

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES - ED222

Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications – UMR CNRS 7042

THÈSE présentée par :

Ahmed AIT KHOUYA

soutenue le : **29 juin 2020**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie

**Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes :
supports structurés pour catalyseurs
hétérogènes à sites uniques et multiples**

THÈSE dirigée par :

M. RITLENG Vincent

Professeur, Université de Strasbourg

M. JIERRY Loïc

Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

M. GIAMBASTIANI Giuliano

Senior Researcher, Conseil National de la Recherche d'Italie

M. MANOURY Eric

Directeur de recherches CNRS, Laboratoire de Chimie de
Coordination, Toulouse

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. PHAM HUU Cuong

Directeur de recherches CNRS, Université de Strasbourg

Mme. BELLIERE-BACA Virginie

Responsable R&D Chimie et Procédés – Directrice du CINACHEM,
Adisseo

À mes parents

Remerciements

Remerciements

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet de recherche ANR PRCE (POLYCATPUF - ANR-16-CE07-0030-01) en collaboration avec l'entreprise Adisseo au sein de l'Equipe de Chimie Organométallique Appliqué (COA) du Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (CNRS UMR 7042) de l'Université de Strasbourg, sous la direction de Vincent Ritleng, Professeur à l'Université de Strasbourg, et de Loïc Jierry, Professeur à l'Université de Strasbourg.

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de thèse, le Professeur Vincent Ritleng, et mon co-directeur de thèse, le Professeur Loïc Jierry, pour la confiance qu'ils m'ont accordée en acceptant que je rejoigne leurs équipes, pour leurs multiples conseils, pour toutes les heures qu'ils ont consacrées à diriger cette recherche. J'ai été extrêmement sensible à leurs qualités humaines d'écoute et de compréhension tout au long de ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Giuliano Giambastiani, Senior Researcher au Conseil National de la Recherche d'Italie, ainsi qu'à Monsieur Eric Manoury, Directeur de Recherches CNRS au Laboratoire de Chimie de Coordination, Toulouse, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse. Je tiens à remercier Monsieur Cuong Pham Huu, Directeur de Recherches CNRS à l'Université de Strasbourg, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse, ainsi que pour sa participation à ces travaux et le temps qu'il m'a consacré. Je remercie également Madame Virginie Bellière-Baca, Responsable R&D Chimie et Procédés - Directrice Centre Innovation en Chimie ADISSEO, pour l'honneur qu'elle me fait d'être dans mon jury de thèse.

Durant cette thèse, de nombreuses études ont été réalisées, je remercie toutes personnes qui ont apporté leur expertise : P. Bertani, T. Romero, D. Favier, T. Roland, V. Guidal, V. Bellière-Baca, D. Edouard, E. Wasielewski, M. Chesse, et H. Ba.

Il m'est impossible d'oublier Franck Ulm pour son aide précieuse, pour son soutien moral et intellectuel, et pour les moments partagés tout au long de ces trois ans.

J'aimerais aussi remercier Bernardo, Anurag, Jean-Mario, Klaus, Weig, Hamza, Idir, Zhenxin, Renata, Fabienne, Andréa, Norbert, Franck, Nirina, et Han, avec qui j'ai appris énormément.

Je n'oublie pas de remercier les personnels du Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Application, et de l'Institut Charles Sadron. Je remercie particulièrement Miguel L. Mendez Martinez pour son aide.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mes parents, mes frères et sœurs, et tous mes proches et amis, qui m'ont accompagné, aidé, soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de ce travail.

Abréviations

Abréviations

AC : activated carbon (charbon actif)

AIBN : azobisisobutyronitrile

Anal. : Analyse

BM : bleu de méthylène

CA : contact angle (angle de contact)

Cat. : catalyseur

CNT : carbon nanotube (nanotube de carbone)

Conv. : conversion

Cp : cyclopentadiényle

Cp* : 1,2,3,4,5-pentaméthylcyclopentadiène

CPG : chromatographie en phase gazeuse

Cy : cyclohexyl

d : doublet

DMAP : N,N-diméthyl-4-aminopyridine

DMAP-TES : 4-[N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N-méthyl-amino]-pyridine

DMF : N,N-diméthylformamide

ΔG : énergie globale

E_a : énergie d'activation globale

ee : excès énantiomérique

EDX : spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie

équiv. : équivalent

FT-IR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GC : gas chromatography

ICP-AES : inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (spectroscopie d'émission atomique à couplage inductif à plasma)

iPr : iso-propyle

IMes : 1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène

M : métal

MEB : microscopie électronique à balayage

m/z : masse par charge

Mes : mésityle; 2,4,6-triméthylphényle

m- : méta-

NHC : N-heterocyclic carbene (carbène N-hétérocyclique)

NMR : nuclear magnetic resonance

o- : ortho-

OCPUF : open cell polyurethane foam (mousse de polyuréthane à cellules ouvertes)

OA7 : orange acid 7 (acide orange 7)

p- : para-

PMPPI : poly(méthylène[polyphényl]isocyanate)

Ph : phényle

ppm : parts par million

PU : polyuréthane

PVA : polyvinyl acetate (acétate de polyvinyle)

Py : Pyridine

q : quadruplet

Rdt : rendement

RMN : résonance magnétique nucléaire

rpm : round per minute (tour par minute)

SEM : Scanning Electron Microscopy

SCS : support catalytique structuré

t : triplet

T.A. : température ambiante

TEA : triéthylamine

TEM : transmission electron microscopy (microscopie électronique en transmission)

TEOS : tétraéthoxysilane

TEPA : tétraéthylènepentamine

THF : tétrahydrofurane

TON : turn-over number

TOF : turn-over frequency

TRIS : 2-amino-2-(hydroxyméthyl)propane-1,3-diol

Sommaire

Chapitre I : les mousses de polyuréthane comme support catalytique

I) Généralités.....	16
I-1) Catalyse	16
I-2) Catalyse homogène vs. catalyse hétérogène	17
I-3) Supports catalytiques	18
II) Mousses de polyuréthane (PU)	20
II-1) Histoire des polyuréthanes et leurs préparations	20
II-2) Propriétés des mousses en polyuréthane à cellules ouverte (OCPUF).....	21
III) La polydopamine	23
III-1) Polydopamine et organismes marins.....	23
III-2) Origine des propriétés adhésives la polydopamine et mécanisme de formation	24
IV) Fonctionnalisation d'OCPUF par la PDA.....	26
V) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA et leurs applications	28
V-1) Fonctionnalisation covalente d'OCPUF@PDA par la 5-aminofluorescéine	28
V-2) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par un oxyde métallique.....	29
V-3) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par du borohydrure de sodium	30
V-4) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des (nano)particules métalliques	31
V-5) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des matériaux carbonés	33
VI) Conclusion.....	34
VII) Références	34

Chapitre II : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structuré souple réutilisable pour l'acétylation d'alcools

I) Introduction	43
I-1) Contexte et objectifs.....	43
I-2) Applications catalytiques de la DMAP	44
I-3) Immobilisation de la DMAP sur support solide.....	48
II) Résultats et discussions.....	52
II-1) Préparation des mousses OCPUF@PDA et leurs caractérisations	52

II-2) Immobilisation de DMAP-TES sur des mousses OCPUF@PDA et caractérisation....	54
II-3) Propriétés mécaniques des mousses	57
II-3-1) Principe de la technique	57
II-3-2) Test mécanique pour les échantillons OCPUF	58
II-4) Tests catalytiques en phase homogène et hétérogène.....	61
II-4-1) Acétylation de l'alcool benzylique par DMAP, DMAP-TES et OCPUF@PDA@DMAP61	
II-4-2) Test « stop-and-go »	62
II-4-3) Etude du champ réactionnel de la réaction	63
II-4-4) Réutilisabilité et résistance chimique et mécanique d'OCPUF@PDA@DMAP	64
II-5) Effet du solvant	68
II-6) Optimisation du greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA en présence d'une base organique (TEA)	68
II-7) Optimisation du greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA sans base	72
II-8) Acétylation du rétinol	74
III) Conclusion	77
IV) Partie expérimentale	77
IV-1) Matériels et méthodes.....	77
IV-2) Modes opératoires	79
V) Références	82

Chapitre III : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structuré souple pour la réduction des fonctions carbonyles

I) Introduction générale.....	89
Partie A : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine fonctionnalisées par des complexes [NiCpX(NHC)]. Un support catalytique structuré souple pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde	90
II) Introduction	90
III) Résultats et discussions	93
III-1) Synthèse de sels d'imidazolium 2 et 3	93
III-2) Synthèse des complexes 4 et 5	95
III-3) Immobilisation des complexes 4 et 5 sur OCPUF@PDA et caractérisation des matériaux résultants	96

III-4) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation du benzaldéhyde	99
IV) Conclusion.....	102
Partie B : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine fonctionnalisées par un complexe de ruthénium : support catalytique structuré souple pour l'hydrogénation des aldéhydes.	103
I) Introduction	103
II) Résultats et discussions.....	108
II-1) Synthèse de <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ {NH ₂ (CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃ }] (6).....	108
II-2) Immobilisation du complexe 6 sur OCPUF@PDA et caractérisation de la mousse résultante	108
II-3) Etude préliminaire de l'hydrogénation du benzaldéhyde catalysée par OCPUF@PDA@Ru- 6	110
II-4) Etude préliminaire de l'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde catalysée par 6 et OCPUF@PDA@Ru- 6	111
III) Conclusion	112
IV) Conclusion générale	112
V) Partie expérimentale	113
V-1) Matériels et méthodes.....	113
V-2) Modes opératoires	114
VI) References	118

Chapitre IV : Semi-hydrogénation d'alcynes à température et pression ambiante à l'aide de catalyseurs à base de Pd/C : vers des catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation sur support structuré

I) Introduction	128
II) Résultats et discussion.....	129
II-1) Préparation et caractérisation des catalyseurs Pd/C	129
II-1-1) Préparation de Pd _{NH₃} (1%)/C (1), Pd _{NO₃} (1%)/C (2) par sonication	129
II-1-2) Préparation de Pd ⁰ (1%)/C (3) par imprégnation-calcination-réduction.....	129
II-1-3) Caractérisations des catalyseurs (1) et (2)	130

II-2) Tests Catalytiques.....	131
II-2-1) Semi-hydrogénation du phénylacétylène catalysée par 1, 2 et 4.....	132
II-2-2) Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysée par 1, 2 et 4.....	134
II-2-3) Semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par 1, 2, 3 et 4.....	135
II-2-4) Semi-hydrogénation du 3-hexyne : influence de la vitesse du débit de H ₂	137
II-2-5) Réutilisabilité de Pd _{NH3} (1%)/C (1) pour la semi-hydrogénation du 3-hexyne	138
II-2-6) Test de lixiviation	139
II-2-7) Caractérisation de 1 et 2 après réaction.....	139
II-3) Immobilisation de Pd _{NH3-imp} (1%)/C (5) sur une mousse à cellule ouverte de polyuréthane (OCPUF)	140
II-3-1) Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysé par OCPUF@Pd _{NH3} /C-5	142
III) Conclusion et perspectives.....	144
IV) Partie expérimentale	144
IV-1) Materials and methods.....	144
IV-2) Experimental procedures	145
IV-3) Références	147
Conclusion générale.....	153

Chapitre I :

**Introduction : les mousses de polyuréthane comme support
catalytique**

Chapitre I :

Introduction : les mousses de polyuréthane comme support catalytique

Table des matières

I) Généralités.....	16
I-1) Catalyse	16
I-2) Catalyse homogène vs. catalyse hétérogène	17
I-3) Supports catalytiques	18
II) Mousses de polyuréthane (PU)	20
II-1) Histoire des polyuréthanes et leurs préparations.....	20
II-2) Propriétés des mousses en polyuréthane à cellules ouverte (OCPUF).....	21
III) La polydopamine	23
III-1) Polydopamine et organismes marins.....	23
III-2) Origine des propriétés adhésives la polydopamine et mécanisme de formation	24
IV) Fonctionnalisation d'OCPUF par la PDA.....	26
V) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA et leurs applications	28
V-1) Fonctionnalisation covalente d'OCPUF@PDA par la 5-aminofluorescéine	28
V-2) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par un oxyde métallique.....	29
V-3) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par du borohydrure de sodium.....	30
V-4) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des (nano)particules métalliques	31
V-5) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des matériaux carbonés	33
VI) Conclusion.....	34
VII) Références	34

I) Généralités

I-1) Catalyse

La majorité des réactions chimiques nécessitent un apport d'énergie pour pouvoir se produire : l'énergie d'activation. Cet apport énergétique peut se faire sous forme d'apport de chaleur ou de lumière. Dans certains cas cependant, bien que thermodynamiquement faisables avec cet apport, ces réactions sont cinétiquement très lentes voire impossibles. L'emploi d'une substance capable d'abaisser cette énergie d'activation, et donc d'augmenter la cinétique de la réaction, via la création de nouveaux chemins réactionnels est alors nécessaire (**Figure 1**). Ces substances qui n'interviennent pas dans le bilan réactionnel et peuvent être récupérées à la fin de la réaction, sont appelées catalyseurs. Le phénomène correspondant, la catalyse vient étymologiquement du mot grec '*katalysis*' qui signifie l'action de dissolution, décomposition et destruction. Le concept de catalyse a été introduit pour la première fois en **1836** par le chimiste suédois Berzelius, qui est considéré comme un des fondateurs de la chimie moderne, pour qualifier certains faits expérimentaux observés au cours de réactions chimiques découvertes au début du XIX^{ème} siècle.¹

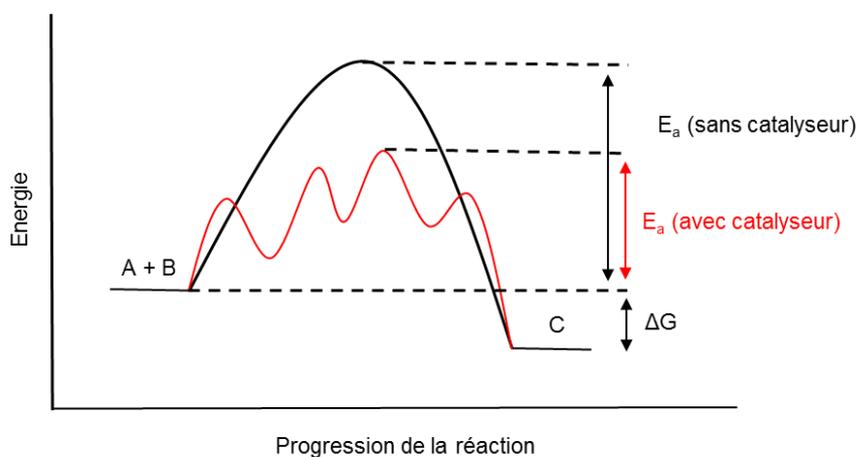


Figure 1. Chemin énergétique de la réaction de A + B conduisant à C avec (rouge) et sans (noir) catalyseur. L'énergie d'activation globale (E_a) est abaissée par l'action du catalyseur sans changer l'énergie globale ΔG ou le produit de la réaction.²

Depuis lors, le développement de la catalyse a largement participé à celui de l'industrie chimique, comme en témoigne les quelques exemples de grands procédés listés dans le **Tableau 1** ayant marqué son formidable développement au 20^{ème} siècle.

