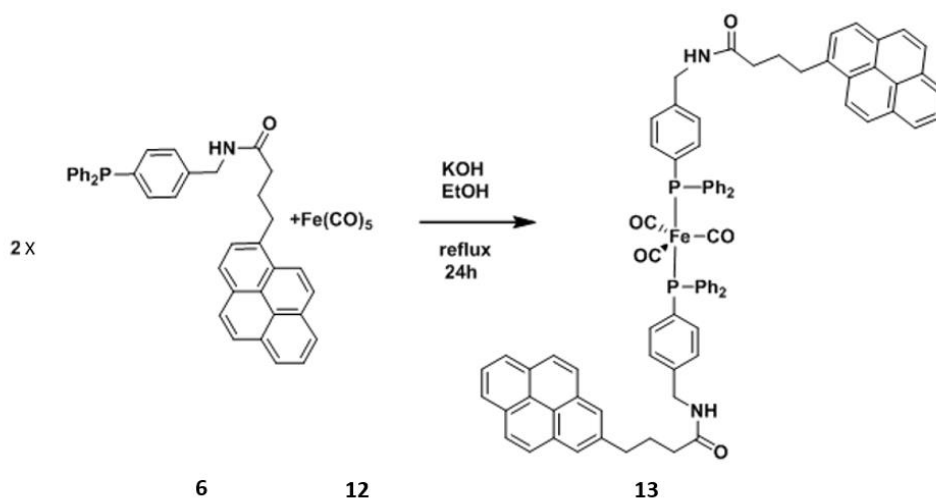
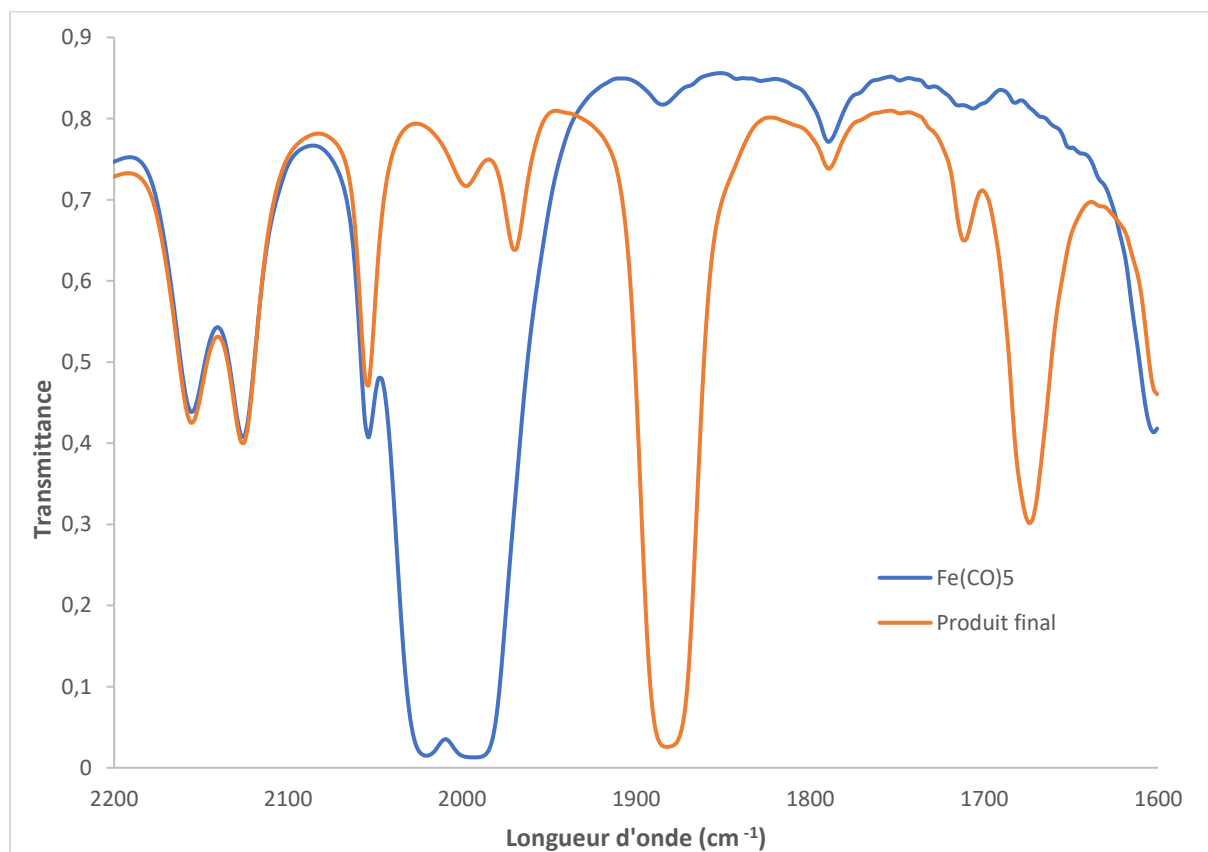


Figure 37: Synthèse du précurseur de fer (13)

Les analyses RMN (^{31}P -RMN : $\delta = 82$ ppm), IR (pic caractéristique de la disubstitution à 1876 cm^{-1}) et la spectroscopie de masse (m/z 1262,36) nous indiquent la formation d'un seul produit de disubstitution tel qu'attendu. Cette réaction ayant déjà été optimisée précédemment dans notre laboratoire, nous n'allons pas en discuter plus en avant dans le cadre de ce mémoire.



Etant donné le rendement très faible de cette réaction (20%) au maximum, l'impact du fer dans les catalyseurs bimétalliques n'a pas pu être étudié de manière exhaustive.

Nous pouvons passer maintenant à la préparation de nos catalyseurs avec les trois précurseurs synthétisés avec succès.

III.3 Préparation des catalyseurs, tests catalytiques et caractérisations

La préparation des catalyseurs a été réalisée par imprégnation du précurseur métallique sur les GNPs dans des conditions optimisées précédemment dans notre laboratoire (comme expliqué dans la section « Partie expérimentale »). L'utilisation d'un solvant polaire a été jugée nécessaire pour maintenir les interactions π - π lors de l'imprégnation à cause de la lipophilie du pyrène.¹¹¹ Plusieurs études ont montré que la température et la polarité du solvant influent grandement sur l'adsorption des pyrènes sur le support carboné.^{112 113}

Des combinaisons de un ou deux précurseurs différents, en proportions variables, ont été engagées dans ces imprégnations. Les catalyseurs sont ensuite activés par chauffage sous atmosphère inerte afin de former les nanoparticules mono- ou bimétalliques supportées sur GNPs. Un large panel de catalyseurs est ainsi préparé. Ils sont ensuite testés dans la réaction catalytique étudiée dans le cadre de ce mémoire et analysés par XPS, ICP, DRX et TEM.

III.3.1 Tests catalytiques

Afin d'étudier leurs performances, chaque catalyseur a donc été testé dans l'hydrogénation sélective de glucose en sorbitol dans un réacteur de type batch sous haute pression et sous haute température. Dans la plupart des cas, les chromatogrammes HPLC ont montré deux pics majoritaires correspondant au glucose (temps de rétention = 11,682 minutes) et au sorbitol (28,30 minutes) et de nombreux petits pics, correspondant à des produits secondaires formés durant la réaction comme par exemple le mannitol ou l'acide lévulinique (Figure 38 et 39).

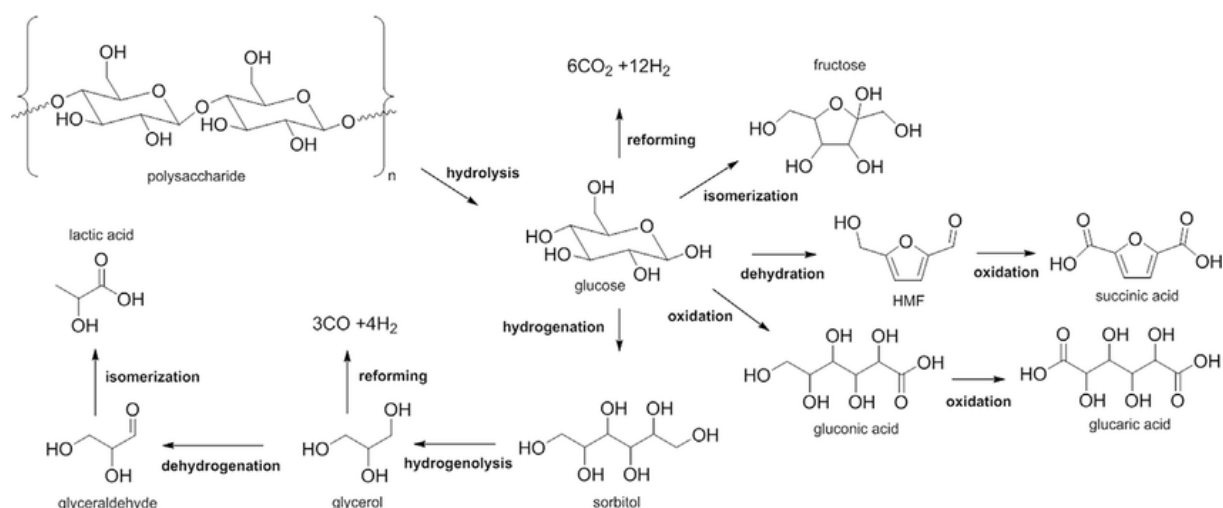


Figure 38: Principaux dérivés du glucose¹¹⁴

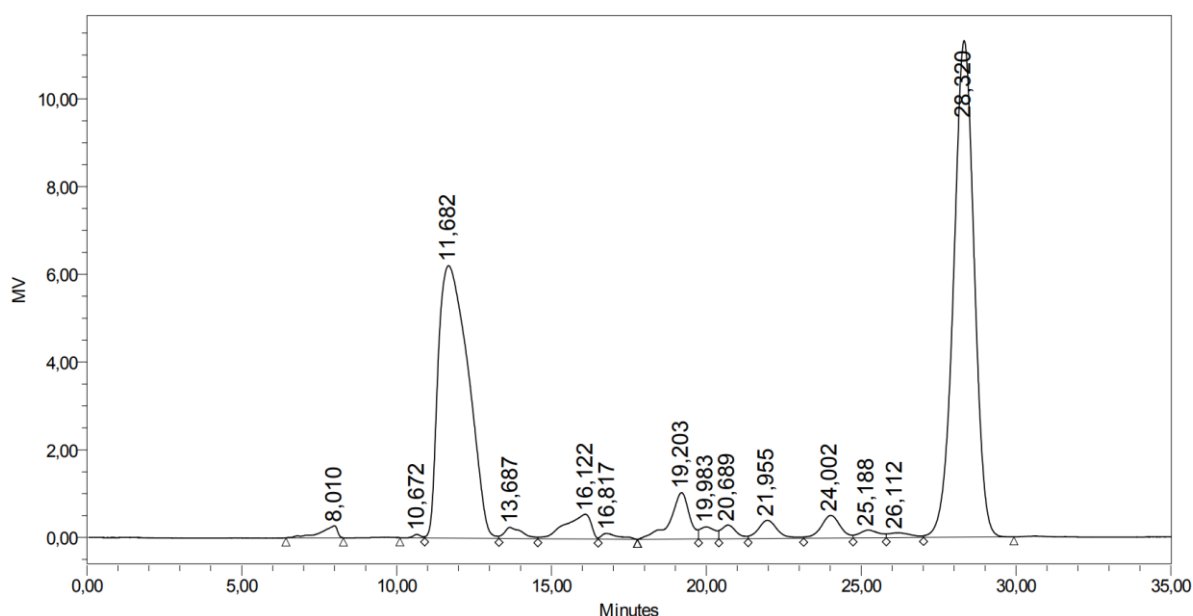


Figure 39: Chromatogramme HPLC du milieu réactionnel à la fin d'un test catalytique avec un catalyseur à base de ruthénium et de nickel (JCR50)

Premièrement, plusieurs tests catalytiques ont été réalisés en utilisant 100 mg de catalyseur, 1 g de glucose dans 120 ml d'eau milliQ à une pression de 30 bars d'hydrogène et à une température de 150°C pendant 4 heures. Les solutions après test catalytique sont analysées par l'HPLC permettant ainsi de déterminer le pourcentage de conversion du glucose en sorbitol ainsi que la sélectivité de la réaction d'hydrogénation. Ces résultats sont calculés en fonction de droites de calibration en glucose et sorbitol réalisées préalablement. Les pourcentages atomiques théoriques ont été calculés à partir des quantités engagées.