Tableau 1. Exemples de procédés basés sur des catalyseurs homogènes et hétérogènes ayant marqués le développement de l'industrie chimique au 20^{ème} siècle.^{3,4}

Classe	Réaction	Catalyseur	Découvreur/entreprise
Catalyse homogène	Hydroformylation des oléfines	Complexe Rh	Ruhrchemie, 1938
	Polymérisation de l'éthylène	Ti	Ziegler, Natta, 1954
	Oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde	Complexe Pd(II)	Wacker, 1959
	Production des α -oléfines linéaires	Complexe Ni(II)	Royal Dutch Shell, 1968
	Carbonylation du méthanol en acide acétique	Complexes Rh/Ir	Procédé Monsanto, 1970. Procédé Cativa, 1996.
	Hydrocyanation du butadiène en adiponitrile	Complexe Ni	Du Pont, 1970
Catalyse hétérogène	Production de l'acide nitrique	Pt/Rh	Ostwald, 1906
	Production d'hydrocarbures liquides	W/Mo/ Sn/Ni	Bergius, 1913
	Synthèse de l'ammoniac	Fe	Procédé Haber-Bosch, 1913
	Réduction du monoxyde de carbone en hydrocarbures	Fe, Co ou Ru	Procédé Fischer-Tropsch 1923

Au cours des dernières décennies, la catalyse a reçu un intérêt académique et industriel croissant en raison notamment de la nécessité d'améliorer les questions environnementales et de réduire autant que possible l'apport énergétique dans les différents processus chimiques.^{4,5,6} Elle est ainsi désormais impliquée dans environ 90 % des processus chimiques, et la vente de catalyseurs représente 3 milliards d'euros par an, et celle des produits qui en sont issus 300 milliards.⁷

Les catalyseurs peuvent être classés en fonction de leur état physique, de leur nature chimique ou de la nature des réactions qu'ils catalysent. On distingue ainsi notamment deux grands types de catalyse : la catalyse homogène et la catalyse hétérogène.

I-2) Catalyse homogène vs. catalyse hétérogène

Lorsque le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase, généralement sous forme de gaz ou de liquides, il est habituel de classer les réactions comme des cas de catalyse homogène. Les catalyseurs homogènes étant des molécules bien définies, ils présentent l'avantage de posséder des sites actifs uniques qui peuvent être finement réglés suivant la réaction ciblée. Il en résulte généralement une excellente sélectivité. Cependant,

la contribution des processus catalytiques homogènes dans l'industrie chimique est significativement plus faible que celle des processus catalytiques hétérogènes. En effet, ces catalyseurs ne sont souvent stables que dans des conditions relativement douces, ce qui limite leur applicabilité, et étant donné qu'ils sont dispersés dans la même phase que les réactifs, produits et solvants, leur séparation en fin de réaction est difficile et coûteuse, voire impossible.^{3,8}

En catalyse hétérogène, les réactifs et le catalyseur sont dans des phases différentes, le plus souvent, les catalyseurs hétérogènes sont des solides, et les réactifs sont des gaz ou des liquides, ce qui facilite la séparation des produits de réaction du catalyseur en fin de réaction, et en fait un avantage certain par rapport à la catalyse homogène. Un catalyseur hétérogène est généralement composé de métaux, oxydes ou autres – jouant le rôle de phase active – supportés sur des structures hôtes appropriées. La réaction entre les réactifs, gaz ou liquide, se réalise à la surface de catalyseur solide. Comme la surface est le lieu où se produit la réaction, elle est généralement organisée de manière à être la plus grande possible par unité de catalyseur ; des métaux finement divisés, des métaux incorporés dans des matrices de support et des films métalliques sont ainsi couramment utilisés en catalyse hétérogène.⁹⁻¹¹

I-3) Supports catalytiques

Les supports jouent un rôle prédominant en catalyse hétérogène qui peut être résumé comme suit : (i) disperser la phase active, quelle que soit sa nature, métal, oxyde ou autres, afin d'améliorer la densité de sites actifs pour la réaction envisagée, (ii) dans le cas de nanoparticules, améliorer la stabilité de ces dernières en phase active grâce à une forte interaction métal-support qui réduit le problème de désactivation par frittage, (iii) faciliter le transferts de réactifs vers les sites actifs et la séparation du catalyseur du milieu réactionnel en fin de réaction, (iv) dans les réactions exothermiques, réduire le problème de la formation de points chauds locaux dans le catalyseur afin de minimiser la perte de sélectivité et d'améliorer la sécurité des opérations.¹²

Dans ce contexte, les supports catalytiques structurés (SCS) ont été introduits afin de répondre aux problèmes rencontrés avec les suspensions catalytiques généralement utilisées dans les réacteurs discontinu (batch)¹³ : mauvais contrôle des espèces réactives, sélectivités diminuées, et limitation des réactions par les vitesses de transferts,. Ainsi, les processus continus basés sur des SCS, possèdent plusieurs avantages par rapport aux réacteurs conventionnels en raison notamment des transferts de masse efficaces et de la faible perte de charge qu'ils permettent. En outre, ils génèrent un mélange intime des réactifs

et permettent une séparation facile du catalyseur des produits de la réaction.¹⁴ Parmi la variété des supports catalytiques structurés, les mousses à cellules ouvertes sont des candidats privilégiés. De constitution céramique ou métallique, ces architectures hôtes sont des supports idéaux pour les (nano)particules métalliques catalytiquement actives.¹⁵⁻¹⁷ Ainsi, des réacteurs efficaces à lit de mousse solide ont été décrits, principalement à base de mousses de carbure de silicium ou d'alumine revêtue d'une phase catalytique.⁶ Ces supports se sont avérés chimiquement robustes pour des réactions catalytiques dans des conditions dures, et font preuve généralement d'une bonne longévité,¹⁸ tout en améliorant l'efficacité⁷ et la sélectivité¹⁹ du catalyseur par rapport à des supports conventionnels. Toutefois, leur mode de préparation, coûteux et énergivore (**Figure 2**)¹³ représente un inconvénient important pour leur développement, surtout si l'on tient compte des contraintes économiques et écologiques actuelles. De plus, ces mousses sont lourdes et difficiles à manipuler, contiennent des microfissures et d'autres défauts microstructuraux qui diminuent considérablement leurs propriétés mécaniques et les rendent fragiles, et enfin présentent de nombreuses cellules fermées qui peuvent altérer la reproductibilité des réactions.

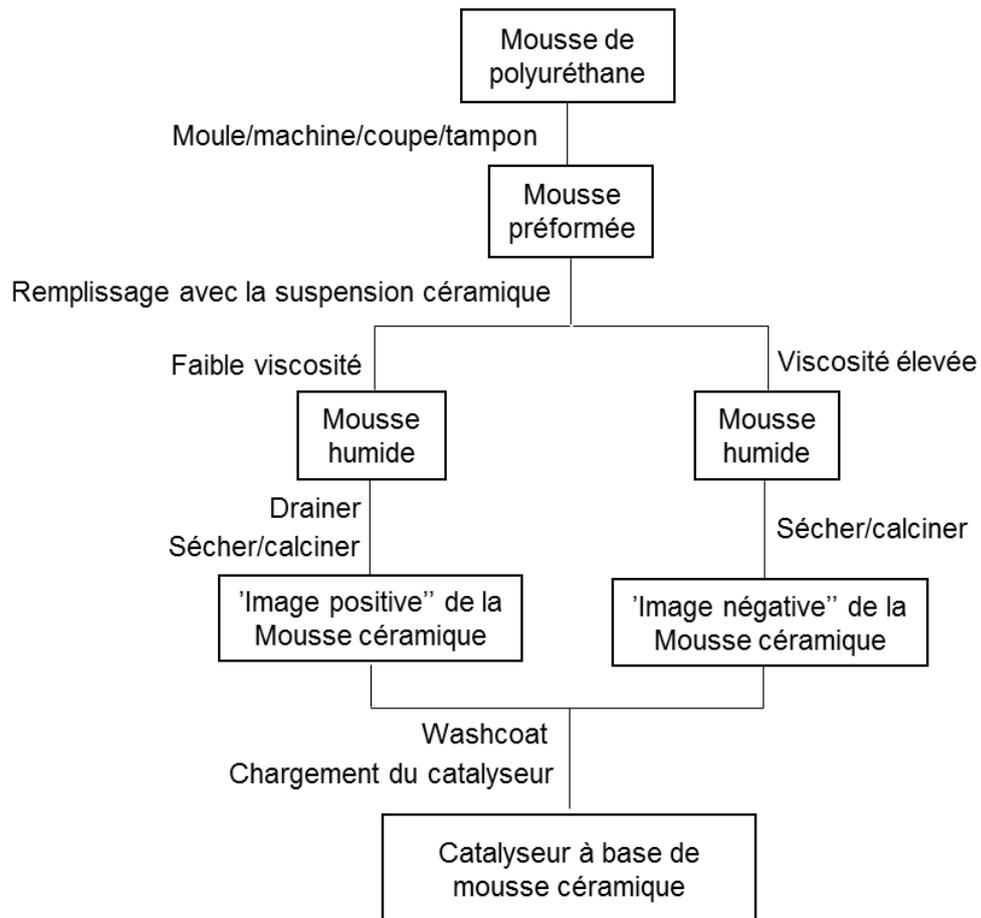


Figure 2. Étapes de préparation des mousses céramiques.¹⁶

Dans ce contexte, notre équipe, en collaboration avec l'Institut Charles Sadron à Strasbourg (Pr. Loic Jierry) et le Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP) à Lyon (Dr. David Edouard), a récemment développé une alternative basée sur l'utilisation de mousses de polyuréthane à cellules ouvertes (OCPUF)²⁰ qui servent de modèles pour la fabrication de mousses céramiques et métalliques à cellules ouvertes (**Figure 2**), et présentent donc les mêmes propriétés morphologique et de transport.¹⁶

II) Mousses de polyuréthane (PU)

II-1) Histoire des polyuréthanes et leurs préparations

Le premier polyuréthane (PU) a été fabriqué en **1937** par Otto Bayer au sien de la société IG Farben en Allemagne par réaction directe de butanediol avec l'hexaméthylène diisocyanate en absence du solvant (**Schéma 1**).²¹ La commercialisation des mousses de PU n'a cependant commencé qu'en **1952**.²¹ Ces nouveaux matériaux ont alors attiré artistes et designers qui les ont employés dans la réalisation de sculpture, peinture, mobiliers, textiles et accessoires de mode.^{21,22}

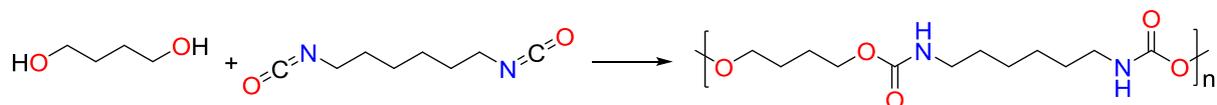


Schéma 1. Synthèse du 1^{er} polyuréthane par Otto Bayer.

Typiquement, la synthèse des polyuréthanes s'effectue par réaction de polymérisation entre un alcool qui a au moins deux groupes hydroxyle (-OH) par molécule (diols, triols, polyols) et un isocyanate ayant plus d'un groupement isocyanate (-NCO) par molécule (diisocyanates, polyisocyanates) (**Schéma 2**).

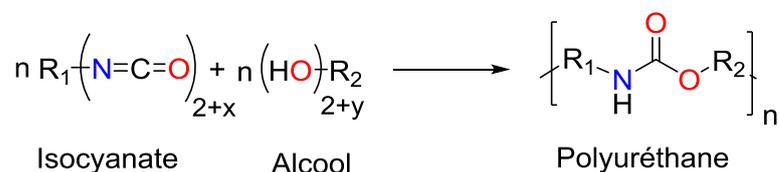


Schéma 2. Réaction entre un polyisocyanate et un polyol.