Tableau 3: Résultats des tests catalytiques obtenus dans les conditions suivantes : 100 mg de catalyseur, 1g de glucose, 120 ml d'eau milliQ, 30 bars d'hydrogène, 150°C et 4 heures

Nom	Activation (°C)	% atomique théorique	Conversion du glucose (%)	Sélectivité en sorbitol (%)	% atomique (XPS)
Blanc	/	/	40	9	/
Avec GNP	400	/	39	12	/
JCR10 (Ni/GNP)	400	1,9 % Ni	55	8	0,3% Ni

A cette température, on peut observer, dans le tableau 3, que le glucose est converti à 40 % mais avec une sélectivité très faible pour le sorbitol, et ceci en l'absence de catalyseur (blanc, ligne 1).

Avec le support GNP seul (ligne 2), la même observation peut être faite : il n'induit pas une hausse nette de la conversion du glucose ou de la sélectivité en sorbitol. On peut donc conclure que les GNPs n'ont aucune activité catalytique dans cette réaction.

Avec un catalyseur à base de nickel (ligne 3), il semblerait, par contre, que sa présence induise une hausse de la conversion, mais sans modifier la sélectivité. Le nickel étant un catalyseur actuellement utilisé dans l'industrie pour catalyser cette réaction⁶⁷, il paraît évident que celui-ci possède une activité catalytique.

Néanmoins, la différence importante entre le pourcentage atomique théorique et celui mesuré par XPS en surface de ce catalyseur est très importante et plusieurs hypothèses ont été mises en avant pour expliquer ce phénomène.

D'abord, comme dit précédemment dans la section 3.2.a, la poudre de précurseur de nickel synthétisé peut potentiellement encore contenir de l'acide pyrène butyrique. Celui-ci occupe donc une partie de la masse introduite qui ne mène à aucun dépôt de nickel sur le support.

Une deuxième hypothèse envisagée pour ce faible pourcentage atomique était la difficulté, pour le précurseur de nickel, de s'immobiliser sur la surface des GNPs étant donné la différence de ligand par rapport aux catalyseurs synthétisés à base de fer et de ruthénium. Comme cité dans l'introduction générale, l'influence des substituants sur les interactions π - π

n'est pas encore complètement comprise. Le ligand du nickel n'étant pas le même que pour les 2 autres métaux, il a donc été envisagé que celui-ci ait des interactions moins fortes avec les GNPs et que le précurseur de nickel se retrouverait donc dans le filtrat. Cependant, les filtrats obtenus après synthèse des catalyseurs ont été évaporés et la masse restante a été pesée. Les masses ainsi mesurées étaient proches de 0, ce qui semble confirmer que le précurseur de nickel n'est pas resté dans le filtrat.

Enfin, ce phénomène pourrait également être expliqué par une mauvaise répartition du nickel sur le support. Ainsi, si la dispersion des atomes de nickel sur les GNPs est mauvaise avec des grosses particules de nickel à certains endroits, l'analyse XPS, qui se fait sur une petite surface et sur une épaisseur de 10 nm, ne serait pas représentative de tout l'échantillon.

Enfin, nous ne pouvons pas non plus écarter complètement la possibilité qu'une partie du Ni ait été perdue lors de l'activation thermique, par passage en phase gazeuse dans le flux de gaz du four tubulaire.

Après ces tests préliminaires, afin de notamment réduire la quantité de catalyseur à utiliser et de réduire le temps de réaction, les conditions de réaction ont été modifiées comme suit : la quantité de catalyseur utilisée est fixée à 60 mg, la quantité de glucose est de 0,5 g, la température de réaction est de 160°C et le temps de réaction est de 2h. La quantité d'eau et la pression en hydrogène n'ont pas été modifiées.

En premier lieu, différents catalyseurs activés à 400°C ont été testés pour la catalyse et analysés en XPS (Tableau 4).

Tableau 4: Résultats des tests catalytiques obtenus dans les conditions suivantes : 60 mg de catalyseur, 0,5 g de glucose, 120 ml d'eau milliQ, 30 bars d'hydrogène, 160°C et 2 heures

Nom	Catalyseur	Activation (°C)	% atomique théorique	Conversion du glucose (%)	Sélectivité en sorbitol (%)	% atomique (XPS)
Blanc	/	/	/	35	22	/
JCR47	Ru-Fe/GNP (1 :1)	400	0,20% Ru / 0,19% Fe	61	71	0,12% Ru / 0,13% Fe
JCR50	Ru-Ni/GNP (1 :1)	400	0,19% Ru / 0,21% Ni	65	69	0,08% Ru / 0% Ni
JCR51	Ru-Ni/GNP (2 :1)	400	0,25% Ru / 0,13% Ni	88	80	0,17% Ru / 0% Ni

A nouveau, le test « blanc » (sans catalyseur ni support) donne une certaine conversion mais une faible sélectivité. Trois catalyseurs bimétalliques à base de Ru sont ici comparés. Comme on peut l'observer, le principal facteur influant sur la conversion et la sélectivité est la concentration en ruthénium. En effet, on peut voir que les catalyseurs JCR47 et JCR50 montrent des résultats similaires malgré le fait qu'ils diffèrent par leur second métal. Tandis que pour le JCR51 qui contient plus de ruthénium, les résultats sont bien meilleurs malgré une baisse en nickel par rapport au JCR50. On peut donc en déduire que l'impact du fer et du nickel semble négligeable en comparaison avec l'impact du ruthénium et qu'une concentration plus élevée en ruthénium induit une meilleure conversion et une meilleure sélectivité.

Cependant, dans le cas des deux catalyseurs Ru-Ni/GNPs, le nickel n'est pas détecté en surface par XPS. Comme discuté plus haut, les différences observées entre les pourcentages atomiques théoriques et ceux obtenus en XPS peuvent être expliquées par le fait que l'analyse se fait sur une petite surface de notre échantillon qui n'est pas forcément représentatif et la présence éventuelle de grosses particules. Ces différences peuvent également être dues au fait que les précurseurs ne s'accrochent pas dans leur totalité aux GNPs et passent dans le

filtrat, mais cette hypothèse a été écartée, ou que le Ni passe en phase gazeuse lors de l'activation.

Ensuite, différents tests catalytiques ont été réalisés avec des catalyseurs activés à 600°C et ceux-ci ont été analysés par XPS et par ICP.

Premièrement, les catalyseurs monométalliques ont été comparés (Tableau 5).

Tableau 5: Résultats des tests catalytiques obtenus dans les conditions suivantes : 60 mg de catalyseur, 0,5 g de glucose, 120 ml d'eau milliQ, 30 bars d'hydrogène, 160°C et 2 heures

Nom	Catalyseur	Activation (°C)	% atomique recalculé (ICP)	Conversion du glucose (%)	Sélectivité en sorbitol (%)	% atomique théorique	% atomique (XPS)
Blanc	/	/	/	35	22	/	/
GNP	Support seul	600	/	57	50	/	/
JCR68	Ru/GNP	600	0,21% Ru	92	87	0,33% Ru	0,31% Ru
JCR78	Ni/GNP	600	1,45% Ni	50	27	1,78% Ni	0,19% Ni

Au vu des résultats assez différents obtenus cette fois pour le blanc et le support seul, il est possible que, à 160°C, la présence de réactions secondaires puissent parasiter notre réaction.^{64 65} En effet, nous pouvons premièrement observer que, à 160°C, les GNPs seuls présentent des résultats supérieurs aux résultats obtenus pour le blanc, contrairement aux résultats obtenus à 150°C où les GNPs n'induisent pas de différence par rapport au blanc (Tableau 3). On peut également noter que le catalyseur monométallique Ni/GNP avait montré des meilleurs résultats que les GNPs seules à 150°C alors que le catalyseur de nickel monométallique (JCR78) montre ici des moins bons résultats que les GNPs à 160°C. Dans le cas présent, la présence de Ni a été détectée en surface par XPS et confirmée par ICP, avec une valeur de 1,45 % Ni proche de la valeur attendue sur base des quantités engagées (1,78%). Le catalyseur monométallique Ru/GNP (JCR68) donne d'excellents résultats avec une conversion quasiment complète et une sélectivité de 87%. Dans ce cas aussi, le Ru est détecté en surface par XPS et l'analyse ICP confirme la quantité de métal engagée. Ces résultats sont

d'autant plus remarquables que le catalyseur Ru/GNP ne contient que 0,21% de ruthénium alors que Ni/GNP contient 1,45% de nickel.

Ensuite, les différents catalyseurs bimétalliques ruthénium-fer ont été testés et analysés (Tableau 6).

Tableau 6: Résultats des tests catalytiques obtenus dans les conditions suivantes : 60 mg de catalyseur, 0,5 g de glucose, 120 ml d'eau milliQ, 30 bars d'hydrogène, 160°C et 2 heures

Nom	Catalyseur	Activation (°C)	% atomique (ICP)	Conversion du glucose (%)	Sélectivité en sorbitol (%)	% atomique théorique	% atomique (XPS)
JCR69	Ru- Fe/GNP (2 :1)	600	0,06% Ru / 0,2% Fe	49	46	0,11% Ru / 0,21% Fe	0,14% Ru / 0,17% Fe
JCR79	Ru- Fe/GNP (1 :2)	600	0,09% Ru / 0,19% Fe	49	23	0,18% Ru / 0,22% Fe	0,19% Ru / 0,19% Fe
JCR94	Ru- Fe/GNP (5 :1)	600	0,19% Ru / 0,01% Fe	64	73	0,27% Ru / 0,04% Fe	0,2% Ru / 0% Fe

Tous ces catalyseurs Ru-Fe/GNP donnent de moins bons résultats que le catalyseur Ru/GNP. De plus, on observe qu'une augmentation du pourcentage en ruthénium induit des meilleurs résultats. On observe que les résultats sont les meilleurs, surtout en termes de conversion, pour le catalyseur contenant le plus de ruthénium (JCR49).

Etant donné la possibilité de réactions secondaires à cette haute température de réaction (cfr. résultats du « blanc » présentés ci-dessus), d'importantes variations de sélectivité sont observées, qui sont difficilement explicable. On peut par exemple observer la différence de sélectivité en sorbitol entre le JCR69 et JCR79 qui possèdent des pourcentages atomiques en ruthénium et fer similaires. A nouveau ici, les valeurs obtenues par analyse ICP sont assez proches des valeurs attendues calculées à parti des quantités engagées, sauf dans le cas de JCR69 et JCR79 qui présentent un défaut de Ru. En XPS, les % atomiques analysés

correspondent aux valeurs calculées. Pour le meilleur catalyseur de cette série (JCR94), le fer est sous la limite de détection.

Enfin, les catalyseurs bimétalliques ruthénium-nickel ont été analysés (Tableau 7).

Tableau 7: Résultats des tests catalytiques obtenus dans les conditions suivantes : 60 mg de catalyseur, 0,5 g de glucose, 120 ml d'eau milliQ, 30 bars d'hydrogène, 160°C et 2 heures

Nom	Catalyseur	Activation (°C)	% atomique (ICP)	Conversion du glucose (%)	Sélectivité en sorbitol (%)	% atomique théorique	% atomique (XPS)
JCR65	Ru- Ni/GNP (1 :5)	600	/	65	63	0,19% Ru / 0,94% Ni	0,17% Ru / 0,12% Ni
JCR87	Ru- Ni/GNP (1 :1)	600	0,08% Ru / 0,21% Ni	46	54	0,23% Ru / 0,22% Ni	0,14% Ru / 0,11% Ni
JCR88	Ru- Ni/GNP (1 :2)	600	0,12% Ru / 0,40% Ni	49	52	0,18% Ru / 0,36% Ni	0,12% Ru / 0,2% Ni

A nouveau les performances des catalyseurs bimétalliques sont moindres que dans le cas du catalyseur Ru/GNP le plus efficace. Par contre, les résultats sont meilleurs que pour Ni/GNP (voir tableau ci-dessus 5), surtout en ce qui concerne la sélectivité.

Dans ce cas-ci, le meilleur catalyseur est JCR65, qui a montré de meilleures performances que le catalyseur JCR88 malgré des quantités équivalentes en ruthénium. On observe néanmoins que le pourcentage atomique théorique en nickel calculés à partir des quantités engagées est supérieur dans le cas du JCR65. Deux hypothèses pourraient donc expliquer cette différence de performances, soit les pourcentages théoriques ne sont pas représentatifs des quantités de métaux réellement présentes, soit le nickel contribue à la catalyse de la réaction de façon non négligeable.

Un catalyseur bimétallique nickel-fer (JCR73) a également été synthétisé avec une température d'activation de 600°C et celui-ci a été testé et analysé. L'analyse ICP de ce catalyseur a montré un pourcentage atomique de 0,14% en fer et 0,71% en nickel. Le test catalytique, quant à lui, a donné une conversion en glucose de 58% et une sélectivité en sorbitol de 40%. Contrairement aux cas des catalyseurs contenant du Ru, la présence de fer ici permet d'augmenter l'activité du catalyseur en comparaison au Ni/GNP monométallique (Tableau 5).