Les polyols les plus souvent utilisés dans la synthèse des polyuréthanes sont des glycols comme le polyéthylène glycol, le polypropylène glycol, et le polytétraméthylène éther glycol ou des polyesters comme polydiéthylène glycol adipate (**Figure 3A**). Les isocyanates les plus couramment utilisés dans la synthèse des polyuréthanes sont des composés

aromatiques comme le 2,4-diisocyanate de toluène (TDI), le 4,4'-diisocyanate de diphenylméthylène (MDI) ou des composés aliphatiques comme le 1,6-diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) (**Figure 3B**).²¹

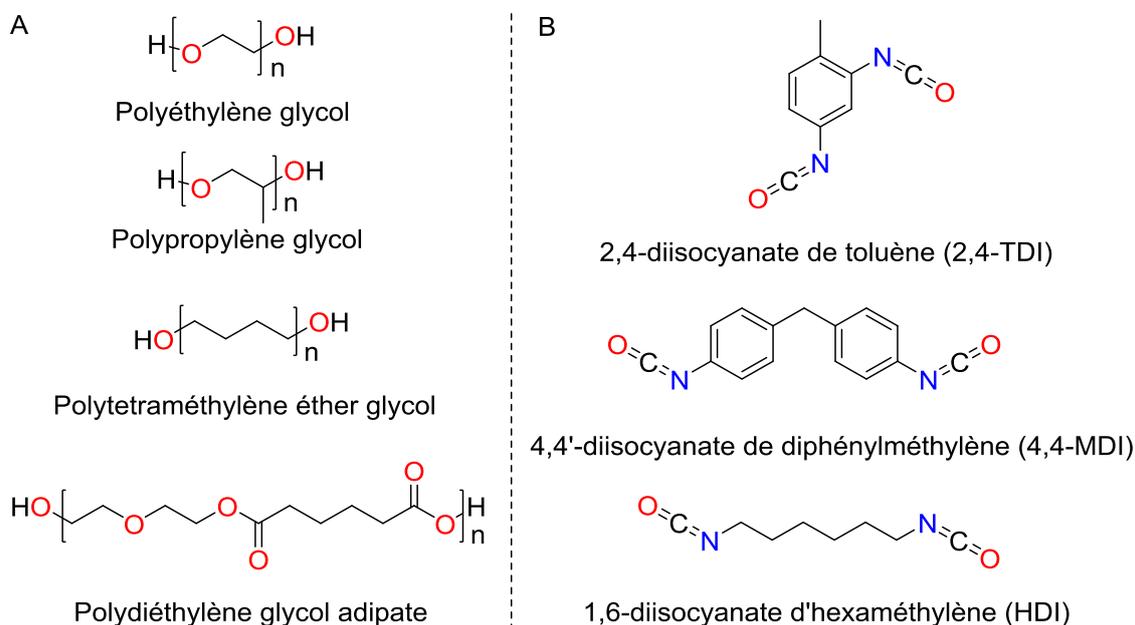


Figure 3. (A) les polyols et (B) les isocyanates les plus utilisés dans la synthèse de polyuréthane.

Les mousses de PU présentent des propriétés différentes selon le type de polyol et d'isocyanate utilisé. Il existe ainsi différents types de mousses allant des mousses souples et flexibles à cellules ouvertes aux mousses très denses et rigides et à cellules fermées.²³ Ces mousses présentent une grande variété d'applications impliquant leurs propriétés physiques et mécaniques.²² Lorsqu'elles sont constituées de cellules fermées, elles présentent d'excellentes propriétés de résistance mécanique et d'isolation thermique, et sont utilisées pour la construction, l'étanchéité et l'isolation. Lorsqu'elles sont constituées de cellules ouvertes, elles sont utilisées pour la fabrication de coussins, matelas ou filtres pour les hottes de cuisine, les aquariums ou les aspirateurs.¹⁶ En outre, comme souligné plus haut, elles servent de modèles pour la fabrication de mousses céramiques et métalliques à cellules ouvertes, et possèdent les mêmes propriétés morphologiques et de transport.

II-2) Propriétés des mousses en polyuréthane à cellules ouverte (OCPUF)

Les mousses de polyuréthane à cellules ouvertes (OCPUF ; de l'anglais « Open Cell Polyurethane Foam ») (**Figure 4**) possèdent des propriétés intéressantes pour nos travaux. Elles présentent un rapport surface/volume important, et permettent une faible perte de charge, même à haut débit,^{12,24} des transferts de masse efficaces, un mélange intime des réactifs^{25,26} et une séparation facile des produits de réaction. En outre, elles sont

commerciallement disponibles à faible coût, non toxique (le polyuréthane est utilisé comme biomatériau²⁷), mécaniquement résistantes et élastiques.^{22,28} Ces dernières propriétés rendent les mousses OCPUF avantageuses par rapport aux mousses céramiques et métalliques, car elles permettent non seulement de les adapter aisément à tout type de réacteur, mais aussi d'envisager la conception de nouveaux réacteurs (par ex.: réacteur piston).

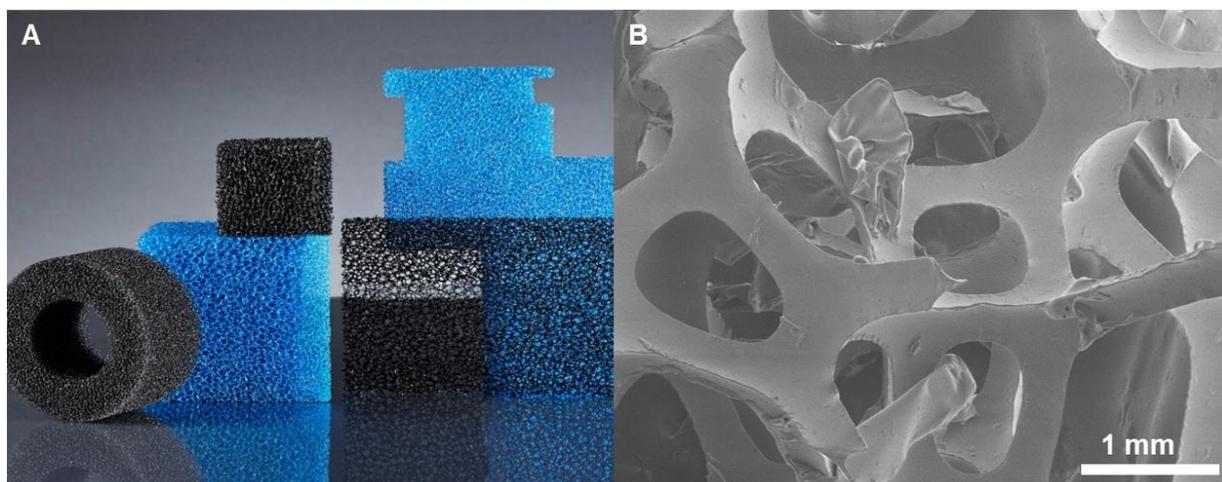


Figure 4. (A) Mousse OCPUF commercialement disponible, (B) MEB d'une mousse d'OCPUF

Malgré leurs propriétés avantageuses, les OCPUF n'ont jamais été utilisées comme SCS avant nos travaux. Leur utilisation comme support catalytique est en effet entravée, d'une part, par le fait que la surface des bords et des ponts est lisse et sans microporosité et ne présente donc pas une adhérence suffisante pour déposer une phase catalytique, et d'autre part, par le fait que les techniques traditionnelles de revêtement (washcoat) sont incompatibles avec leur stabilité limitée en température. Par conséquent, trouver un moyen de greffer des catalyseurs sur toute la surface de l'OCPUF qui soit efficace, respectueux de l'environnement, applicable industriellement et compatible avec sa nature organique constituait un véritable défi. Pour se faire, les équipes de V. Ritleng, D. Edouard et L. Jierry se sont inspirés des travaux de Messersmith *et al.* qui ont mis en évidence qu'en utilisant la polydopamine (PDA), dont le principe d'adhésion est inspiré de celui des moules marines, on pouvait enrober pratiquement tout type de matériau, y compris des matériaux résistants à l'adhésion comme le téflon®, et surtout ensuite les fonctionnaliser.²⁹

III) La polydopamine

III-1) Polydopamine et organismes marins

De nombreux organismes marins ont développé des mécanismes naturels pour s'attacher aux surfaces sous-marines. Leur objectif principal est d'empêcher leurs déplacements par les courants et les marées afin qu'ils puissent accomplir des fonctions vitales de base telles que l'alimentation et la reproduction. Les vers marins,³⁰ les bernacles³¹ et les moules³²⁻³⁵ sont des organismes marins dont l'adhésion repose sur la sécrétion de protéines spécialisées. De nombreuses études ont montré que les moules peuvent s'attacher aux roches et à quasiment toutes les surfaces qu'elles trouvent sous l'eau. Leurs éléments d'ancrage sont composés de plusieurs protéines qui sont sécrétées lors du processus d'adhésion.^{30,35} Une étude détaillée de la protéine de pied de moule (mefp-5) a révélé la présence de structures s'approchant de celle de la dopamine (**Figure 5**). Il a donc été suggéré que la dopamine joue un rôle clé dans ce processus d'adhésion, ce qui a été confirmé expérimentalement par les travaux du groupe de Messersmith comme évoqué plus haut.^{29,36}

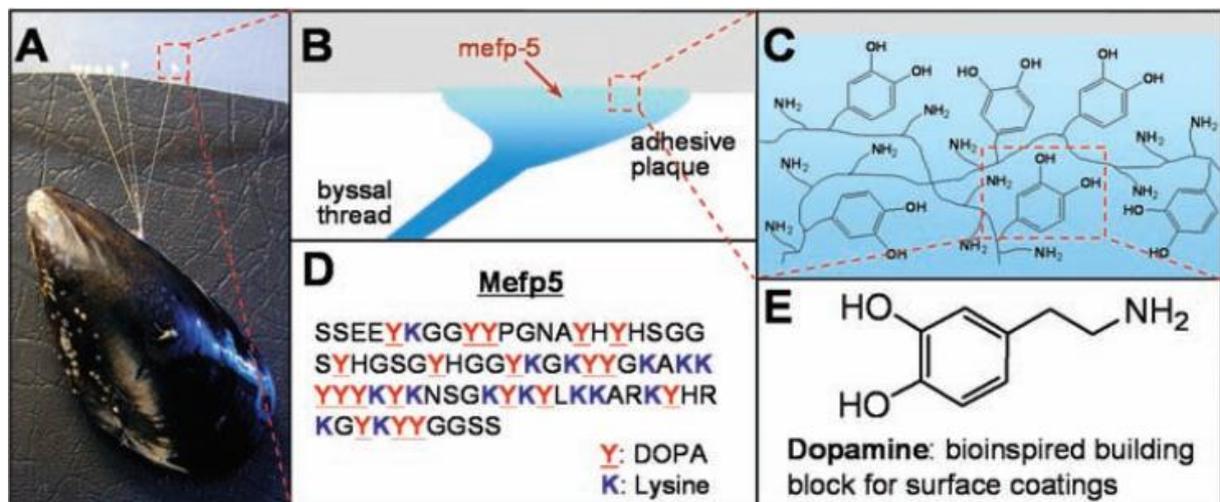


Figure 5. (A) Photographie d'une moule attachée à du polytétrafluoroéthylène commercial. (B et C) Illustration schématique de l'emplacement interfacial de Mefp-5 et représentation moléculaire simplifiée des groupes caractéristiques amines et catéchols. (D) Séquence d'acides aminés de Mefp-5. (E) La dopamine contient à la fois des groupes fonctionnels amine et catéchol trouvés dans le Mefp-5 et a été utilisée comme élément de base moléculaire pour les revêtements polymères. **Image issue de la publication de P.B. Messersmith et al.**²⁹

Cette découverte a servi de point de départ pour le développement de nouveaux adhésifs et revêtements synthétiques en milieu aqueux, un défi scientifique et technique.³⁰⁻³⁶

III-2) Origine des propriétés adhésives la polydopamine et mécanisme de formation

Les groupements catéchols, en particulier, sont l'origine des étonnantes capacités d'adhésion des moules et autres animaux marins. En effet, les catéchols interagissent efficacement avec presque tous les types de surface. Le secret d'une telle polyvalence est associé à une capacité d'adaptation exceptionnelle. Ainsi, selon la nature chimique de la surface, les catéchols/orthoquinones peuvent être impliqués dans différentes interactions dont des liaisons de coordination, des liaisons covalentes ou des interactions plus faibles telles que des liaisons hydrogènes, des interactions de Van Der Waals et du π - π stacking (**Figure 6**).³⁷

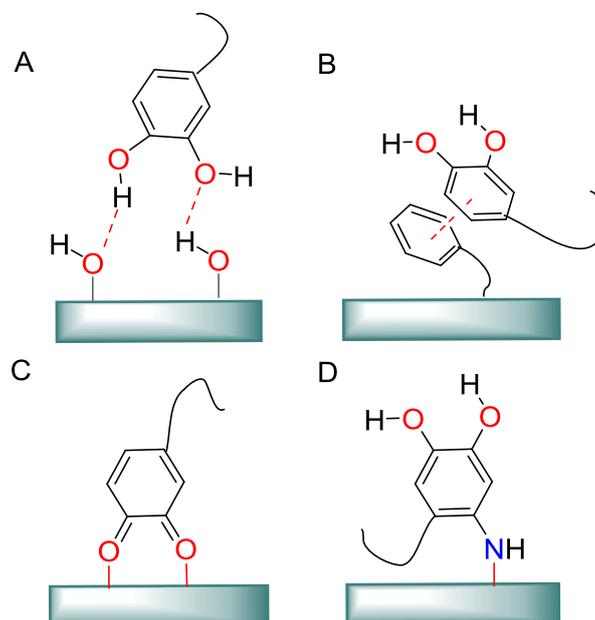


Figure 6. Représentation schématique des quatre principales interactions catéchol-surface : (A) liaison hydrogène, (B) π - π stacking, (C) coordination et (D) un exemple de liaison covalente avec des amines de surface (via une addition de type Michael).