Les analyses XPS ont également permis d'analyser les pics des différents éléments et de les décomposer afin d'obtenir les étages d'oxydation des métaux en surface des catalyseurs.

Premièrement, le pic correspondant à la couche $3p_{3/2}$ du ruthénium apparaît dans les différents catalyseurs vers 462,5 eV (Figure 40). L'emplacement de ce pic ne semble pas correspondre ni à du ruthénium à l'étage d'oxydation 0 qui devrait se situer vers 461,7 eV¹¹⁵ ni à du ruthénium à l'étage d'oxydation +4 qui se situe vers 463 eV qui sont les 2 étages d'oxydation les plus courants mais est situé entre les deux. On peut donc penser qu'un mélange des deux étages d'oxydation est présent. Il est délicat de décomposer le pic en deux composantes à cause du faible signal sur bruit.

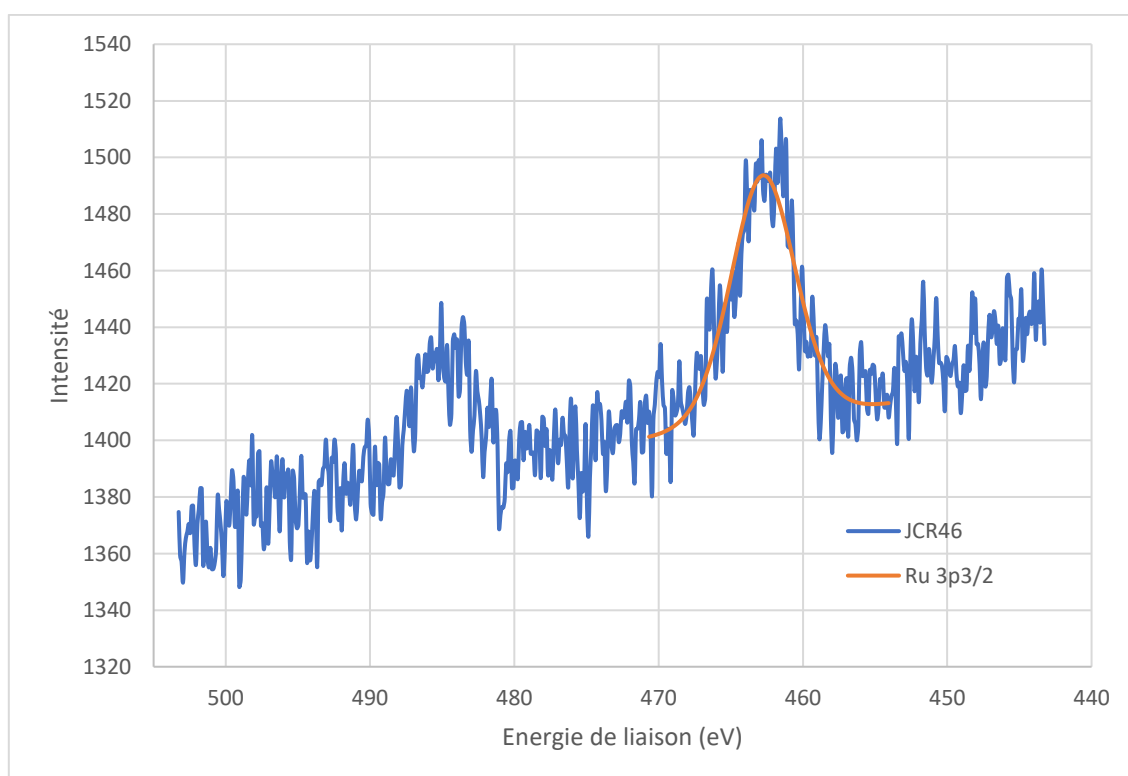


Figure 40: Spectre XPS représentatif dans la zone correspondant à la couche $3p_{3/2}$ du ruthénium (JCR46)

La difficulté d'analyse du ruthénium est notamment due au fait que le pic le plus intense du ruthénium, qui correspond à la couche 3d du ruthénium, se superpose avec le pic correspondant à C1s¹¹⁶. Il est donc nécessaire d'utiliser le pic correspondant à Ru3p_{3/2} qui est moins intense mais qui ne se superpose pas avec un pic du carbone.

Ensuite, pour le nickel, le pic analysé utilisé est le pic correspondant à la couche 2p_{3/2}. Seuls les pics des échantillons contenant beaucoup de nickel ont été décomposables. La décomposition du pic a permis d'établir qu'il est une somme de 3 composantes (Figure 41): le pic du Ni à l'étage d'oxydation 0 ainsi que le pic du Ni à l'étage d'oxydation +2 et son pic satellite. En calculant les pourcentages de chaque fraction, on obtient 9,9% pour le Ni⁰ et 90,1% pour le Ni²⁺ dans le cas du catalyseur contenant uniquement du Ni (Figure 51) et 34,4% pour le Ni⁰ et 65,6% pour le Ni²⁺ dans le cas du catalyseur contenant du nickel et du fer (Figure 52). Ceci pourrait s'expliquer par la formation d'un alliage et le fait que le fer est plus facilement oxydé que le nickel.

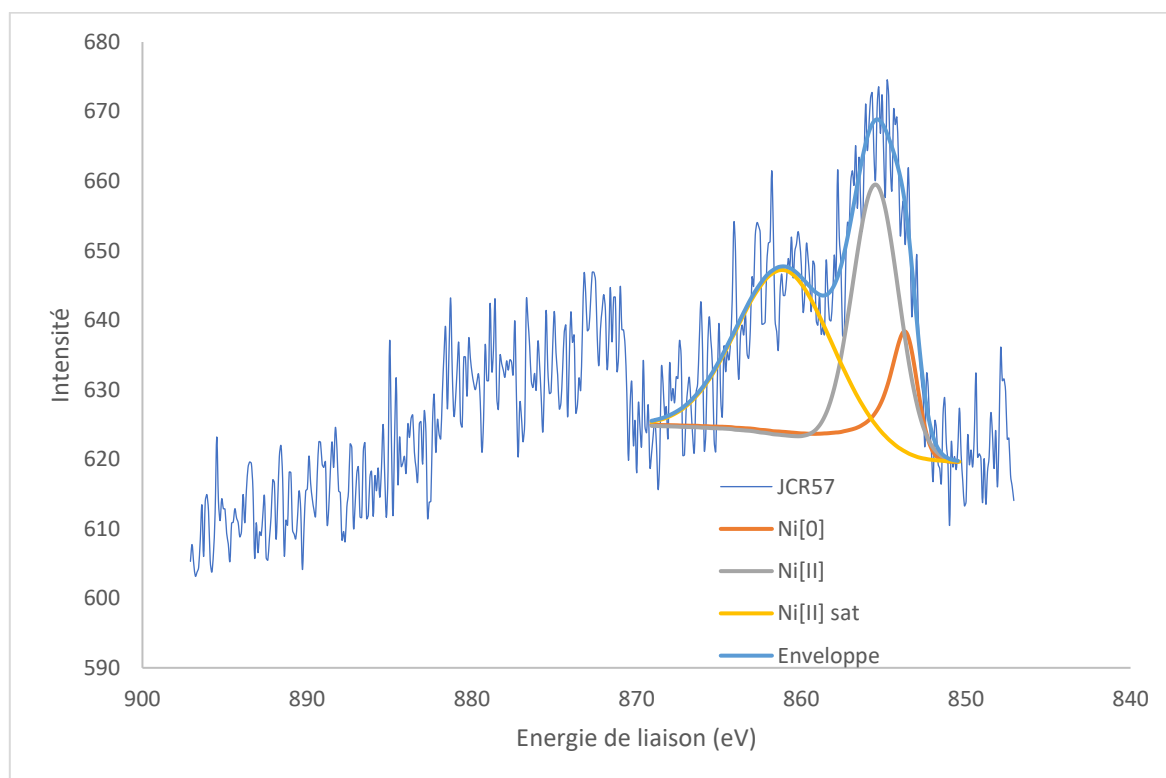


Figure 41: Spectre XPS représentatif dans la zone du pic correspondant à Ni2p_{3/2} dans un catalyseur monométallique de nickel (JCR57)

La présence de ces métaux dans l'étage d'oxydation +II n'est pas problématique car ceux-ci peuvent être réduits in situ, lors de la réaction catalytique sous hydrogène.

Pour le fer, le pic correspondant à la couche $2p_{3/2}$ du Fe est analysé, mais l'intensité faible des pics rend la décomposition de ces pics impossible. Il est cependant intéressant de noter que le pic se situant vers 711 eV n'est pas le fer métallique qui apparaît normalement à 707 eV mais probablement un fer oxydé.

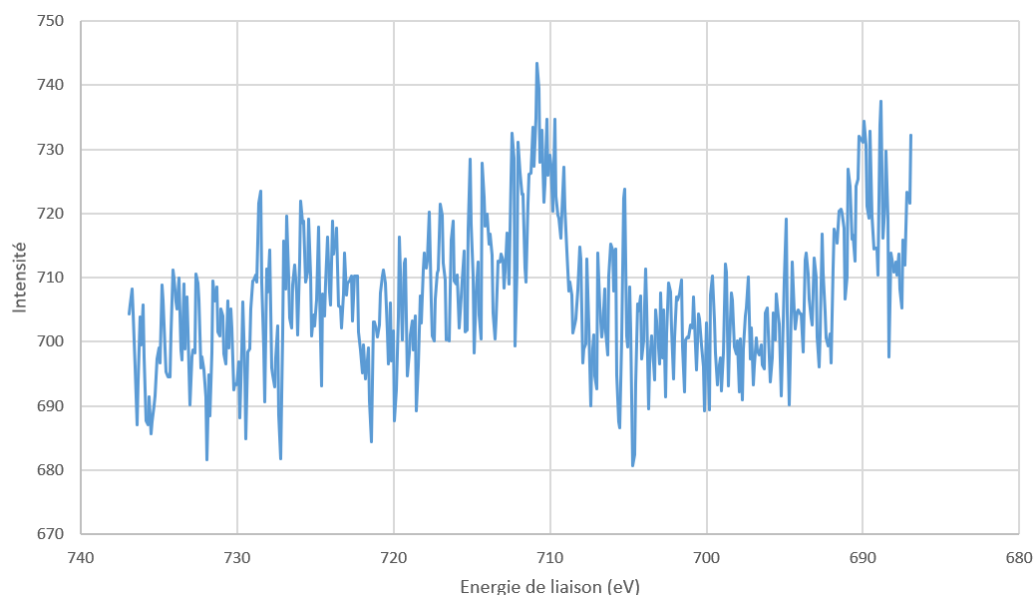


Figure 42: Spectre XPS représentatif dans la zone du pic correspondant à $Fe2p_{3/2}$ pour le catalyseur bimétallique de nickel-fer (JCR73)

Enfin, un autre point intéressant observé en XPS est la présence de phosphore en quantités assez importantes à la surface de nombreux catalyseurs préparés à partir de Ru ou Fe, quelle que soit la température de pyrolyse. On peut donc en déduire que la pyrolyse du catalyseur n'élimine pas toujours le phosphore du ligand synthétisé et il est donc important de prendre cela en compte. En effet, le phosphore peut potentiellement influencer l'activité catalytique ou modifier les propriétés catalytiques des métaux en formant des phases M_xP_y par exemple.

III.3.2 DRX

Les catalyseurs ont ensuite tous été analysés par diffraction des rayons X sur poudres. Les GNPs, en DRX, diffractent également étant donné leur structure cristalline¹¹⁷. On peut observer l'empreinte des GNPs en DRX sur la Figure 43. On peut également noter, pour le catalyseur JCR88 contenant du nickel et du fer, à titre exemplatif, que celui-ci ne diffère quasiment pas du diffractogramme des GNPs. Ceci est le cas pour l'entièreté des catalyseurs

ne contenant pas de nickel et pour la majorité des catalyseurs contenant du nickel. L'absence en DRX de phases métalliques pour la plupart de nos catalyseurs peut être due au fait que les particules métalliques sont trop petites ou amorphes et donc ne sont pas visibles en DRX¹¹⁸.