Ainsi, les catéchols constituent un moyen assez simple et efficace de fonctionnaliser les surfaces, et de nombreux phénols et polyphénols naturels (**Figure 7**) sont couramment utilisés comme agents de revêtement grâce à la teneur élevée en dihydroxyphényle (catéchol) et en trihydroxyphényle (acide gallique, GA).^{29,36} Ces composés sont largement présents dans les tissus végétaux et trouvent de nombreuses applications dont l'absorption de rayonnement UV, le piégeage radicalaire et la complexation des ions métalliques.³⁸

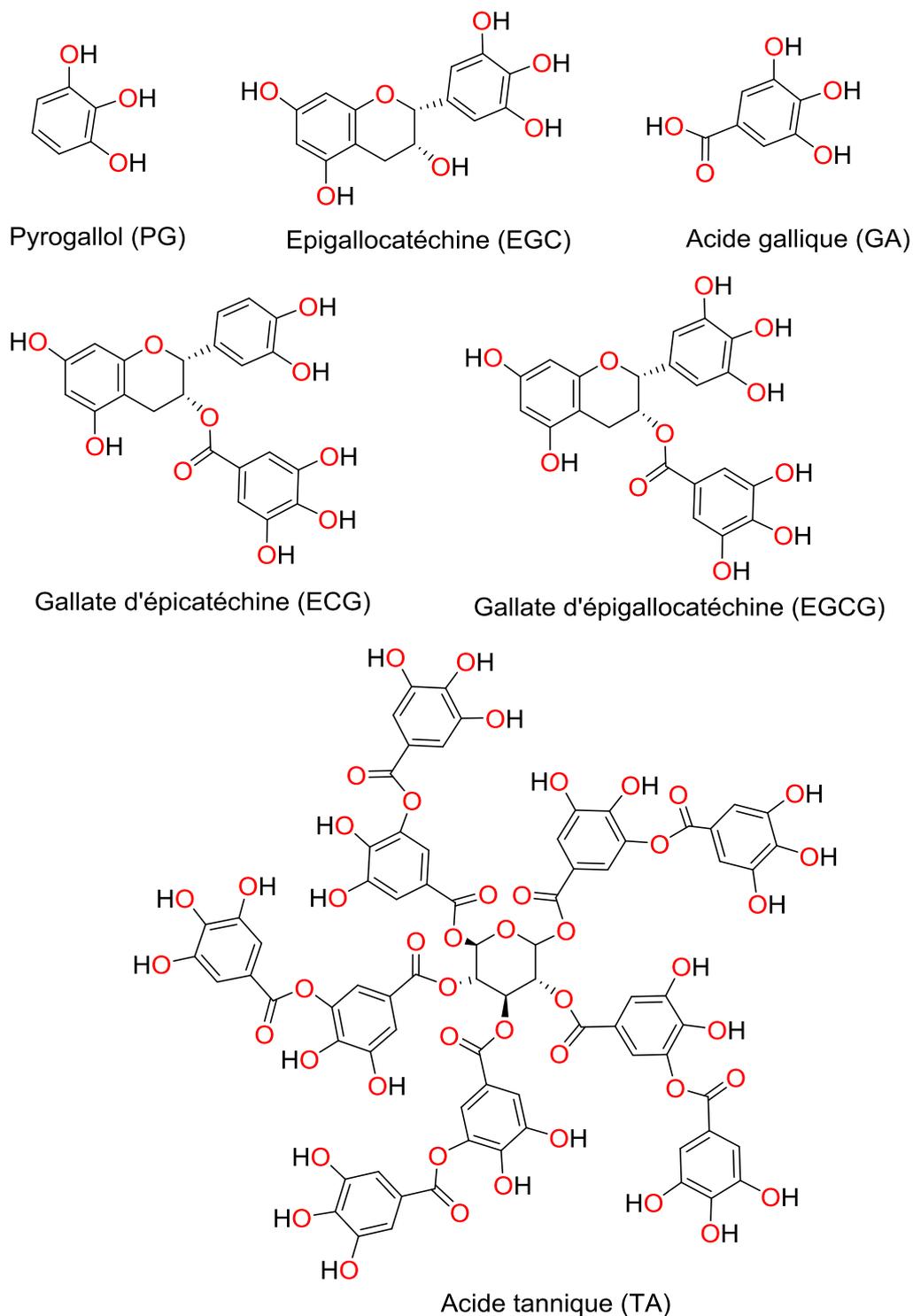


Figure 7. Exemples de phénols et polyphénols utilisés comme des agents de revêtement.³⁸

Toutefois l'agent de revêtement par excellence dans ce domaine reste la polydopamine – générée par auto-polymérisation de la dopamine en présence d'un oxydant dans des conditions légèrement basiques (pH = 8,5) (**Figure 8**) – qui peut adhérer à une à une large gamme de matériaux organiques et inorganiques incluant les métaux nobles, les oxydes, les polymères et les céramiques.^{39,40}

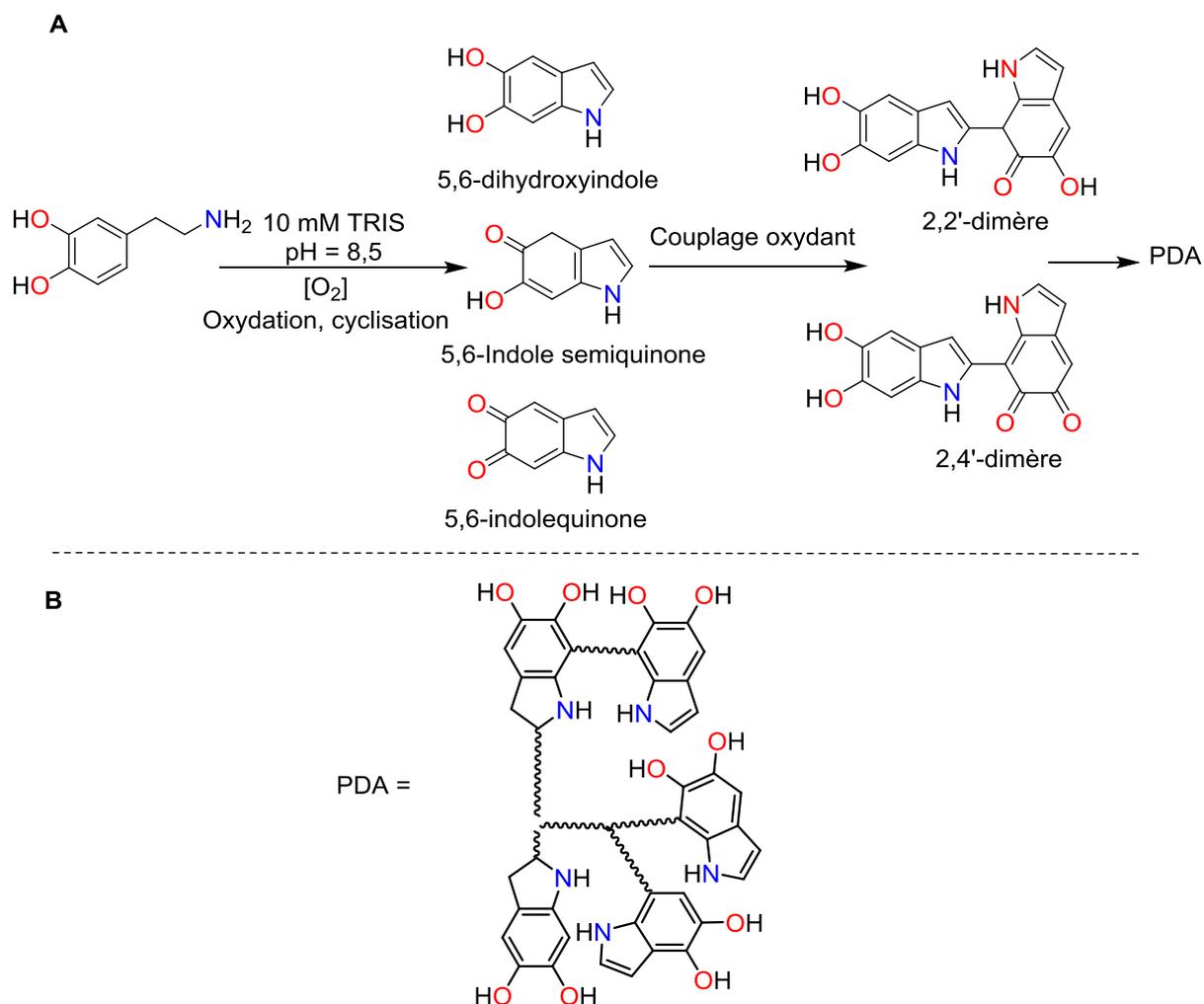


Figure 8. (A) Mécanisme simplifié de formation de la polydopamine. (B) Structure schématisée de la polydopamine.

IV) Fonctionnalisation d'OCPUF par la PDA

En **2015**, Lee *et al.* ont traité une éponge en polyuréthane par une solution d'oxyde chromique et d'acide sulfurique. Les images MEB enregistrées de l'éponge de PU avant le traitement à l'acide présentait une surface lisse et plate. Après le traitement, les images MEB ont révélé une surface rugueuse avec l'apparition des pores à l'échelle nanométrique, La surface ainsi gravée à l'acide de l'éponge de PU a ensuite été revêtue d'une couche de polydopamine par traitement avec une solution de dopamine en présence de TRIS (pH = 8,5, 10 mM). La mousse résultante a ensuite été lavée à l'eau déionisée, puis séchée à 60 °C pendant 6 h (**Figure 9**). Les images MEB n'ont pas révélé de changement significatif de la rugosité de surface après le revêtement.⁴¹ La modification de surface des éponges a été confirmée par la mesure de l'angle de contact (CA). En effet, la mousse enrobée de la PDA a montré une excellente capacité d'adsorption d'eau et son CA est quasiment de 0° (vs. 110°

pour l'éponge primitive et 65° pour l'éponge gravée). Les mousses ont aussi été caractérisées par XPS et FT-IR.

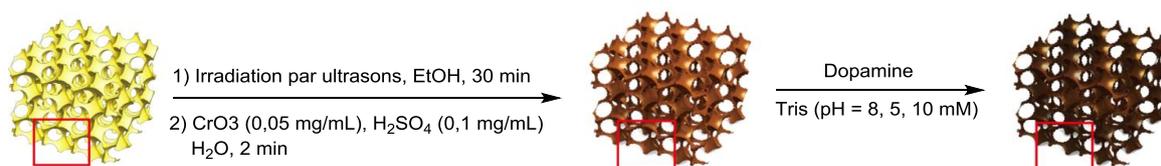


Figure 9. Fonctionnalisation d'OCPUF traitée à l'acide par la PDA.

A la même période, D. Edouard, L. Jierry, V. Rittleng *et al.* ont montré que les mousses OCPUF pouvaient être enrobées par la PDA par traitement avec une solution de dopamine (2 mg/mL) et de TRIS (pH = 8,5, 10 mM) à température ambiante pendant 16 h,^{20,42-44} sans traitement acide préalable. Malgré la surface lisse et dénuée de microporosité du polyuréthane, la polydopamine a recouvert l'ensemble du matériau 3D comme en témoigne le changement de coloration du jaune vers le noir de la mousse OCPUF@PDA résultante (**Figure 10**). Ce coating sur toute la surface de la mousse a été confirmé par images MEB à faible agrandissement. Des images à fort agrandissement ont quant à elles révélé la présence d'un film rugueux avec des agrégats dispersés de façon aléatoire comme cela avait déjà été observé sur des surfaces planes.

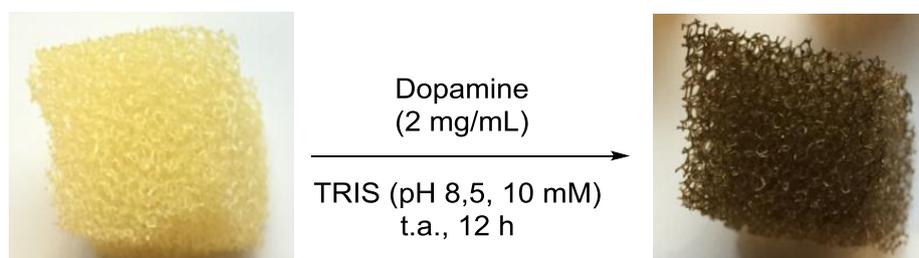


Figure 10. Revêtement d'OCPUF par la PDA.

Les mousses OCPUF et OCPUF@PDA ont été soumises à des tests de compression afin d'évaluer l'influence de la PDA sur les propriétés mécaniques d'OCPUF. De façon intéressante, les réponses contrainte/déformation enregistrées (caractérisées par une boucle d'hystérésis typique²⁸) ont montré que le dépôt de la PDA sur OCPUF ne modifie les propriétés élastiques de cette dernière.⁴²

En accord avec les propriétés adhésives de la PDA, les mousses OCPUF@PDA ainsi préparées ont ensuite été fonctionnalisées par D. Edouard, L. Jierry, V. Rittleng *et al.* avec des molécules organiques et des (nano)particules métalliques ou d'oxydes métalliques.

V) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA et leurs applications

V-1) Fonctionnalisation covalente d'OCPUF@PDA par la 5-aminofluorescéine

Le groupe de Messersmith, et d'autres après, ont montré que les catéchols et indoles résultants de la polymérisation de la dopamine pouvaient réagir selon des additions de Michael avec des nucléophiles comme des amines ou des thiols. Les catéchols peuvent également former des bases de Schiff par réaction avec les amines (**Figure 11**).^{29,39,45,46}

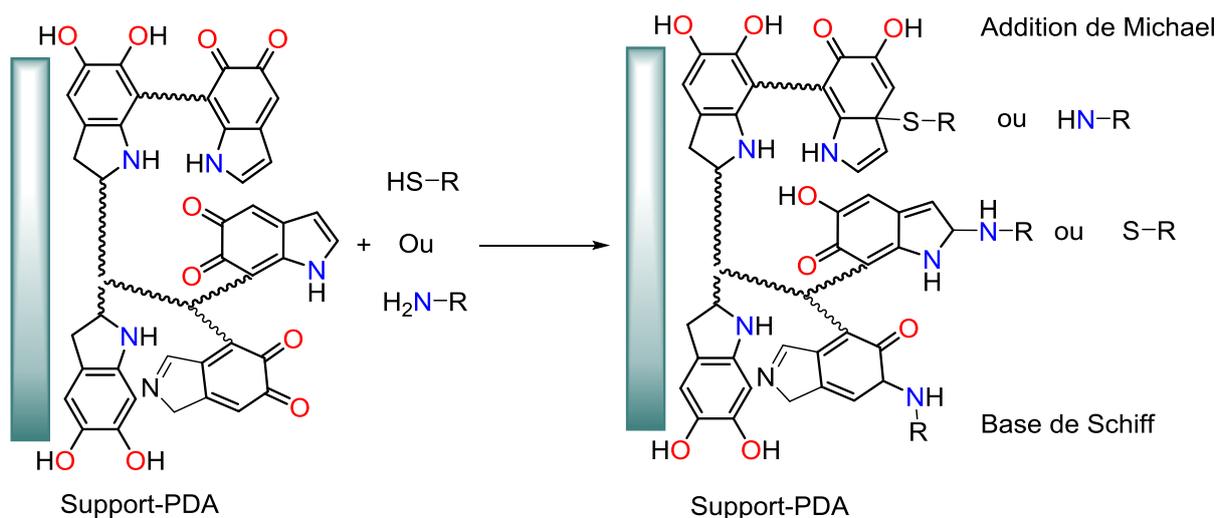


Figure 11. Fonctionnalisation covalente de la PDA par réaction avec des amines et des thiols.³⁹

Afin d'illustrer la possibilité de fonctionnaliser de façon covalente une mousse revêtue de PDA avec une amine, une mousse OCPUF@PDA a été traitée avec la 5-aminofluorescéine (0,5 mg/mL) dans une solution aqueuse de TRIS (10 mM, pH = 8,5) agitée et chauffée à 60 °C pendant 3 h, puis agitée à température ambiante pendant 16 h pour former une mousse OCPUF@PDA@Fluo (**Figure 12**).²⁰ L'observation par microscopie confocale à fluorescence du phénomène de fluorescence sur l'ensemble de la mousse a permis d'établir que le matériau 3D pouvait être fonctionnalisé covalentement de façon uniforme sur l'ensemble de sa surface.