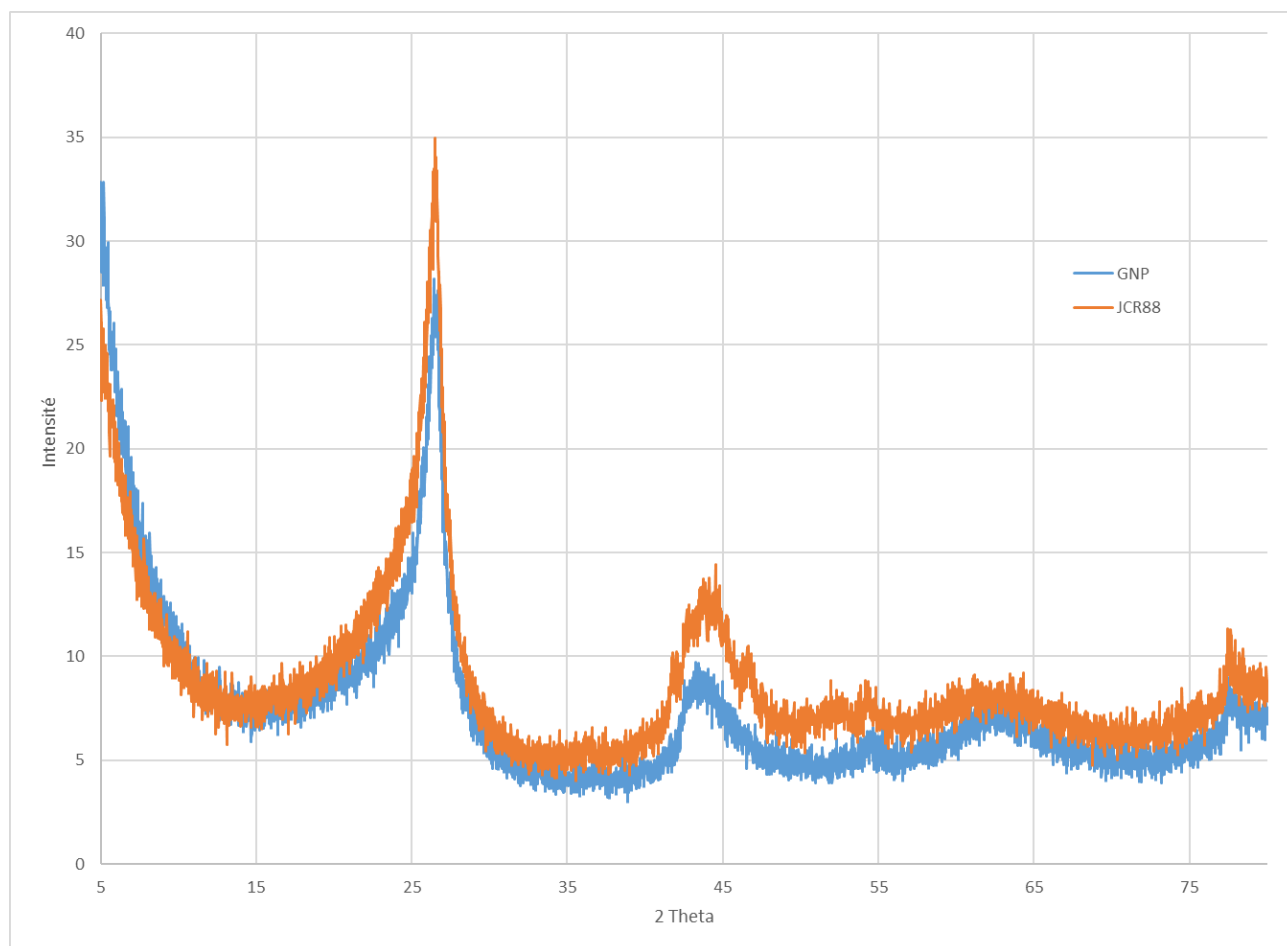


Figure 43: Diffractogrammes expérimentaux de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction pour les GNPs et le catalyseur de ruthénium-nickel supporté sur GNPs (JCR88).

L'analyse du catalyseur monométallique Ni/GNP JCR78 a permis d'observer différents pics n'apparaissant pas dans le diffractogramme des GNPs (Figure 44). En utilisant les bases de données COD (*Crystallography Open Database*) et PDF-2, nous avons pu conclure que les pics apparaissant vers 45° et 52° (2θ) correspondent à une phase métallique de nickel. L'apparition plus nette de ces pics peut être corrélée avec l'augmentation de la charge en nickel. En effet, les catalyseurs où le nickel est visible en DRX sont les catalyseurs avec les plus hauts pourcentages de ce métal. Ceci peut être expliqué par le fait que, en augmentant la quantité de métal, les particules sont plus grosses et la cristallinité de la phase métallique de nickel sur une plus longue distance augmente ainsi la quantité de rayons X diffractés. Le calcul de la taille

des particules par l'équation de Scherrer a donné des tailles de particules d'une cinquantaine de nm pour ce catalyseur.

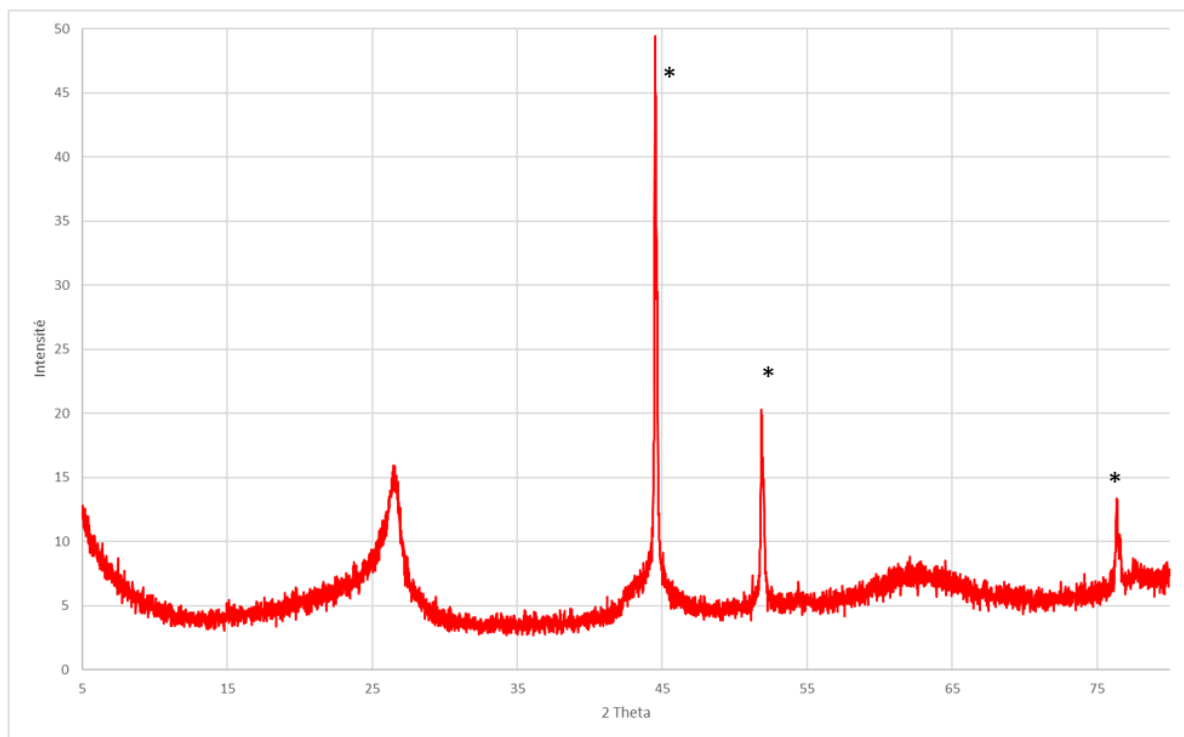


Figure 44: Diffractogramme expérimental de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction pour le catalyseur de nickel supporté sur GNPs (JCR 78) Les pics correspondant au nickel métallique sont représentés par *

L'analyse d'un catalyseur bimétallique nickel-ruthénium (JCR65) a permis l'identification d'une autre phase de nickel. En effet, via les bases de données COD et PDF-2, en plus du pic de nickel métallique vers 52° (2θ), les pics entre 40 et 50 ° (2θ) ont été identifiés comme correspondant à une phase de Ni₃P. Il semblerait donc que le nickel ait réagit avec le phosphore du ligand du ruthénium pour former une nouvelle phase en surface (Figure 45).

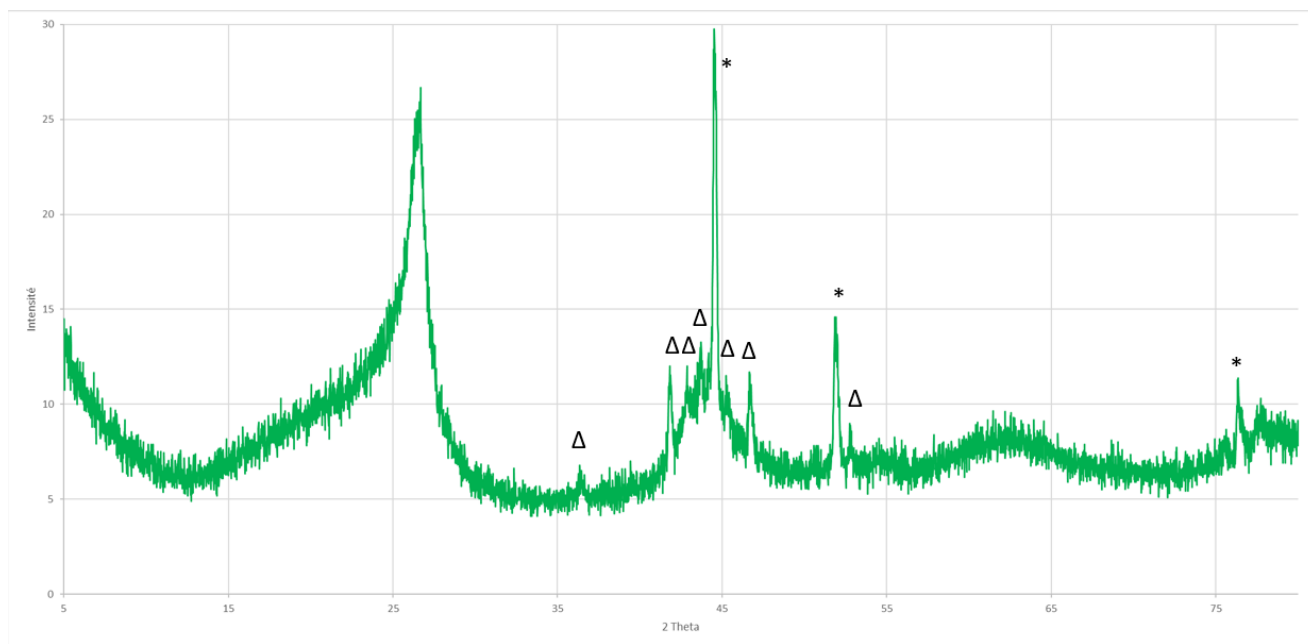


Figure 45: Diffractogramme expérimental de l'intensité en fonction de l'angle de diffraction pour le catalyseur de ruthénium-nickel supporté sur GNPs (JCR65) Les pics correspondant au nickel métallique sont représentés par * et ceux représentant le Ni_3P par Δ

Il est donc possible que les propriétés catalytiques observables pour les catalyseurs à base de nickel soient modifiées quand il y a présence de phosphore. Dans le cas des autres métaux, il est aussi envisageable que ceux-ci forment des phases cristallines avec le phosphore, mais leur présence (ou absence) n'a pu être confirmée par DRX.

L'absence de pics pour les phases de ruthénium et fer semble indiquer que ceux-ci sont bien dispersés sur le support. Pour observer plus précisément les particules dans ces différents catalyseurs, des images TEM ont également été réalisées.

III.3.3 TEM

La microscopie électronique en transmission (TEM) permet d'imager les différents catalyseurs et d'évaluer la taille et la dispersion des nanoparticules métalliques en surface du support.

Premièrement, une image TEM d'un catalyseur monométallique à base de ruthénium (JCR68) a été réalisée et elle confirme l'hypothèse selon laquelle le ruthénium est bien dispersé sur le support. En effet, les particules de ruthénium sont très difficilement visibles sur l'image, ce qui indique que leur taille est inférieure à 10 nm (Figure 46).

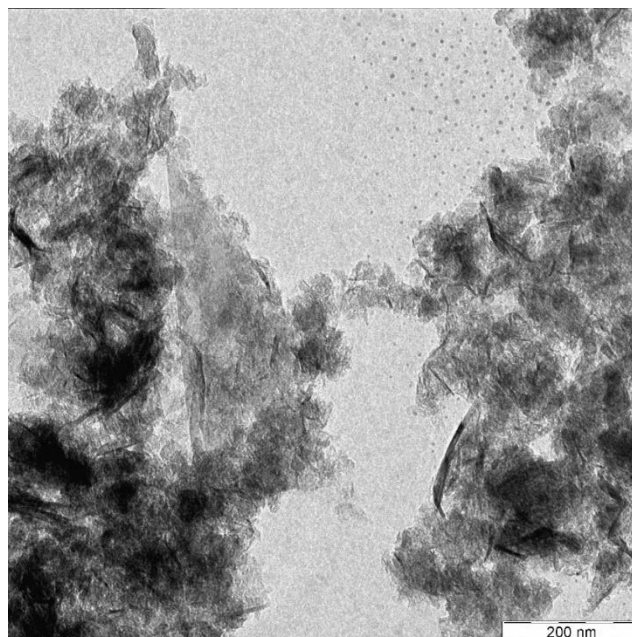


Figure 46: Image TEM d'un catalyseur monométallique Ru/GNP (JCR68)

Pour les catalyseurs à base de nickel, les images TEM confirment que le nickel n'est pas bien dispersé sur le support car on peut observer des grosses particules entre 10 et 20 nm à certains endroits (Figure 47). Cette observation corrobore donc l'idée que les analyses XPS ne sondent pas tout l'échantillon dans ce cas-ci car cette technique n'a une profondeur d'analyse que de 5 nm environ et donc les données XPS concernant le Ni ne représentent pas l'entièreté de l'échantillon (une partie du Ni dans les plus grosses particules ne participe pas au signal mesuré).

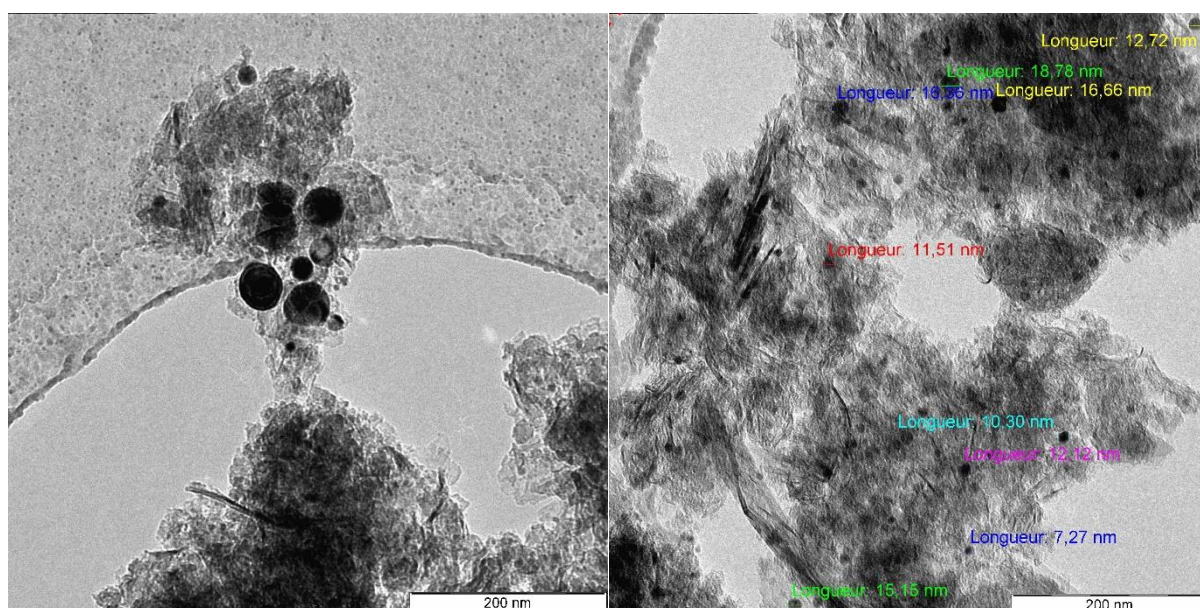


Figure 47: Images TEM d'un catalyseur monométallique Ni/GNP (JCR78)

Cette pauvre dispersion du nickel est probablement à incriminer au fait que le Ni est à l'étage d'oxydation (II) dans le précurseur contrairement aux deux autres métaux qui sont déjà réduits et à l'étage d'oxydation (0) dans le précurseur. La moins bonne dispersion du Ni peut donc induire une diminution de l'activité catalytique alors que la très bonne dispersion du ruthénium sur le support peut donner une meilleure activité catalytique. Nous comparons donc l'effet de deux paramètres en même temps sur les performances catalytiques : la nature du métal et l'effet de la taille des particules.

IV. Discussion générale

Nous avons pu, au cours de ce mémoire, réaliser différentes étapes expérimentales allant de la synthèse d'un ligand portant une entité pyrène jusqu'à la caractérisation des catalyseurs préparés. De nombreux résultats ont été discutés.

Premièrement, l'importance capitale de travailler dans des conditions inertes pour la synthèse du ligand a été confirmée. En effet, l'oxydation de la phosphine de départ se fait aisément et il est donc absolument nécessaire de travailler sous azote. La synthèse a donc été réalisée avec succès en 3 étapes avec un rendement global de 24%.

Ensuite, la synthèse du précurseur de ruthénium a été optimisée afin d'obtenir le précurseur en quantités suffisantes tout en diminuant le temps de réaction. Ainsi, l'utilisation de l'oxyde de triméthylamine s'est montrée prometteuse et un rendement de 32% pour une durée de réaction de 1 heure a ainsi été obtenu.

Par contre, un autre point abordé est la nécessité d'optimisation de la synthèse du précurseur de fer pour permettre une étude plus approfondie de l'impact du fer en catalyse. Les rendements étant effectivement très faibles alors qu'une masse importante de fer est nécessaire dans les catalyseurs, il est compliqué d'en produire assez pour avoir des pourcentages atomiques en fer importants sur les GNPs.

La préparation de nos catalyseurs et leur caractérisation nous a permis d'observer de nombreux phénomènes. Les analyses TEM ont montré la bonne dispersion des métaux dans le cas du ruthénium et du fer, contrairement au nickel, où on a observé une agglomération des particules à certains endroits et une formation de particules de grande taille, comprise entre 15 et 20 nm. Ensuite, les analyses DRX ont démontré la présence d'une phase de Ni_3P dans certains cas, ce qui pourrait induire une modification des propriétés catalytiques. La présence de phases à base de P ne peut pas être exclue pour les autres métaux. De plus, les analyses XPS nous ont permis d'observer un mélange de différents étages d'oxydation pour le nickel.

En dernier lieu, les tests catalytiques ont démontré l'efficacité du ruthénium dans la catalyse de l'hydrogénation du glucose en sorbitol. Cependant, la température de 160°C ne nous a pas permis d'étudier précisément les impacts de la présence de différents métaux car les réactions

secondaires semblent prendre de l'ampleur à cette température. Il serait intéressant de tester nos catalyseurs à plus basse température sur de plus longues durées.

V. Conclusions et perspectives

En conclusion, lors de ce mémoire, la synthèse d'un ligand dérivé de l'acide pyrène butyrique a donc été réalisée avec succès et celui-ci a été utilisée dans la synthèse des précurseurs de ruthénium et de fer. Le précurseur de nickel avec, comme ligand, l'acide pyrène butyrique a également été synthétisé. Les différents précurseurs ont ensuite été caractérisés par spectroscopie infrarouge, par résonance magnétique nucléaire et par spectrométrie de masse, confirmant leur identité et leur pureté.

L'utilisation des interactions π - π pour l'imprégnation des précurseurs sur les GNPs s'est montré efficace dans un solvant polaire et les parties organiques liées aux métaux ont été partiellement éliminés par traitement thermique lors de l'activation. En effet, une pollution au phosphore a été observée en surface de certains catalyseurs.

Les catalyseurs ainsi obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, par spectrométrie photoélectronique X, par spectrométrie à plasma à couplage inductif et par microscopie électronique en transmission. Enfin, ceux-ci ont été testés dans l'hydrogénation du glucose en sorbitol et la chromatographie à phase liquide en haute performance a été utilisée pour étudier la conversion du glucose et la sélectivité en sorbitol pour les différents catalyseurs. Il en ressort que les meilleures performances sont obtenues avec un catalyseur Ru/GNPs monométallique où la phase métallique est très bien dispersée sous forme de petites nanoparticules (< 10 nm). Nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effets de synergie dans les catalyseurs bimétalliques.

Dans le futur, il serait intéressant d'étudier ces différents catalyseurs avec une température de réaction plus basse afin d'éviter le parasitage par des réactions secondaires. L'utilisation des interactions π - π pour obtenir de meilleures dispersions du métal sur le support est cependant très intéressante et démontre son utilité, notamment pour éviter l'agglomération de particules au cours de la pyrolyse à haute température. Cependant, le précurseur de Ni a donné de grosses particules, probablement à cause de l'étage d'oxydation Ni(II) : il serait utile de mettre au point une synthèse de précurseur à base de Ni(0) avec le ligand phosphine. Dans le cas du fer, il paraît également indispensable d'optimiser la réaction de synthèse du précurseur de fer pour en obtenir de plus grandes quantités, et pouvoir étudier des effets bimétalliques sur une plus large gamme de compositions. En effet, le remplacement des

métaux nobles, rares et chers, dans la formulation des catalyseurs hétérogènes en général, par des métaux de base tels que le fer est un défi sociétal à relever de toute urgence dans le contexte de la chimie verte dans lequel s'inscrit le présent travail.

VI. Annexes

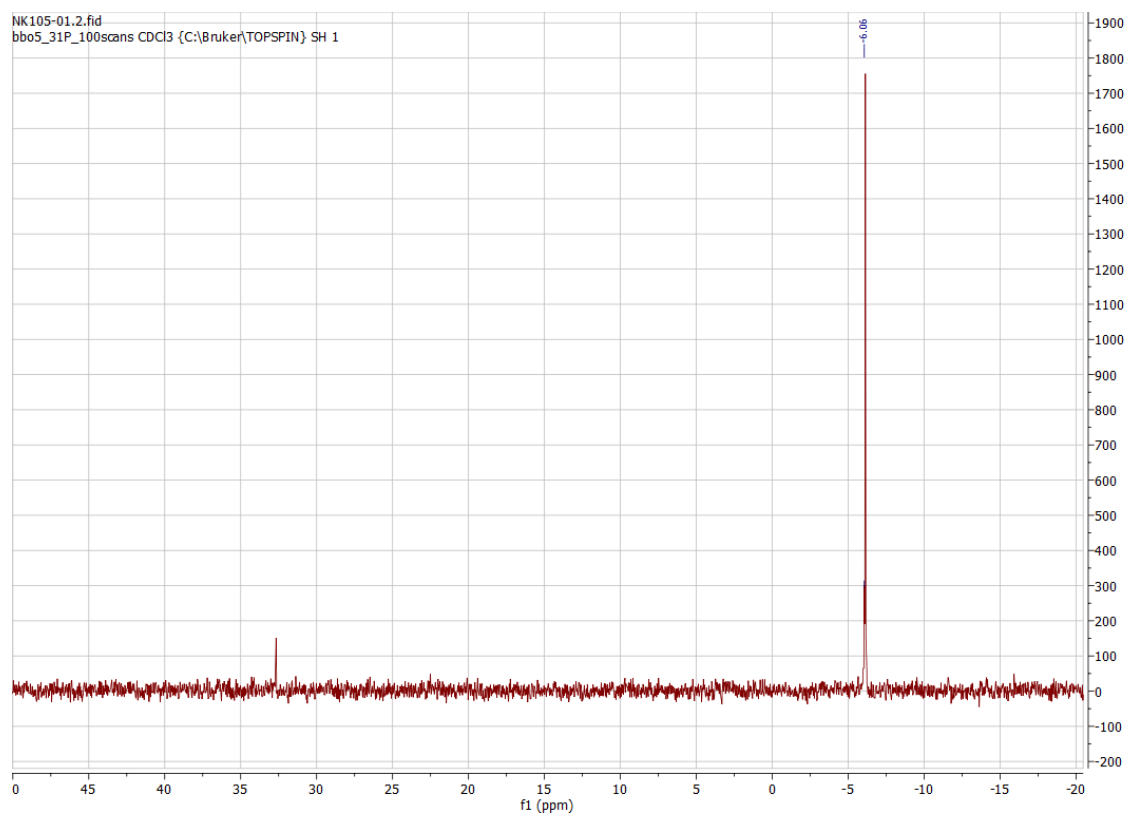


Figure 48: Spectre ^{31}P RMN de la diphenylphosphinophénylméthylamine (**4**)