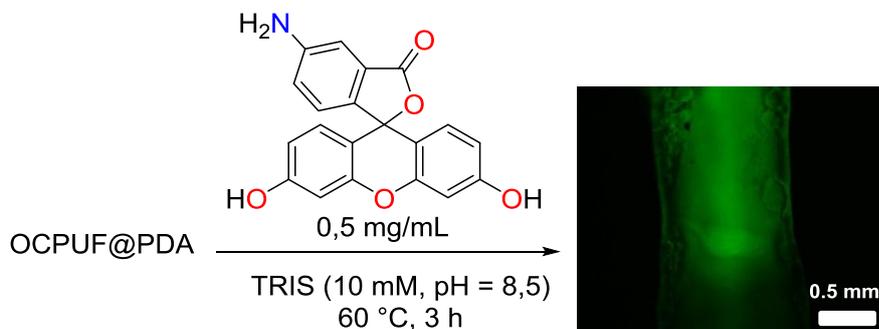


Figure 12. Fonctionnalisation covalente d'OCPUF@PDA par réaction avec la 5-aminofluorescéine.

V-2) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par un oxyde métallique

D. Edouard, L. Jierry, V. Ritleng *et al.* ont également fonctionnalisé une mousse OCPUF@PDA avec un oxyde métallique. Pour se faire, une mousse OCPUF@PDA a été immergée dans une suspension bien dispersée en milieux aqueux de nanoparticules de dioxyde de titane pendant 12 h à 40 °C (**Schéma 3**).⁴² La présence de titane sur la mousse fonctionnalisée, OCPUF@PDA@TiO₂, a été confirmée par XPS. La cartographie élémentaire du Ti par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (MEB) a révélé la présence des NPs de TiO₂ sous forme de clusters micrométriques dispersés de façon aléatoire sur toute la surface du matériau 3D. Une teneur moyenne en Ti de 607 ± 80 mg/Kg a été déterminée par ICP-AES.

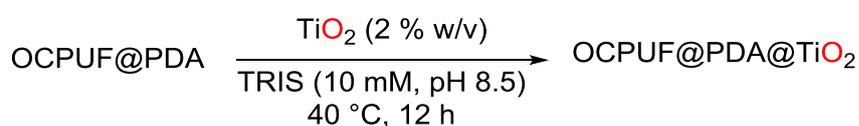


Schéma 3. Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des nanoparticules de TiO₂.

Des tests de compression ont été effectués sur OCPUF, OCPUF@PDA et OCPUF@PDA@TiO₂. Les réponses contrainte/déformation enregistrées se sont avérées similaires pour les trois mousses, ce qui démontre que ni le revêtement de la PDA ni la fonctionnalisation avec des NPs de TiO₂ n'ont affecté les propriétés élastiques des OCPUF.

Le matériau catalytique OCPUF@PDA@TiO₂ a été utilisé pour la photodégradation de l'acide orange 7 (AO7) qui est un colorant nocif. Pour ce faire, la mousse a été immergée dans une solution de l'acide orange (0,028 Mm) à température ambiante, puis irradiée sous UV (125 W). La dégradation de l'AO7 a ensuite été suivie par la diminution du pic d'absorbance à 485 nm caractéristique de l'AO7 dans les spectres UV-visible de la solution réactionnelle en fonction du temps d'irradiation. Une dégradation totale de l'AO7 est observée après 20 min, et les mousses OCPUF@PDA@TiO₂ peuvent être réutilisées au moins 5 fois après lavage à l'eau sans perte d'activité. Aucune lixiviation du titane n'a été observée par analyse ICP-AES des solutions. De même, une mousse OCPUF@PDA@TiO₂, vieillie artificiellement par 5000 compressions à 25% et 2 compressions à 75%, a montré une activité similaire pendant 5 runs catalytiques, démontrant ainsi la très haute résistance mécanique de ces mousses catalytiques (**Schéma 4**).⁴²

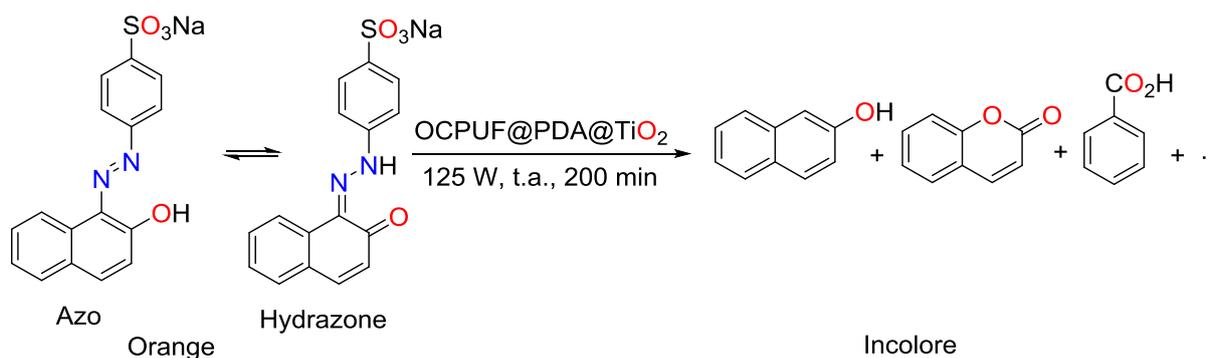


Schéma 4. Photocatalyse de l'acide orange 7 catalysée par OCPUF@PDA@TiO₂.

V-3) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par du borohydrure de sodium

Le bleu de méthylène (BM) est l'une des substances les plus utilisées pour la teinture du coton, du bois et de la soie.⁴⁷ L'élimination de ce pigment joue un rôle important dans le traitement des eaux usées. En 2016, Edouard *et al.* ont démontré que le matériau OCPUF@PDA est un support efficace pour la réduction du bleu de méthylène (BM) en présence de NaBH₄. Ainsi, par immersion d'une mousse OCPUF@PDA dans une solution de BM (0,02 mM) en présence de NaBH₄ (0,1 M) agitée à température ambiante, une réduction complète du BM en leucométhylène a été observée après 25 min de la réaction (**Schéma 5**).⁴⁴

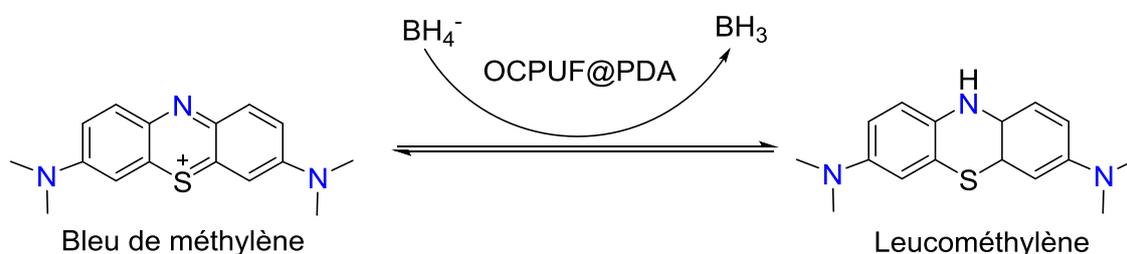


Schéma 5. Réduction du bleu de méthylène par OCPUF@PDA en présence de NaBH₄.

Le mécanisme moléculaire de cette réduction catalysée par OCPU@PDA n'a pas pu être clairement établi,⁴⁴ mais les auteurs suspectaient que certains des ions borohydrures devaient réduire les formes oxydées des catéchols (les orthoquinones) et interagir avec les catéchols de la PDA pour former des mousses OCPUF@PDA fonctionnalisées par NaBH₄. Ce comportement supposé a été utilisé dans des travaux ultérieurs⁴³ pour préparer des matériaux OCPUF@PDA@NaBH₄ par simple immersion d'OCPUF@PDA dans une solution aqueuse de NaBH₄ (0,1 M) pendant 10 min (**Figure 13**).

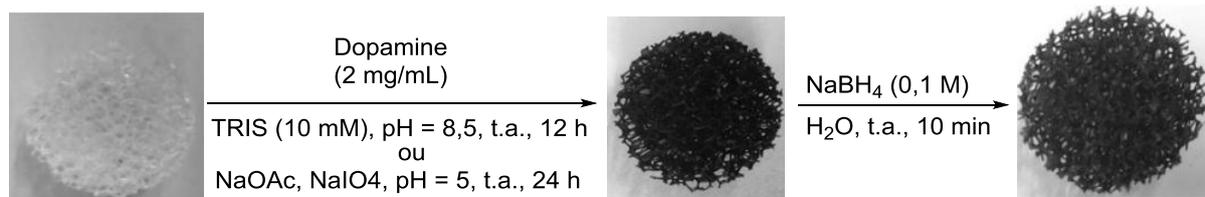


Figure 13. Préparation d'OCPUF@PDA@NaBH₄ à partir d'OCPUF.

La complexation probable des catéchols par les ions borohydrures a été établie par des mesures de voltamétrie cyclique qui montre un décalage du pic d'oxydation de la dopamine de 0,4 V vers les potentiels anodiques, et les matériaux OCPUF@PDA@NaBH₄ se sont révélées capable de réduire des solutions de BM (0,02 mM) à température ambiante en absence de NaBH₄, et ce jusqu'à 3 fois sans perte d'activité.⁴³ Ainsi, la mousse a permis d'éliminer 97 % de BM après 25 min pendant le premier run, conduisant ainsi à une solution incolore. De plus, aucune désactivation n'a été observée pendant les runs 2 et 3, avec des taux de décoloration supérieurs à 95 % en 25 min. Une légère diminution de l'activité a été observée pendant les runs 4 et 5 avec des taux de dégradation de 89 % et 87 %, respectivement, après 25 min.^{43,48}

L'activité catalytique d'OCPUF@PDA@NaBH₄ a également été évaluée pour la réduction de benzaldéhyde à température ambiante. Une conversion totale en alcool benzylique a été observée après 10 min de réaction (**Schéma 6**).⁴³

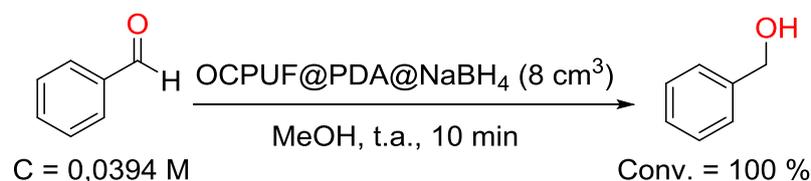


Schéma 6. Réduction de benzaldéhyde par OCPUF@PDA@NaBH₄

V-4) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des (nano)particules métalliques

La capacité de la PDA à réduire des ions de matériaux nobles tels que les ions Ag⁺ est bien documentée.⁴⁹ Cette propriété a été utilisée pour fonctionnaliser des mousses OCPUF@PDA par des particules d'Ag(0) par simple immersion dans une solution aqueuse d'AgNO₃ (50 mM) à température ambiante pendant 24 h (**Schéma 7**).⁴⁴ La présence de particules d'Ag(0) immobilisées sur la surface des mousses a été établie par spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage.

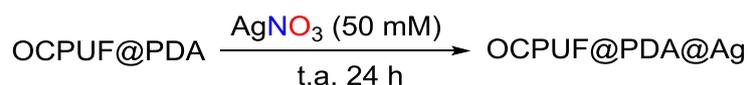


Schéma 7. Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par les particules d'Ag(0).

L'activité catalytique d'OCPUF@PDA@Ag a été évaluée pour la réduction du BM dans l'eau dans des conditions similaires à celles employées avec OCPUF@PDA non fonctionnalisée au préalable par NaBH₄, soit en présence de NaBH₄ à 0,1 M. Les particules d'Ag ont un effet bénéfique sur l'élimination du BM.⁴⁴ Ainsi, après 25 min de réaction, environ 95 % du BM a été éliminé pour 6 runs consécutifs. De plus, l'utilisation d'OCPUF@PDA@Ag a permis d'obtenir une décontamination de l'ordre de 90 % après seulement 15 min au lieu de 25 min pour OCPUF@PDA. Du run 4 au run 6, la cinétique de décontamination du BM observé avec OCPUF@PDA@Ag est cependant devenue similaire à celle observée avec OCPUF@PDA, ce qui suggère une désactivation des particules d'Ag(0) à ce stade.⁴⁴

Des mousses OCPUF@PDA ont aussi été fonctionnalisées par des nanoparticules de Ru(0). Pour se faire, les mousses ont été immergées pendant 24 h à température ambiante dans une suspension de nanoparticules de ruthénium en milieu aqueux, préalablement préparée par réduction de RuCl₃·xH₂O avec NaBH₄ (**Schéma 8**).²⁰

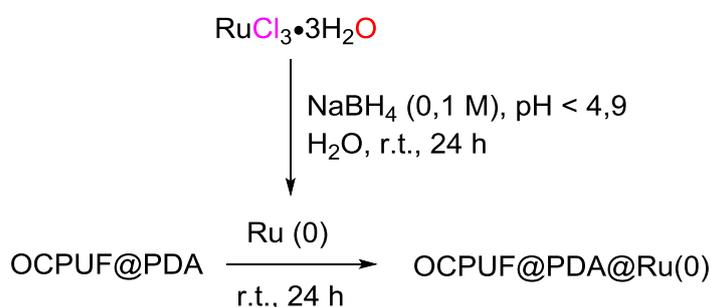


Schéma 8. Fonctionnalisation d'OCPUF par des nanoparticules de Ru(0).