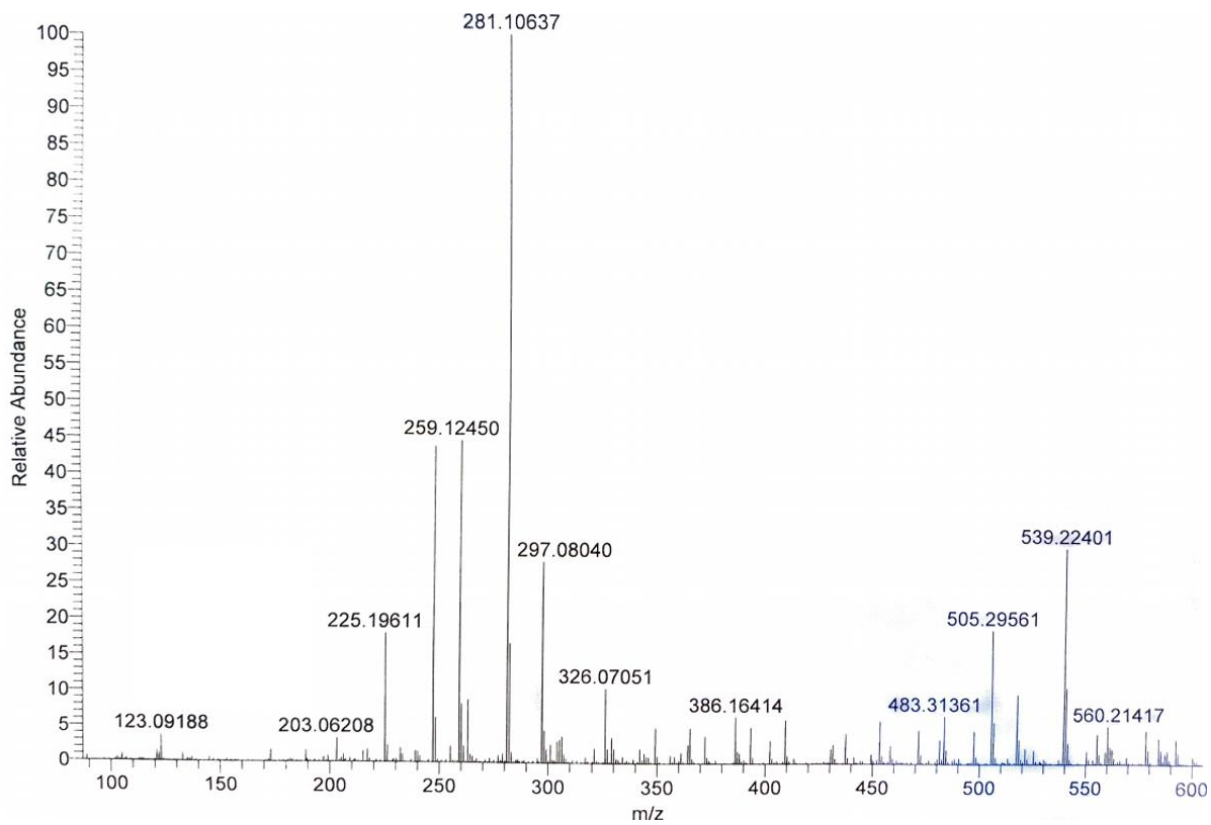


Figure 49: Spectre de masse du ligand (**6**)

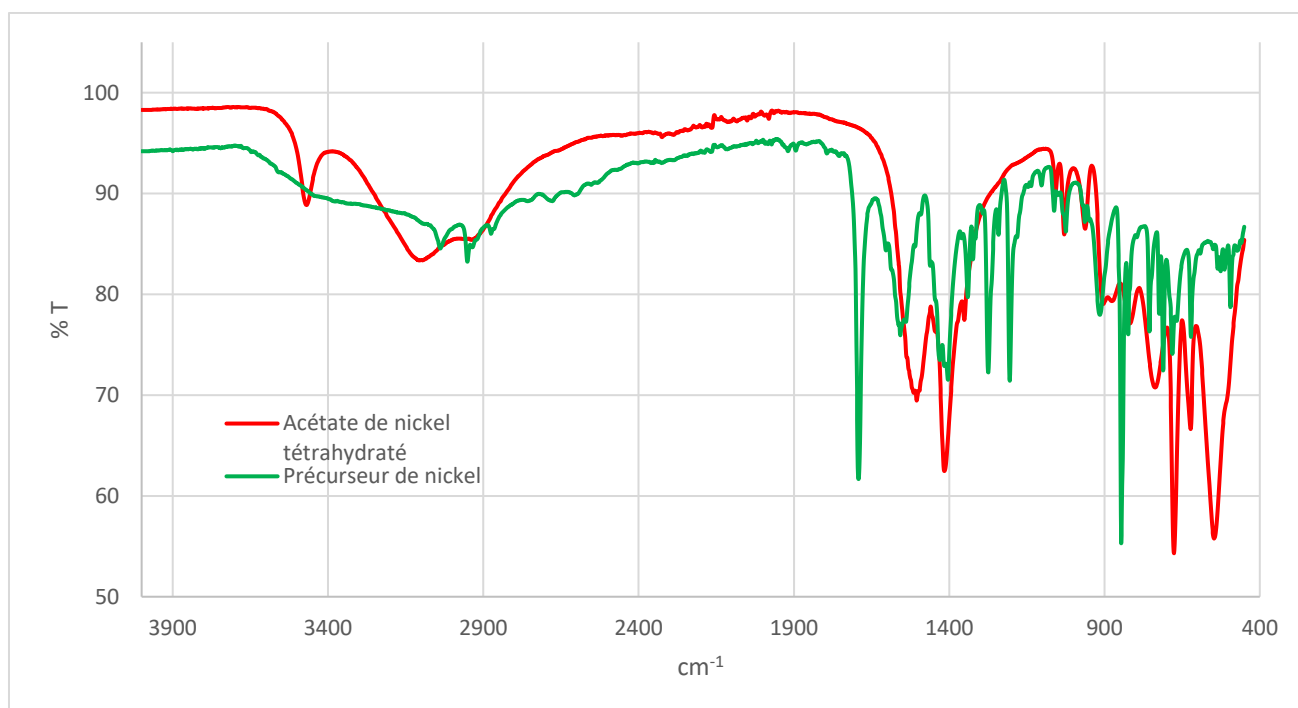


Figure 50: Comparaison entre les spectres IR de l'acétate de nickel tétrahydraté et du nickel lié à l'acide pyrène butyrique

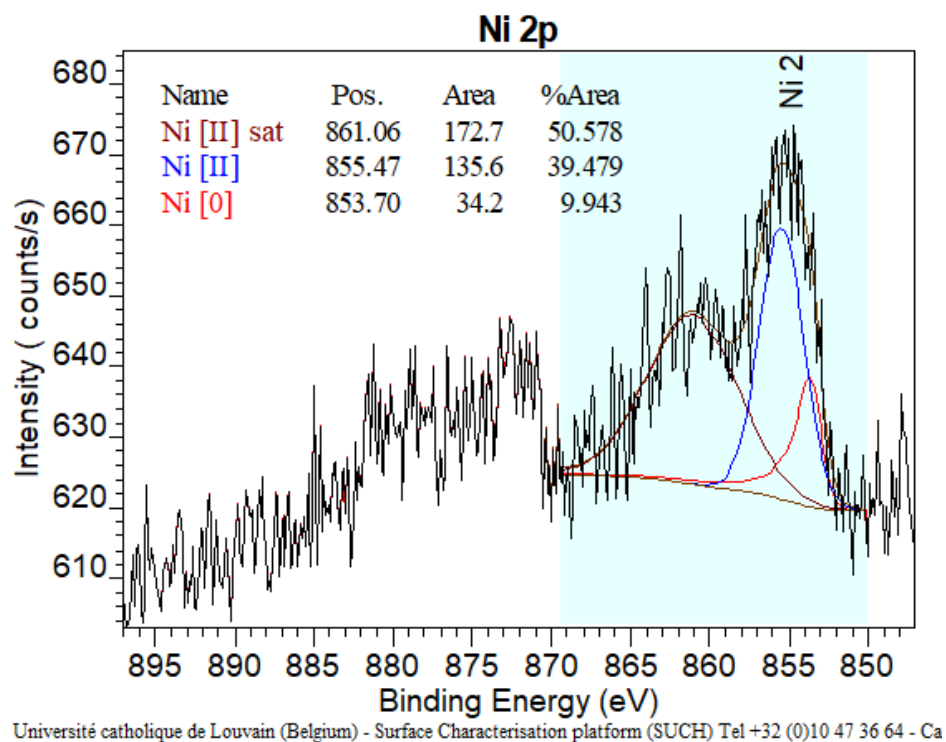
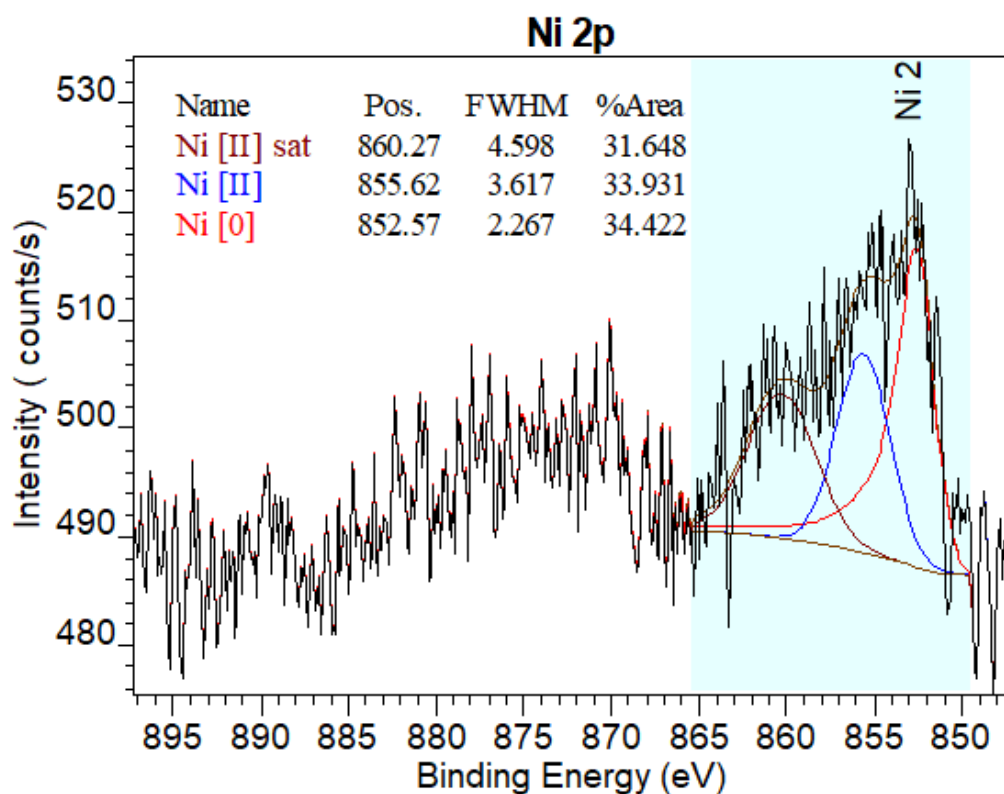


Figure 51: XPS : Décomposition du pic Ni 2p_{3/2} pour le catalyseur de Ni/GNP JCR57



Université catholique de Louvain (Belgium) - Surface Characterisation platform (SUCH) Tel +32 (0)10 47 36 64 - Ca

Figure 52: XPS : Décomposition du pic Ni 2p_{3/2} pour le catalyseur de Fe-Ni/GNP JCR73

Tableau 8: Produits dérivés du glucose ou de la cellobiose identifiés en HPLC par notre laboratoire

Compounds	Retention Time (min)	Area	Concentration (mol/L)
Cellobiose	9,450	1340000	0,0138
Sucrose	9,665	1500000	0,0165
Maltose	9,708	770000	0,0099
Glucose	11,650	1100000	0,0209
Cellobitol	12,100	/	/
Formic acid	12,552	Asymetric peak	/
Galactose	13,250	1160000	0,0224
Levulinic acid	13,600	771000 Asymetric peak	0,0244
Lactitol	13,907	1367000	0,0153
Arabinose	15,733	1033000	0,0241
Fructose	15,973		
Erythritol	18,327	790000	0,0252
Mannitol	21,790	1050000	0,0291
Dulcitol	26,805	1425000	0,0272
Xylitol	27,049	1150000	0,0268
Sorbitol	27,900 – 28,100	900000	0,0170