Ces mousses OCPUF@PDA@Ru(0) n'ont pas été caractérisées, mais leur activité catalytique a été évaluée pour l'hydrogénation du styrène sous H₂ (60 mL/min) dans l'EtOH chauffé à 70 °C pendant 22 h. Une conversion de 7 % en éthylbenène a été observée avec une sélectivité de 100 % (**Figure 14**).²⁰

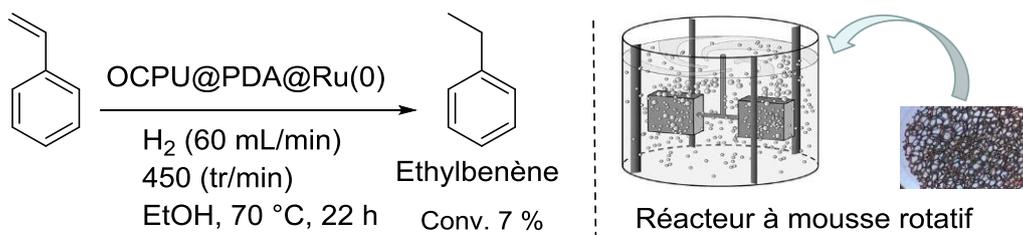


Figure 14. Hydrogénation sélective du styrène catalysée par OCPUF@PDA@Ru(0).

V-5) Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par des matériaux carbonés

Les mousses OCPUF@PDA ont été fonctionnalisées par du charbon actif (AC) et des nanotubes de carbone (CNT) afin de combiner les caractéristiques des mousses de polyuréthane (rapport surface/volume important, faible perte de pression et bonnes propriétés de transport) à l'importante capacité d'adsorption de ces matériaux carbonés,^{50-52,53} et ainsi d'obtenir des adsorbants qui soient plus pratiques à utiliser que des poudres. Pour ce faire, les mousses OCPUF ont été immergées deux fois successivement dans une solution aqueuse alcaline de dopamine tamponnée à un pH de 8,5 en présence du matériau carboné désiré, AC ou CNT à température ambiante pendant 24 h (**Schéma 10**). Le dépôt du matériau carboné sur la surface d'OCPUF a été démontré par ATG et par MEB.



Schéma 10. Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par AC et CNT.

L'activité des deux matériaux adsorbants ainsi obtenus a été évaluée pour l'adsorption du BM. Pour ce faire, la mousse fonctionnalisée OCPUF@PDA@AC ou OCPUF@PDA@NTC a simplement été plongée dans une solution de BM (0,02 M) agitée à température ambiante. Dans le cas d'OCPUF@PDA@AC, le BM en solution a été quasi intégralement éliminé après 25 min de réaction pendant les runs 1 et 2. Au cours des runs suivants, la quantité de BM absorbée a progressivement diminué de 95 % pour le run 2 à 50 % pour le run 6. Cette diminution progressive est due à la saturation bien connue du charbon actif.⁵⁴ Dans le cas d'OCPUF@PDA@NTC, l'absorption du BM est nettement inférieure à celle observée avec d'OCPUF@PDA@AC (56 % vs. 99 % après 25 min) lors du premier run, et diminue ensuite beaucoup plus rapidement pour atteindre seulement à 8 % pour le run 6.⁵³ Ces résultats établissent un mode pratique d'exploitation des propriétés d'absorption du carbone actif sans les inconvénients habituels rencontrés avec ce dernier (filtration difficile).

VI) Conclusion

Les mousses d'OCPUF ont été enrobées d'une fine couche de polydopamine – inspirée du principe d'adhésion des moules – et ont été utilisées comme support structuré pour greffer des molécules organiques, un réducteur inorganique, des (nano)particules métalliques et d'oxydes métalliques, ainsi que des matériaux carbonés. Sur la base de ces travaux fondateurs, cette thèse vise à l'étude et au développement de catalyseurs supportés à site unique (complexes organométalliques ou de coordination, organocatalyseurs) et à sites multiples (particules métalliques) sur des mousses à cellules ouvertes de polyuréthane enrobées de polydopamine (OCPUF@PDA) afin de démontrer leur polyvalence (**Figure 15**).

Les travaux décrits dans les chapitres qui suivent ont été réalisés dans le cadre d'un projet de recherche ANR PRCE (POLYCATPUF - ANR-16-CE07-0030-01) en collaboration avec l'entreprise Adisseo, avec pour réactions cibles, entre autres, la réduction du rétinol (RHQ) en rétinol et l'acétylation de ce dernier (procédé de production de la vitamine A d'Adisseo).

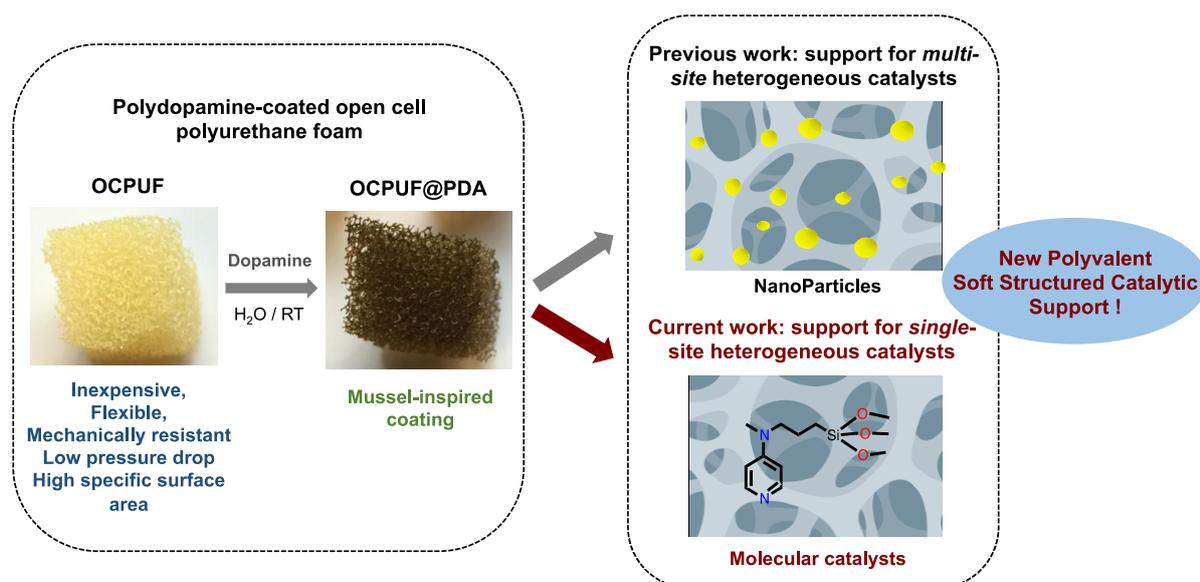


Figure 15. Fonctionnalisation du support structuré, OCPUF@PDA, pour catalyseurs hétérogènes à sites uniques et multiples.

VII) Références

- (1) Lynch, J. Analyse Physico-Chimique Des Catalyseurs Industriels: manuel pratique de caractérisation. *Institut Français du Pétrole, Editions TECHNIP, 2001*.
- (2) Laidler, K. J. A Glossary of Terms Used in Chemical Kinetics, Including Reaction Dynamics (IUPAC Recommendations 1996). *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68 (1), 149–192. <https://doi.org/10.1351/pac199668010149>.

- (3) (a) Kakaei, K.; Esrafil, M. D.; Ehsani, A. Chapitre I: Introduction to Catalysis. *Interface Sci. Technol.* **2019**, *27*, 1–21. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814523-4.00001-0> and (b) Mengxia Q.; Sheng, S.; Lele, W.; Lijun, L.; Kai, X.; Limo, H.; Xu, J.; Song H.; Yi, W.; Jun, X. Getting insight into the oxidation of SO₂ to SO₃ over V₂O₅-WO₃/TiO₂ catalysts: Reaction mechanism and effects of NO and NH₃. *Chem. Eng. J.* **2019**, *361*, 1215–1224. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.165>.
- (4) Centi, G.; Perathoner, S. Catalysis and Sustainable (Green) Chemistry. *Catal. Today* **2003**, *77* (4), 287–297. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00374-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00374-7).
- (5) Centi, G.; Perathoner, S. Opportunities and Prospects in the Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Fuels. *Catal. Today* **2009**, *148* (3–4), 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>.
- (6) Duong-viet, C.; Ba, H.; El-berrichi, Z.; Nhut, J. Silicon Carbide Foam as a Porous Support Platform. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 4285–4299. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02847G>.
- (7) Feng, L.; Liu, Y.; Jiang, Q.; Liu, W.; Wu, K.-H.; Ba, H.; Pham-Huu, C.; Yang, W.; Su, D. S. Nanodiamonds@N,P Co-Modified Mesoporous Carbon Supported on Macroscopic SiC Foam for Oxidative Dehydrogenation of Ethylbenzene. *Catal. Today* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.046>.
- (8) Ivano, B. Inorganic and Bio-Inorganic Chemistry. *Encycl. Life Support Syst.* **2009**, *2*, 502.
- (9) Schlögl, R. Heterogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (11), 3465–3520. <https://doi.org/10.1002/anie.201410738>.
- (10) Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **1998**, *98* (1), 199–218. <https://doi.org/10.1021/cr960401q>.
- (11) Handbook of Heterogeneous Catalysis. Eds.: Ertl, G.; Knözinger, H.; Weitkamp, J., WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim. Germany, **1997**, <https://doi.org/10.1002/9783527619474>
- (12) Edouard, D.; Lacroix, M.; Huu, C. P.; Luck, F. Pressure Drop Modeling on Solid Foam: State-of-the Art Correlation. *Chem. Eng. J.* **2008**, *144* (2), 299–311. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.06.007>.
- (13) Chen, B.; Dingerdissen, U.; Krauter, J. G. E.; Lansink Rotgerink, H. G. J.; Möbus, K.; Ostgard, D. J.; Panster, P.; Riermeier, T. H.; Seebald, S.; Tacke, T.; Trauthwein, H.

- New Developments in Hydrogenation Catalysis Particularly in Synthesis of Fine and Intermediate Chemicals. *Appl. Catal. A Gen.* **2005**, *280* (1), 17–46. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.08.025>.
- (14) Bakker, J. J. W.; Groendijk, W. J.; de Lathouder, K. M.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Kreutzer, M. T.; Wallin, S. A. Enhancement of Catalyst Performance Using Pressure Pulses on Macroporous Structured Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (25), 8574–8583. <https://doi.org/10.1021/ie070033o>.
- (15) Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Mass-Transfer Characterization of Metallic Foams as Supports for Structured Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (14), 4993–5002. <https://doi.org/10.1021/ie0490886>.
- (16) Richardson, J. .; Peng, Y.; Remue, D. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Pressure Drop. *Appl. Catal. A.* **2000**, *204* (1), 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00508-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00508-1)
- (17) Lacroix, M.; Nguyen, P.; Schweich, D.; Pham Huu, C.; Savin-Poncet, S.; Edouard, D. Pressure Drop Measurements and Modeling on SiC Foams. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62* (12), 3259–3267. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.027>.
- (18) Ou, X.; Pilitsis, F.; Jiao, Y.; Zhang, Y.; Xu, S.; Jennings, M.; Yang, Y.; Taylor, S. F. R.; Garforth, A.; Zhang, H.; Hardacre, H.; Yan, Y.; Fan, X. Hierarchical Fe-ZSM-5/SiC Foam Catalyst as the Foam Bed Catalytic Reactor (FBCR) for Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO). *Chem. Eng. J.* **2019**, *362*, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.019>.
- (19) Jiao, Y.; Ou, X.; Zhang, J.; Fan, X. Structured ZSM-5 Coated SiC Foam Catalysts for Process Intensification in Catalytic Cracking of n-Hexane. *React. Chem. Eng.* **2019**, *4* (2), 427–435. <https://doi.org/10.1039/C8RE00215K>.
- (20) Edouard, D.; Ritleng, V.; Jierry, L. and Chau Dalencon N, T. T. Method for Modifying the Surface Properties of Elastomer Cellular Foams. *WO 2016/012689 A2*, **2016**.
- (21) Dutta, A. S. Polyurethane Foam Chemistry. In *Recycling of Polyurethane Foams*; Elsevier, **2018**; pp 17–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51133-9.00002-4>.
- (22) Engels, H.; Pirkl, H.; Albers, R.; Albach, R. W.; Krause, J.; Hoffmann, A.; Casselmann, H.; Dormish, J. Polyurethanes: Versatile Materials and Sustainable Problem Solvers for Today's Challenges. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (36), 9422–9441. <https://doi.org/10.1002/anie.201302766>.

- (23) [Http://www.foam-tech.com/products/urethane_foam/open_closed_cell.htm](http://www.foam-tech.com/products/urethane_foam/open_closed_cell.htm). What is the difference between open-cell and closed-cell polyurethane foams? Foam-Tech (accessed January 23, 2020)
- (24) Domingues, A. R.; Moreno Pires, S.; Caeiro, S.; Ramos, T. B. Defining Criteria and Indicators for a Sustainability Label of Local Public Services. *Ecol. Indic.* **2015**, *57*, 452–464. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.05.016>.
- (25) Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Heat Transfer Characterization of Metallic Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44* (24), 9078–9085. <https://doi.org/10.1021/ie050598p>.
- (26) Richardson, J.; Remue, D.; Hung, J.-K. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Mass and Heat Transfer. *Appl. Catal. A* **2003**, *250* (2), 319–329. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00287-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00287-4).
- (27) Rahimi, A.; Mashak, A. Review on Rubbers in Medicine: Natural, Silicone and Polyurethane Rubbers. *Plast. Rubber Compos.* **2013**, *42* (6), 223–230. <https://doi.org/10.1179/1743289811Y.0000000063>.
- (28) Gong, L.; Kyriakides, S.; Jang, W.-Y. Compressive Response of Open-Cell Foams. Part I: Morphology and Elastic Properties. *Int. J. Solids Struct.* **2005**, *42* (5–6), 1355–1379. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2004.07.023>.
- (29) Lee, H.; Dellatore, S. M.; Miller, W. M.; Messersmith, P. B. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science*. **2007**, *318* (5849), 426–430. <https://doi.org/10.1126/science.1147241>.
- (30) Sun, C. J.; Srivastava, A.; Reifert, J. R.; Waite, J. H. Halogenated DOPA in a Marine Adhesive Protein. *J. Adhes.* **2009**, *85* (2–3), 126–138. <https://doi.org/10.1080/00218460902782188>.
- (31) Kamino, K. Novel Barnacle Underwater Adhesive Protein Is a Charged Amino Acid-Rich Protein Constituted by a Cys-Rich Repetitive Sequence. *Biochem. J.* **2001**, *356* (2), 503. <https://doi.org/10.1042/0264-6021:3560503>.
- (32) Lin, Q.; Gourdon, D.; Sun, C.; Holten-Andersen, N.; Anderson, T. H.; Waite, J. H.; Israelachvili, J. N. Adhesion Mechanisms of the Mussel Foot Proteins Mfp-1 and Mfp-3. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, *104* (10), 3782–3786. <https://doi.org/10.1073/pnas.0607852104>.
- (33) Petrone, L.; Kumar, A.; Sutanto, C. N.; Patil, N. J.; Kannan, S.; Palaniappan, A.; Amini, S.; Zappone, B.; Verma, C.; Miserez, A. Mussel Adhesion Is Dictated by Time-

- Regulated Secretion and Molecular Conformation of Mussel Adhesive Proteins. *Nat. Commun.* **2015**, *6* (1), 8737. <https://doi.org/10.1038/ncomms9737>.
- (34) Farsad, N.; Sone, E. D. Zebra Mussel Adhesion: Structure of the Byssal Adhesive Apparatus in the Freshwater Mussel, *Dreissena Polymorpha*. *J. Struct. Biol.* **2012**, *177* (3), 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.jsb.2012.01.011>.
- (35) Lee, B. P.; Messersmith, P. B.; Israelachvili, J. N.; Waite, J. H. Mussel-Inspired Adhesives and Coatings. *Ann. Rev. Mater. Res.* **2011**, *41* (1), 99–132. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100429>.
- (36) Lee, H.; Scherer, N. F.; Messersmith, P. B. Single-Molecule Mechanics of Mussel Adhesion. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2006**, *103* (35), 12999–13003. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605552103>.
- (37) Saiz-Poseu, J.; Mancebo-Aracil, J.; Nador, F.; Busqué, F.; Ruiz-Molina, D. The Chemistry behind Catechol-Based Adhesion. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (3), 696–714. <https://doi.org/10.1002/anie.201801063>.
- (38) Sileika, T. S.; Barrett, D. G.; Zhang, R.; Lau, K. H. A.; Messersmith, P. B. Colorless Multifunctional Coatings Inspired by Polyphenols Found in Tea, Chocolate, and Wine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (41), 10766–10770. <https://doi.org/10.1002/anie.201304922>.
- (39) Pop-Georgievski, O.; Verreault, D.; Diesner, M.-O.; Proks, V.; Heissler, S.; Rypáček, F.; Koelsch, P. Nonfouling Poly(Ethylene Oxide) Layers End-Tethered to Polydopamine. *Langmuir* **2012**, *28* (40), 14273–14283. <https://doi.org/10.1021/la3029935>.
- (40) Ponzio, F.; Barthès, J.; Bour, J.; Michel, M.; Bertani, P.; Hemmerlé, J.; D'Ischia, M.; Ball, V. Oxidant Control of Polydopamine Surface Chemistry in Acids: A Mechanism-Based Entry to Superhydrophilic-Superoleophobic Coatings. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (13), 4697–4705. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01587>.
- (41) Seok, S.; Shin, S.; Lee, T. J.; Jeong, J.-M.; Yang, M.; Kim, D. H.; Park, J. Y.; Lee, S. J.; Choi, B. G.; Lee, K. G. Multifunctional Polyurethane Sponge for Polymerase Chain Reaction Enhancement. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (8), 4699–4705. <https://doi.org/10.1021/am508101m>.
- (42) Pardieu, E.; Chau, N. T. T.; Dintzer, T.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chem.*

- Commun.* **2016**, 52 (25), 4691–4693. <https://doi.org/10.1039/C6CC00847J>.
- (43) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Mao, X.; Ponzio, F.; Agusti, G.; Vigier-Carrière, C.; Ball, V.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Borohydride-functionalized Polydopamine-coated Open Cell Polyurethane Foam as a Reusable Soft Structured Material for Reduction Reactions: Application to the Removal of a Dye. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2019**, 38 (2), 329–335. <https://doi.org/10.1002/ep.12944>.
- (44) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S₂CS) for the Reduction of Dye. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5 (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (45) Yang, J.; Cohen Stuart, M. A.; Kamperman, M. Jack of All Trades: Versatile Catechol Crosslinking Mechanisms. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (24), 8271–8298. <https://doi.org/10.1039/C4CS00185K>.
- (46) Wu, J.; Zhang, L.; Wang, Y.; Long, Y.; Gao, H.; Zhang, X.; Zhao, N.; Cai, Y.; Xu, J. Mussel-Inspired Chemistry for Robust and Surface-Modifiable Multilayer Films. *Langmuir* **2011**, 27 (22), 13684–13691. <https://doi.org/10.1021/la2027237>.
- (47) Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R.; Ahmad, A. Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 177 (1–3), 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- (48) Edouard, D.; Lefebvre, L.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Kelber, J. Reduction Kit, Reducing Composition and Thier Use. **2018**.
- (49) Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (9), 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.
- (50) Gómez, V.; Larrechi, M. S.; Callao, M. P. Kinetic and Adsorption Study of Acid Dye Removal Using Activated Carbon. *Chemosphere* **2007**, 69 (7), 1151–1158. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.03.076>.
- (51) Zohre, S.; Ataallah, S. G.; Mehdi, A. Experimental Study of Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solutions onto Carbon Nano Tubes. *Int. J. Water Resour. Environ. Eng.* **2010**, 2 (2), 16–28.
- (52) Kennedy, L. J.; Vijaya, J. J.; Sekaran, G.; Kayalvizhi, K. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of m-Cresol onto Micro- and Mesoporous

Carbon. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *149* (1), 134–143.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.061>.

- (53) Lefebvre, L.; Agusti, G.; Bouzeggane, A.; Edouard, D. Adsorption of Dye with Carbon Media Supported on Polyurethane Open Cell Foam. *Catal. Today* **2018**, *301*, 98–103.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.025>.
- (54) Hameed, B. H.; Ahmad, A. L.; Latiff, K. N. A. Adsorption of Basic Dye onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust. *Dye. Pigment.* **2007**, *75* (1), 143–149.
<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>.

Chapitre II :

Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structuré souple réutilisable pour l'acétylation d'alcools

Chapitre II :

Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structuré souple réutilisable pour l'acétylation d'alcools

Tables des matières

I) Introduction	43
I-1) Contexte et objectifs.....	43
I-2) Applications catalytiques de la DMAP	44
I-3) Immobilisation de la DMAP sur support solide.....	48
II) Résultats et discussions	52
II-1) Préparation des mousses OCPUF@PDA et leurs caractérisations	52
II-2) Immobilisation de DMAP-TES sur des mousses OCPUF@PDA et caractérisation....	54
II-3) Propriétés mécaniques des mousses	57
II-3-1) Principe de la technique.....	57
II-3-2) Test mécanique pour les échantillons OCPUF	58
II-4) Tests catalytiques en phase homogène et hétérogène.....	61
II-4-1) Acétylation de l'alcool benzylique par DMAP, DMAP-TES et OCPUF@PDA@DMAP61	
II-4-2) Test « stop-and-go »	62
II-4-3) Etude du champ réactionnel de la réaction	63
II-4-4) Réutilisabilité et résistance chimique et mécanique d'OCPUF@PDA@DMAP	64
II-5) Effet du solvant	68
II-6) Optimisation du greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA en présence d'une base organique (TEA)	68
II-7) Optimisation du greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA sans base	72
II-8) Acétylation du rétinol	74
III) Conclusion	77
IV) Partie expérimentale	77
IV-1) Matériels et méthodes.....	77
IV-2) Modes opératoires	79
V) Références	82

I) Introduction

I-1) Contexte et objectifs

Les travaux présentés ci-après s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR PRCE intitulé « Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes recouvertes de polydopamine : des supports polyvalents pour catalyseurs hétérogènes à sites uniques et multiples » réunissant trois partenaires publics – le Laboratoire d'Innovation Moléculaire et Applications (LIMA, UMR 7042), l'Institut Charles Sadron (ICS, UPR 022) et le Laboratoire d'Automatique, de Génie des Procédés et de Génie Pharmaceutique (LAGEPP, UMR 5007) – et un partenaire industriel, Adisseo. L'essentiel des travaux ont été réalisés au sein du LIMA.

Adisseo commercialise des compléments alimentaires pour animaux tels que la vitamine A. L'optimisation de la production de cette vitamine est un point stratégique pour l'entreprise en raison de l'environnement très concurrentiel dans ce domaine. En particulier, l'une des étapes clés de cette synthèse est la réduction du complexe RHQ (composé de deux molécules de rétinol et d'une molécule d'hydroquinone) en rétinol (**Chapitre III**). Une autre étape clé du processus est l'acétylation du rétinol par réaction avec l'anhydride acétique catalysée par la DMAP (DMAP = *N,N*-diméthyl-4-aminopyridine) dans du *n*-hexane (**Schéma 1**).

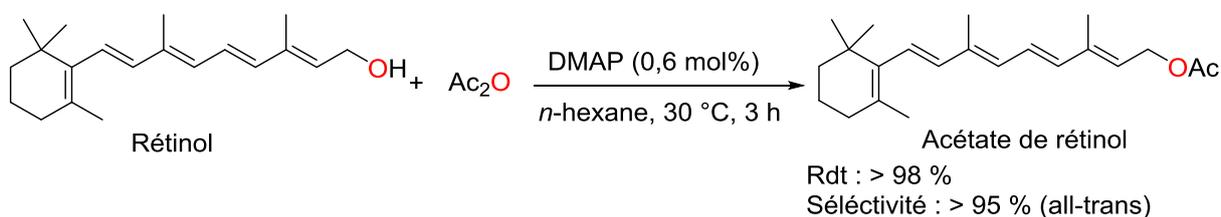


Schéma 1. Procédé actuel d'Adisseo pour l'acétylation du rétinol en acétate de rétinol.

La réaction donne plus de 98% de rendement et présente une sélectivité supérieure à 95%, mais le procédé pose des problèmes de santé et de sécurité. Ainsi, la synthèse est effectuée en batch et la DMAP est une poudre pulvérulente, toxique et très irritante pour la peau, les yeux et les voies respiratoires (**Tableau 1**),¹ qui a tendance à motter. Sa manipulation n'est pas aisée et nécessite la mise en place de lourdes barrières de sécurité (combinaison intégrale, boîte à gants...) pour son introduction dans le réacteur de synthèse à chaque opération (trois fois par jour). En outre, le traitement post réactionnel de la DMAP est indispensable et représente un coût important pour l'entreprise.

Tableau 1. Données de toxicité de la DMAP.

Application	Animal	LD ₅₀ [mg/kg] ^a	Limites de confiance
Orale	rat (M+F)	230	192-227
Orale	souris	119	102-130
Orale	souris	127	221-134
Cutané ^b	Lapin	95	-----

^aLD₅₀ est la quantité de DMAP, administrée en une seule fois qui cause la mort de 50 % de l'échantillon. ^b DMAP MSDS - Fischer Science (<http://fscimage.fishersci.com/msds/60863.htm>).

L'utilisation d'un support catalytique faciliterait la préparation et la mise en œuvre de la DMAP et améliorerait l'hygiène industrielle de la phase, tout en réduisant potentiellement les coûts de production. Ainsi l'objectif de ce travail était de greffer de façon covalente des entités DMAP sur des mousses à cellules ouvertes de polyuréthane (OCPUF) enrobées de polydopamine (PDA) (voir **Chapitre I**) afin : (i) de s'affranchir de certaines contraintes de toxicité liées à la manipulation de la DMAP (ii) d'offrir une grande surface de contact entre le catalyseur et les réactifs, (iii) de simplifier le procédé de synthèse et l'isolement du composé préparé, et (iv) de réduire ainsi les coûts de production de la vitamine A.

Mais, avant de décrire les résultats obtenus, nous allons passer en revue les principales applications catalytiques de la DMAP et les précédents exemples d'immobilisation sur support solide afin de bien définir le contexte et la portée de ces travaux.

I-2) Applications catalytiques de la DMAP

Le traitement de substrats tels que les alcools, les phénols et les amines avec l'anhydride acétique en présence de pyridine fournit une méthode générale d'acétylation depuis le début du XX^e siècle. Cette procédure a été développée pour la première fois en **1901** par Verley et Bölsing.² Quelques années plus tard, Fischer et Bergmann, ont étendu cette méthode à la chimie des glucides.³ L'acétylation de composés hydroxylés avec des chlorures d'acyle en présence de pyridine a également été proposée en **1898** par Einhorn et Hollandt.⁴

Néanmoins, cette approche s'est avérée souvent peu satisfaisante pour l'acétylation de substrats désactivés, qui n'est devenue possible qu'à la fin des années **1960** avec la découverte de Steglich et Hölfe⁵ que la DMAP, seule ou combinée avec la triéthylamine (TEA), est un catalyseur d'acylation puissant, bien supérieur à la pyridine. Ainsi, par exemple, l'acylation du 2-méthylpropan-2-ol et du 1-méthyl-1-cyclohexanol par l'anhydride acétique en présence de DMAP et de TEA a pu être réalisée avec des rendements de 86 %

et 60 %, respectivement (**Schéma 2**), alors que des rendements < 5 % étaient obtenus avec la pyridine.⁵

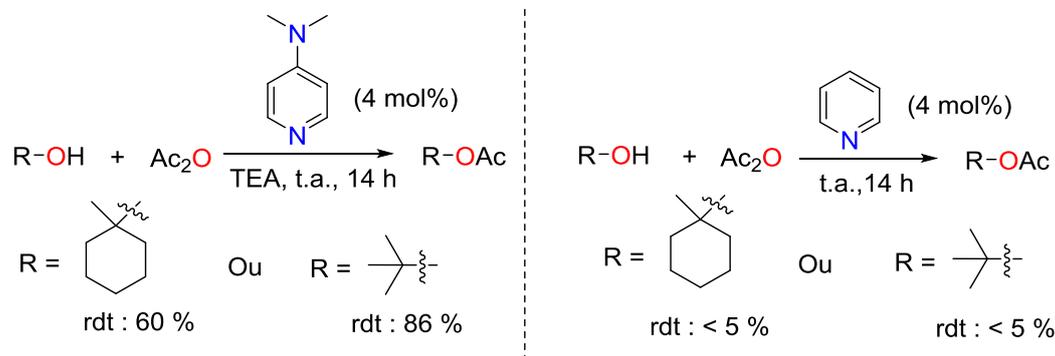


Schéma 2. Réactions d'acétylation catalysées par la DMAP et la pyridine.