VII. Bibliographie

- ¹ Barbara A. Demeneix, How fossil fuel-derived pesticides and plastics harm health, biodiversity, and the climate, *The Lancet Diabetes & Endocrinology*, vol.8, 6, **2020**, 462-464
- ² Philip G. Jessop, Sofia Trakhtenberg, and John Warner, Chapter 12: The twelve principles of green chemistry, In *Innovations in Industrial and Engineering Chemistry*; Flank, W., et al.; ACS Symposium Series; *American Chemical Society*: Washington, DC, **2008**
- ³ Samantha L.Y. Tang, Richard L. Smith, Martyn Poliakoff, Principles of green chemistry: PRODUCTIVELY, *Green Chemistry*, 7, **2005**, 761-762
- ⁴ Sekharan, T.R., Chandira, R.M., Tamilvanan, S., Rajesh, S.C., Venkateswarlu, B.S., Deep eutectic solvents as an alternate to other harmful solvents, *Biointerface Research in Applied Chemistry*, Vol. 12,1, **2022**, 847-860
- ⁵ Chengzhou Zhu, Shaojun Guo, Youxing Fang, Shaojun Dong, Reducing Sugar: New Functional Molecules for the Green Synthesis of Graphene Nanosheets, *ACS Nano*, vol.4, **2010**, 2429-2437
- ⁶ Liang, C., Chen, Y., Wu, M. et al. Green synthesis of graphite from CO₂ without graphitization process of amorphous carbon, *Nat Commun*, 12, 119, **2021**
- ⁷ <https://www.britannica.com/technology/petroleum-refining> (consulté le 20/05/2021)
- ⁸ <https://www.ranken-energy.com/index.php/products-made-from-petroleum/#:~:text=These%20petroleum%20products%20include%20gasoline,%2C%20lubricating%20oils%2C%20and%20asphalt.> (consulté le 20/05/2021)
- ⁹ Jeremy Hess, Daniel Bednarz, Jaeyong Bae, Jessica Pierce, Petroleum and Health Care: Evaluating and Managing Health Care's Vulnerability to Petroleum Supply Shifts, *Am. J. Public Health*, **2011**, 1568-1579
- ¹⁰ <https://farm-energy.extension.org/energy-use-and-efficiency-in-pest-control-including-pesticide-production-use-and-management-options/> (consulté le 20/05/2021)
- ¹¹ <https://www.polyplastics.com/en/pavilion/beginners/01-05.html> (consulté le 20/05/2021)
- ¹² <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/oil-refining-market> (consulté le 20/05/2021)
- ¹³ <https://drillers.com/how-much-oil-is-left-in-the-world/> (consulté le 21/05/2021)
- ¹⁴ Michael Gross, Closing the carbon cycle, *Current Biology*, vol.24, July **2014**, 583-585
- ¹⁵ <https://www.statista.com/statistics/613238/biofuels-consumption-transport-eu/#:~:text=Between%202015%20and%202019%2C%20total,mot%20consumed%20biofuel%20in%20Europe.> (consulté le 21/05/2021)
- ¹⁶ A.K. Azad, M.G. Rasul, M.M.K. Khan, Subhash C. Sharma, M.A. Hazrat, Prospect of biofuels as an alternative transport fuel in Australia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43, **2015**, 331-351
- ¹⁷ Trianik Widyaningrum, Indro Prastowo, Masreza Parahadi, Angga Dwi Prasetyo, Production of Bioethanol from the Hydrolysate of Brown Seaweed (*Sargassum crassifolium*) using a Naturally β -glucosidase Producing yeast *Saccharomyces cereviceae* JCM 3012, *Biosciences biotechnology research Asia*, vol.13, Septembre **2016**, 1333-1340
- ¹⁸ Valentina Siracusa, Ignazio Blanco, Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent Developments in Bio-Based Polymers Analogous to Petroleum-Derived Ones for Packaging and Engineering Applications, *Polymers*, 12, **2020**
- ¹⁹ https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/monoethylene-glycol-meg-market-19801030.html?gclid=EAlaIqobChMI48-x-NC08AIVRLDtCh3wHgnQEAAyASAAEgLf_D_BwE (consulté le 20/04/2021)
- ²⁰ <https://www.lelementarium.fr/product/oxyde-dethylene-ethyleneglycol/#:~:text=Oxyde%20d'%C3%A9thyl%C3%A8ne%20%3A%20l',MPa%20selon%20la%20r%C3%A9ac tion%20suivante%20%3A&text=L'oxyde%20d'%C3%A9thyl%C3%A8ne%20est%20r%C3%A9cup%C3%A9r%C3%A 9%20par%20dissolution%20dans%20l,pour%20obtenir%20le%20produit%20pur.> (consulté le 20/04/2021)
- ²¹ Knunyants, I. L., Ethylene, *Chemical Encyclopedia. Soviet encyclopedia*, 5, **1988**, 984-985

- ²² Yuqing Jia, Haichao Liu, Selective hydrogenolysis of sorbitol to ethylene glycol and propylene glycol on ZrO₂-supported bimetallic Pd-Cu catalysts, *Chinese Journal of Catalysis*, vol.36, **2015**, 1552-1559
- ²³ L. Zhao, J. Zhou, G. Yang, Y. Ji, M. Zhang, H. Chen, Sorbitol Hydrogenolysis to Glycols over Carbon Nanofibers/Graphite-felt Composite-supported Ru Catalyst in a Trickle Bed Reactor, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*, vol.34, **2012**
- ²⁴ Resham Sharma, Renu Bhardwaj, A.K.Thukral, Neha Handa, Ravdeep Kaur, Vinod Kumar, Emerging technologies and management of Crop stress tolerance, *Volume 2: A Sustainable Approach*, **2014**, 405-430
- ²⁵ <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sorbitol-market> (consulté le 1/05/2021)
- ²⁶ <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/sorbitol-market> (consulté le 1/05/2021)
- ²⁷ <https://www.bd.com/fr-ca/products/diabetes-care/diabetes-learning-center/managing-diabetes-with-insulin/introduction-to-insulin/how-insulin-works> (consulté le 01/05/2021)
- ²⁸ Roland Wohlgemuth, Perspective Interfacing biocatalysis and organic synthesis, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **82**, **2007**, 1055-1062
- ²⁹ L. Vilcocq, A. Cabiac, C. Espécel, E. Guillon, D. Duprez, Transformation of Sorbitol to Biofuels by heterogeneous catalysis: Chemical and Industrial Considerations, *Oil & Gas Science and Technology*, **2013**
- ³⁰ Werpy T., Petersen G., Top Value Added Chemicals from Biomass: Volume 1 – Results of Screening Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, United States, **2004**
- ³¹ Sol Choi, Chan Woo Song, Jae Ho Shin, Sang Yup Lee, Biorefineries for the production of top building block chemicals and their derivatives, *Metabolic engineering*, **2015**, 223-239
- ³² <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-ethylene-glycols-market#:~:text=The%20global%20market%20for%20ethylene,by%20Grand%20View%20Research%2C%20Inc.> (consulté le 01/05/2021)
- ³³ <https://www.prnewswire.com/news-releases/propylene-glycol-market-size-worth-5-89-billion-by-2028--cagr-4-8-polaris-market-research-301288210.html#:~:text=All%20Products-,Propylene%20Glycol%20Market%20Size%20Worth%20%245.89%20Billion%20By%202028%20%7C%20CAGR,4.8%25%3A%20Polaris%20Market%20Research> (consulté le 01/05/2021)
- ³⁴ Ramkumar D., Rao S.S.C, Efficacy and safety of traditional medical therapies for chronic constipation: Systematic review, *American Journal of Gastroenterology*, vol.100, April **2005**, 936-971
- ³⁵ Moody K, Walsh A, Ngo A, Whyte S, Stottlemire A, Rouser K, Development of sorbitol-based solid rocket motors for propulsion education, *American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc*, **2020**
- ³⁶ Fruijtier-Pöloth C., Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic products, *Toxicology*, vol.214, Octobre **2005**, 1-38
- ³⁷ Katharine Sanderson, Lignocellulose: A chewy problem, *Nature*, **474**, **2011**, 12-14
- ³⁸ C. Espro, B. Gumina, E. Paone et F. Mauriello, Upgrading Lignocellulosic Biomasses: Hydrogenolysis of Platform Derived Molecules Promoted by Heterogeneous Pd-Fe Catalysts, *Catalysts*, vol.7, **2017**, 78
- ³⁹ Stephanie L. Mathews, Amy M. Grunden, Joel Pawlak, Bacterial biodegradation and bioconversion of industrial lignocellulosic streams, *Applied microbiology and Biotechnology*, **2015**, 2939-2954
- ⁴⁰ Renee M. Happs, Bennett Addison, Crissa Doeppke, Bryon S. Donohoe, Mark F. Davis, Anne E. Harman-Ware, Comparison of methodologies used to determine aromatic lignin unit ratios in lignocellulosic biomass, *Biotechnology for Biofuels*, **2021**, 14
- ⁴¹ <https://www.carbonepropre.com/fait-de-chimie-verte/lignine> (consulté le 25/05/2021)
- ⁴² Akriti Agrawal, Nirmala Kaushik, Soumitra Biswas, Derivatives and Applications of Lignin – An Insight, *The Scitech Journal*, vol.01, 07, **2014**, 30-36
- ⁴³ Henrik Vibe Scheller, Peter Ulvskov, Hemicelluloses, *Annual Review of Plant Biology*, Vol 61, **2010**, 263-289
- ⁴⁴ Atalla R.H., Hackney J.M., Uhlin I., Thompson N.S., Hemicelluloses as structure regulators in the aggregation of native cellulose, *International Journal of Biological Macromolecules*, vol15, **1993**, 109-112
- ⁴⁵ Narendra Reddy, Yiqi Yang, Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications, *Trends in biotechnology*, **2005**, 22-27
- ⁴⁶ Dieter Klemm, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, Andreas Bohn, Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2005**, 3358-3393

-
- ⁴⁷ Klemm D., Heublein B., Fink H.-P., Bohn A., Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material, *Angewandte Chemie – International Edition*, vol.44, **2005**, 3358-3393
- ⁴⁸ <https://paper.gatech.edu/invention-paper-0> (consulté le 01/05/2021)
- ⁴⁹ Abdul Khalil, H.P.S.; Adnan, A.S.; Yahya, E.B.; Olaiya, N.G.; Safrida, S.; Hossain, M.S.; Balakrishnan, V.; Gopakumar, D.A.; Abdullah, C.K.; Oyekanmi, A.A.; Pasquini, D. A Review on Plant Cellulose Nanofibre-Based Aerogels for Biomedical Applications. *Polymers*, **12**, **2020**, 1759
- ⁵⁰ Mohd Hazwan Hussin, Extraction, modification and characterization of lignin from oil palm fronds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic solution, Université de Lorraine, **2014**
- ⁵¹ Tao Kan, Vladimir Strezov, Tim J.Evans, Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.57, **2016**, 1126-1140
- ⁵² Saleem Ethaib, Rozita Omar, Siti Mazlina Mustapa Kamal, Dayang Radiah, Microwave-assisted pretreatment of lignocellulosic biomass: A review, *Journal Of Engineering Science and Technology*, **10**, **2015**, 97-109
- ⁵³ Madeleine J. Bussemaker, Feng Xu, Dongke Zhang, Manipulation of ultrasonic effects on lignocellulose by varying the frequency, particle size, loading and stirring, *Bioresource Technology*, vol.148, **2013**, 15-23
- ⁵⁴ Teresa Lopez-Arenas, Edgar Ramirez-Jiménez, Punit Rathi, Mauricio Sales-Cruz, cid Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: Steady State and Dynamic Analysis, *Chemical Engineering Transactions*, vol.21, **2010**, 445-450
- ⁵⁵ Jun Seok Kim, Y.Y. Lee, Tae Hyun Kim, A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass, *Bioresource Technology*, vol.199, **2016**, 42-48
- ⁵⁶ Yapeng Su, Ruoyu Du, Hong Guo, Ming Cao, Qinfeng Wu, Rongxin Su, Wei Qi, Zhimin He, Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components, *Food and Bioproducts Processing*, vol.94, **2015**, 322-330
- ⁵⁷ Hongyan Chen, Jinbao Liu, Xing Chang, Daming Chen, Yuan Xue, Ping Liu, Hualin Lin, Sheng Han, A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals, *Fuel processing Technology*, **160**, **2017**, 196-206
- ⁵⁸ P.Alvira, E.Tomás-Pejó, M.Ballesteros, M.J.Negro, Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review, *Bioresource technology*, vol.101, **2017**, 4851-4861
- ⁵⁹ Bowei Yu, Guozhi Fan, Sijiu Zhao, Yuchan Lu, Qiao He, Qunpeng Cheng, Juntao Yan ,Bo Chai, Guangsen Song, Simultaneous isolation of cellulose and lignin from wheat straw and catalytic conversion to valuable chemical products, *Applied Biological Chemistry*, **67**, **2021**
- ⁶⁰ https://www.reportlinker.com/p04715202/Sorbitol-Market-Global-Industry-Trends-Share-Size-Growth-Opportunity-Forecast.html?utm_source=PRN (consulté le 10/05/2021)
- ⁶¹ <https://www.prnewswire.com/news-releases/sorbitol-market-global-industry-trends-share-size-growth-opportunity--forecast-2019-2024-300872873.html> (consulté le 10/05/2021)
- ⁶² <https://www.databridgemarketresearch.com/reports/global-sorbitol-market> (consulté le 10/05/2021)
- ⁶³ <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/06/26/1874725/0/en/The-Worldwide-Sorbitol-Market-to-2024-Dominated-by-Roquette-Freres.html> (consulté le 10/05/2021)
- ⁶⁴ Manuel Moliner, Yuriy Román-Leshkov, Mark E. Davis, Tin-containing zeolites are highly active catalysts for the isomerization of glucose in water, *PNAS*, vol.107, **2010**, 6164-6168
- ⁶⁵ Polykarpos A.Lazaridis, Stamatia Karakoulia, AndreasDelimitis, Simona M.Coman, Vasile I.Parvulescu, Kostas S.Triantafyllidis, d-Glucose hydrogenation/hydrogenolysis reactions on noble metal (Ru, Pt)/activated carbon supported catalysts, *Catalysis Today*, vol 257, part 2, **2015**, 281-290
- ⁶⁶ Wisniak J., Simon R., Hydrogenation of Glucose, Fructose and their mixtures, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol 18, **1979**, 50-57
- ⁶⁷ <https://www.engineering-airliquide.com/fr/production-sorbitol> (consulté le 10/05/2021)
- ⁶⁸ A.M. Ruppert, J. Grams, M. Jędrzejczyk, J. Matras-Michalska, N. Keller, K. Ostojka, P. Sautet, Titania-Supported catalysts for Levulinic Acid Hydrogenation: Influence of Support and its Impact on γ -Valerolactone Yield, *ChemSusChem*, **2015**, 1538-1547
- ⁶⁹ Juan J. Musci, Maia Montaña, Enrique Rodríguez-Castellón, Ileana D. Lick, Mónica L. Casella, Selective aqueous-phase hydrogenation of glucose and xylose over ruthenium-based catalysts: influence of the support, *Molecular Catalysis*, **495**, **2020**
- ⁷⁰ Lucília S. Ribeiro, José J.M. Órfão, Manuel Fernando R. Pereira, Comparative study of different catalysts for the direct conversion of cellulose to sorbitol, *Green Process Synth*, **2015**, 71-78

- ⁷¹ Samuel Carlier, Sophie Hermans, Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Cellobiose Hydrolysis: Systematic Comparison of Carbon Nanomaterials Functionalized With Benzyl Sulfonic Acids, *Front. Chem.*, **2020**
- ⁷² Harry R. Billica, Homer Adkins, CATALYST, RANEY NICKEL, W-6, *Organic Syntheses*, vol.3, **1955**, 176
- ⁷³ Muthanna J. Ahmed, Anees Abdullah Khadom, Abdul Amir H. Kadhum, Optimization Hydrogenation Process of D-glucose to D-sorbitol Over Raney Nickel Catalyst, *European Journal of Scientific Research*, vol.30, **2009**, 294-304
- ⁷⁴ Rohit Verma, Jagdish K. Gehlawat, Kinetics of hydrogenation of D-Glucose to sorbitol, *Journal of chemical Technology & biotechnology*, **46**,**2007**, 295-301
- ⁷⁵ Hari Singh, Aditya Rai, Rajkumar Yadav, Anil K. Sinha, Glucose hydrogenation to sorbitol over unsupported mesoporous Ni/NiO catalyst, *Molecular Catalysis*, **451**, **2018**, 186-191
- ⁷⁶ E. Frecha, D. Torres, A. Pueyo, I. Suelves, J.L. Pinilla, Scanning different Ni-noble metal (Pt, Pd, Ru) bimetallic nanoparticles supported on carbon nanofibers for one-pot cellobiose conversion, *Applied Catalysis A*, **2019**
- ⁷⁷ J. Court, J.P. Damon, J. Masson, P. Wierzchowski, Hydrogenation of glucose with bimetallic catalysts (NiM) of Raney type, *Studies in surface and science and catalysis*, vol. 41, **1988**, 189-196
- ⁷⁸ Yang Fu, Lipeng Ding, Michael L. Singleton, Hosni Idrissi, Sophie Hermans, Synergistic effects altering reaction pathways: The case of glucose hydrogenation over Fe-Ni catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2021**
- ⁷⁹ Beatriz García, Jovita Moreno, Gabriel Morales, Juan A. Melero, Jose Iglesias, Production of Sorbitol via Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose, *Appl. Sci.*, **10**, **2020**
- ⁸⁰ Beatriz García, Jovita Moreno, Gabriel Morales, Juan A. Melero, Jose Iglesias, Production of Sorbitol via Catalytic Transfer Hydrogenation of Glucose, *Appl. Sci.*, **10**, **2020**
- ⁸¹ Kai Gao, Jiayu Xin, Dongxia Yan, Huixian Dong, Qing Zhou, Xingmei Lu, Suojian Zhang, Direct conversion of cellulose to sorbitol via an enhanced pretreatment with ionic liquids, *J Chem Technol Biotechnol*, **2018**,2617–2624
- ⁸² <https://pixabay.com/fr/vectors/graph%C3%A8ne-graphite-structure-chimique-147571/> (consulté le 1/6/2021)
- ⁸³ P.R. Wallace, The Band Theory of Graphite, *Phys. Rev.*, vol.71, **1947**, 622-634
- ⁸⁴ K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *SCIENCE*, vol. 306, **2004**, 666-669
- ⁸⁵ S. Saqib Shams, Ruoyu Zhang, Jin Zhu, Graphene synthesis: a Review, *Materials Science-Poland*, **33**, **2015**, 566-578
- ⁸⁶ Chang Won Park, Jung-Hun Lee, Jae Kwon Seo, Won Young Jo, Dongmok Whang, Soo Min Hwang & Young-Jun Kim, Graphene collage on Ni-rich layered oxide cathodes for advanced lithium-ion batteries, *Nature Communications* **12**, **2021**
- ⁸⁷ Cong R., Choi J.-Y., Song J.-B., Jo M., Lee H., Lee C.-S., Characteristics and electrochemical performances of silicon/carbon nanofiber/graphene composite films as anode materials for binder-free lithium-ion batteries, *Sci Rep* **11**, **2021**, 1283
- ⁸⁸ Tahmineh Mahmoudi, Yousheng Wang, Yoon-Bong Hahn, Graphene and its derivatives for solar cells application, *Nano Energy*, **47**, **2018**, 51-65
- ⁸⁹ Frank Schwierz, Graphene transistors, *Nature Nanotechnology*, **5**, **2010**, 487-496
- ⁹⁰ H. Huang, S. Chen, A.T.S. Wee, W. Chen, 1 - Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC), *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices*, **2014**, 3-26
- ⁹¹ Wonbong Choi, Indranil Lahiri, Raghunandan Seelaboyina, Yong Soo Kang, Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review, *Critical Review in Solid State and Materials Sciences*, **35**, **2010**, 52-71
- ⁹² A. Jiménez-Suárez, S. G. Prolongo, Graphene Nanoplatelets, *Appl. Sci.*, **10**, **2020**
- ⁹³ Md Habibullah Dalal, Chong-Yong Lee, Gordon G. Wallace, Cathodic exfoliation of graphite into graphene nanoplatelets in aqueous solution of alkali metal salts, *Journal of Materials Science*, vol. 56, **2020**, 3612–3622
- ⁹⁴ Ji-Heng Ding, Hong-Ran Zhao, Hai-Bin Yu, A water-based green approach to large-scale production of aqueous compatible graphene nanoplatelets, *Scientific reports*, **8**, **2018**
- ⁹⁵ A. V. Melezhik, V. F. Pershin, N. R. Memetov, A. G. Tkachev, Mechanochemical Synthesis of Graphene Nanoplatelets from Expanded Graphite Compound, *Nanotechnologies in Russia*, **2016**

-
- ⁹⁶ Xueliu Fan, Dong Wook Chang, Xuli Chen, Jong-Beom Baek, Liming Dai, Functionalized Graphene Nanoplatelets from Ball Milling for Energy Applications, *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol.11, **2016**, 52-58
- ⁹⁷ Ecem Karatas, Okan Gul, Nevin Gamze Karsli, Taner Yilmaz, Synergetic effect of graphene nanoplatelet, carbon fiber and coupling agent addition on the tribological, mechanical and thermal properties of polyamide 6,6 composites, *Composites Part B*, 163, **2019**, 730-739
- ⁹⁸ Pietro Cataldi, Athanassi Athanassiou, Ilker S. Bayer, Graphene Nanoplatelets-Based Advanced Materials and Recent Progress in Sustainable Applications, *Appl. Sci.*, 8, **2018**
- ⁹⁹ [https://en.wikipedia.org/wiki/Pi-Stacking_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Pi-Stacking_(chemistry)) (consulté le 19/05/2021)
- ¹⁰⁰ Steven William Dennis Bailey, Colin J Lambert, David Visontai, Martin Bryce, A study of planar anchor groups for graphene-based single-molecule electronics, *The journal of chemical physics*, **2014**
- ¹⁰¹ [https://en.wikipedia.org/wiki/Pi-Stacking_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Pi-Stacking_(chemistry)) (consulté le 20/05/2021)
- ¹⁰² Christopher A. Hunter, Jeremy K. M. Sanders, The nature of .pi.-.pi. interactions, *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 14, **1990**, 5525–5534
- ¹⁰³ Mutasem Omar Sinnokrot, C. David Sherrill, High-accuracy quantum mechanical studies of pi-pi interactions in benzene dimers, *J. Phys. Chem. A*, **2006**
- ¹⁰⁴ D. A. Edwards and R. N. Hayward, *Can. J. Chem* 46, **1968**
- ¹⁰⁵ G. B. Deacon and R. J. Phillips, *Coordin. Chem. Rev.* 33, **1980**
- ¹⁰⁶ https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_3443-45-6_IR1.htm (consulté le 28/05/2021)
- ¹⁰⁷ A.J. Deeming, Comprehensive Organometallic Chemistry II, in: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson (Eds.), Elsevier, Oxford, **1995**, pp. 685-686
- ¹⁰⁸ Nathalie Mager, Synthesis of water-soluble molecular clusters and their application in catalysis, phd thesis, **2016**
- ¹⁰⁹ J. J. Brunet, F. B. Kindela and D. Neibecker, *J. Organometallic Chem.* 368, **1989**
- ¹¹⁰ W. O. Siegl, *J. Organomet. Chem.* 92, 321, **1975**
- ¹¹¹ C. Vriamont, M. Devillers, O. Riant, S. Hermans, Catalysis with Gold Complexes Immobilised on Carbon Nanotubes by p-p Stacking Interactions: Heterogeneous Catalysis versus the Boomerang Effect, *Chem. Eur. J.*, 19, **2013**, 12009 – 12017
- ¹¹² Guiyan Liu, Bin Wu, Jianzheng Zhang, Xiaoli Wang, Mingbo Shao, and Jianhui Wang, Controlled Reversible Immobilization of Ru Carbene on Single-Walled Carbon Nanotubes: A New Strategy for Green Catalytic Systems Based on a Solvent Effect on π - π Interaction, *Inorg. Chem.*, 48, **2009**, 2383-2390
- ¹¹³ Alexander Schätz, Oliver Reiser, Wendelin J. Stark, Nanoparticles as Semi-Heterogeneous Catalyst Supports, *Chem. Eur. J.*, 16, **2010**, 8950– 8967
- ¹¹⁴ Haynes Tommy, Vincent Dubois, Sophie Hermans, Particle size effect in glucose oxidation with Pd/CB catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 542, **2017**, 47-54
- ¹¹⁵ David J. Morgan, Resolving ruthenium : XPS studies of common ruthenium materials, *Surf. Interface Anal.*, 47, **2015**, 1072–1079
- ¹¹⁶ http://www.casaxps.com/help_manual/manual_updates/overlapping_peaks.htm (consulté le 31/05/2021)
- ¹¹⁷ Quan Wang, Yuming Wang, Qingguo Meng, Tinglan Wang, Weihond Guo, Genhua Wu, Li You, Preparation of high antistatic HDPE/polyaniline encapsulated graphene nanoplatelet composites by solution blending, *RSC Adv.*, 7, **2017**, 2796-2803
- ¹¹⁸ R. Bhaskar, J.Li, L.Xu, A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 55, **1994**, 605-609