Le très fort caractère de base de Lewis de la DMAP en fait un réactif de choix avec de nombreux réactifs électrophiles. Ainsi, depuis ces travaux initiaux, la DMAP a fait l'objet de très nombreuses études,¹ et a été mentionnée dans plus de 11 000 brevets américains. Cet intérêt considérable pour son utilisation en tant que catalyseur dans des domaines aussi variés que la synthèse organique, de la chimie des polymères, de l'analyse chimique et de la biochimie est en partie due à sa disponibilité en grandes quantités, à des prix modestes.

La DMAP peut être facilement préparée à l'échelle industrielle par réaction du chlorure de 1-(4-pyridinio)pyridinium – facilement préparé à partir de chlorure de thionyle et de pyridine – avec la DMF (N,N-diméthylformamide) à des températures comprises entre 140 et 160 °C. La DMAP est ainsi obtenue avec des rendements compris entre 65 et 70 %. La réaction analogue du 1-(4-pyridinio)pyridinium avec la N-formylpyrrolidine donne la 4-pyrrolidinopyridine, qui peut servir d'alternative à la DMAP, avec des rendements similaires (**Schéma 3**).¹

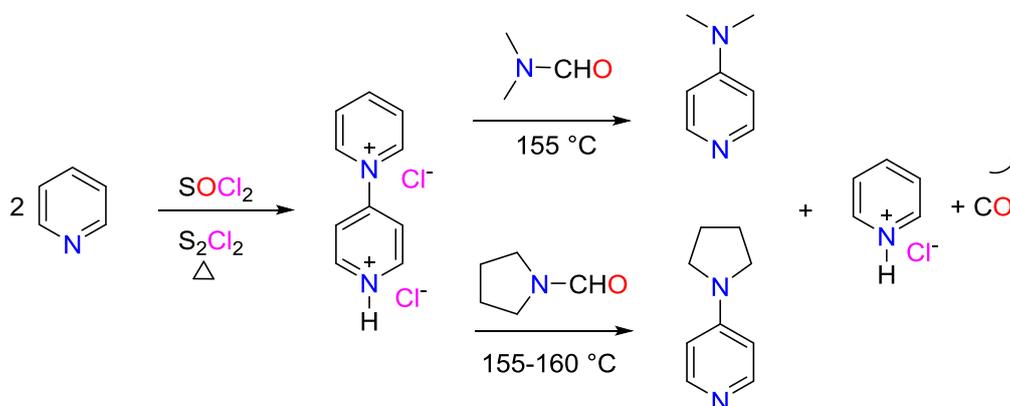


Schéma 3. Synthèses de la DMAP et de la 4-pyrrolidinopyridine à l'échelle industrielle.

Il en résulte que la DMAP s'avère être excellent catalyseur organique de faible poids moléculaire ayant un effet puissant sur de nombreuses réactions, dont les plus emblématiques sont listées ci-après.

Acétylation des alcools : La DMAP est maintenant couramment utilisée pour faciliter l'acétylation d'alcools stériquement encombrés et autres alcools désactivés.⁵⁻¹⁴ Plusieurs études ont été faites sur cette réaction pour comparer la capacité catalytique de la DMAP et de ses dérivés. L'acétylation du 1,1-diphényléthanol a été réalisée en présence de 2 équivalents d'anhydride acétique, de 2 équivalents de TEA et de 0,1 mol% de catalyseur pendant 4 h à température ambiante (**Schéma 4**). Deux des trois catalyseurs les plus efficaces étaient la 4-pyrrolidinopyridine et la DMAP. Le gain d'activité observé avec ces deux catalyseurs s'explique par la combinaison du fort effet donneur du groupement en position 4 et de son effet stabilisant sur l'acylpyridinium intermédiaire.¹⁵

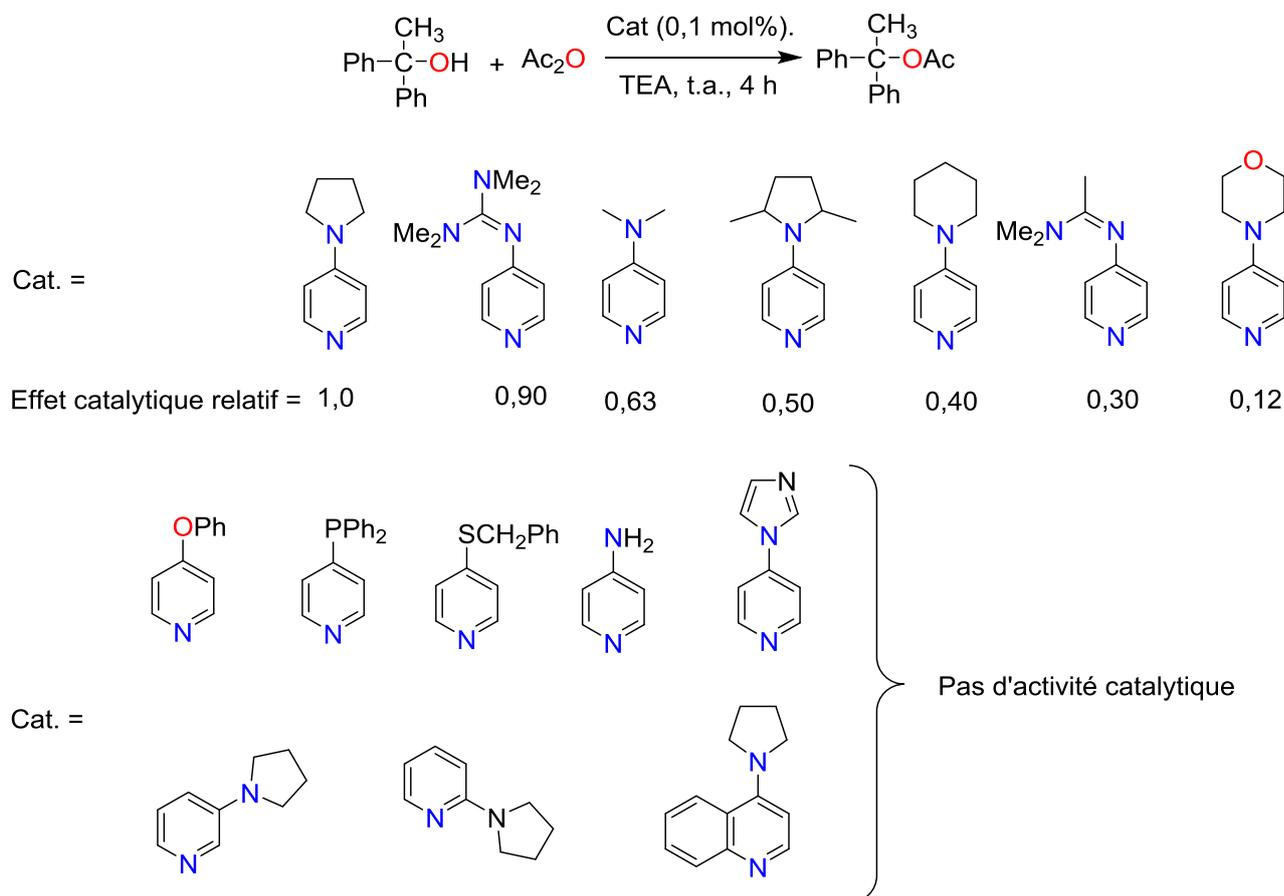


Schéma 4. Acétylation du 1,1-diphényléthanol par des dérivés de la pyridine.

Les phénols sont particulièrement difficiles à acétyler du fait de la diminution du caractère nucléophile de l'atome d'oxygène. En **1972**, Höfle et Steglich ont réussi à acétyler le mésoitol par réaction avec 1,5 équivalents d'Ac₂O en présence de 1,2 équivalents de

DMAP dans du dichlorométhane à température ambiante. Un rendement en acétate correspondant de 91 % a été obtenu après 2 h de réaction (**Schéma 5**).¹¹

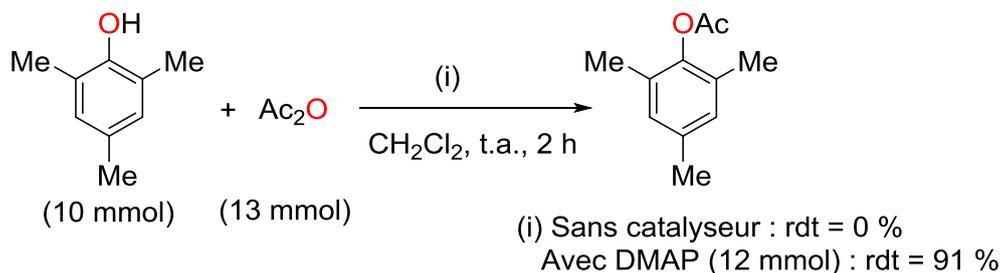


Schéma 5. Acétylation du mésitol.

Toute estérification des alcools peut en principe être réalisée par traitement avec un anhydride grâce à l'utilisation de la DMAP, ce qui est potentiellement intéressant avec les alcools sensibles aux acides. Ainsi, l'estérification de l'alcool allylique, représenté **schéma 6**, qui est sensible aux acides minéraux aqueux dilués, au chlorhydrate de pyridinium ou encore au gel de silice, se déroule facilement en présence d'un mélange d'anhydride propanoïque, de TEA et de DMAP dans l'éther à 25 °C. Le produit correspondant a été obtenu avec un rendement de 80 % (**Schéma 6**).^{15,17}

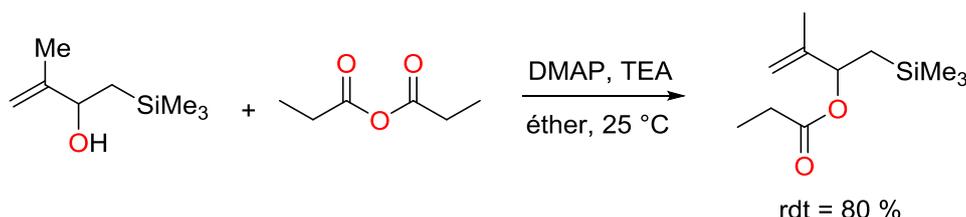


Schéma 6. Réaction d'estérification d'un alcool allylique par l'anhydride propanoïque.

Alkylation des alcools : La DMAP est également connue pour catalyser les réactions d'alkylation d'alcools. Chaudhary et Hernandez, en **1979**, ont décrit que la formation de chlorure de tritylpyridinium à partir de DMAP et de chlorure de triphénylméthyle a permis d'orienter sélectivement la réaction d'alkylation du 4-*tert*-butyl-cyclohexanol en faveur du trans éther (équatorial) (**Schéma 7**).¹⁶ Cette sélectivité s'expliquerait principalement par la forte exigence stérique du chlorure de tritylpyridinium en présence du mélange de *cis* et *trans* 4-*tert*-butylcyclohexanol.

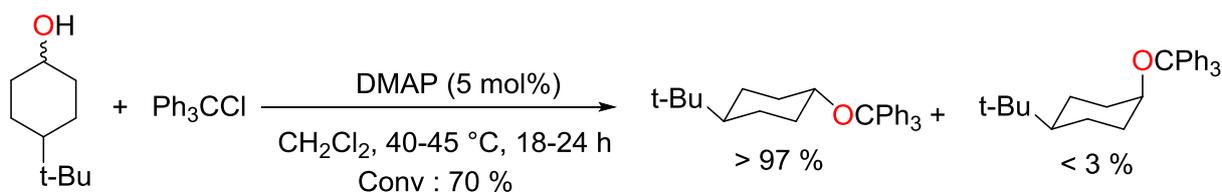


Schéma 7. Tritylation de *cis/trans* 4-*tert*-butylcyclohexanol.

En plus de ces transformations emblématiques, la DMAP a été également utilisée dans de nombreuses réactions d'importance en tant que catalyseur efficace, notamment dans des réactions de benzylation,¹⁸ de carbonylation,¹⁹ de lactamisation,²⁰ de silylation²¹ et dans la réaction de Baylis-Hilman.²²

I-3) Immobilisation de la DMAP sur support solide

Des 4-aminopyridines recyclables ont été préparées par immobilisation sur divers supports organiques ou inorganiques, afin d'éviter la dissémination de ces produits chimiques nocifs dans l'environnement.²³⁻²⁶ Ainsi, en **2005**, Lin *et al.* ont décrit le greffage de la 4-[N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N-méthyl-amino]-pyridine (DMAP-TEOS) sur des nanosphères de silice mésoporeuse (NMS) (**Schéma 8**) par condensation avec du tétraéthoxysilane (TEOS) en présence de bromure de cetyltriméthylammonium comme surfactant.²⁴

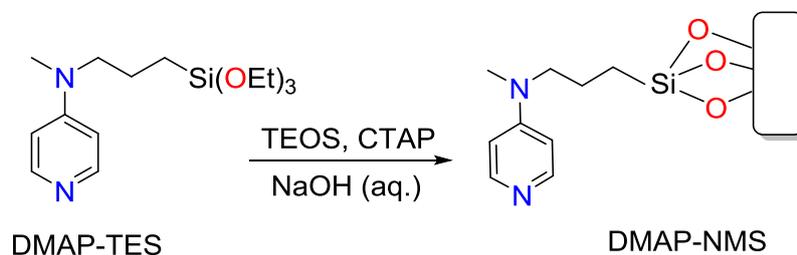


Schéma 8. Synthèse de DMAP-NMS.

Le catalyseur DMAP-NMS obtenu a été employé pour l'acétylation des alcools en présence de 2 équivalents d'anhydride acétique et de 1,5 équivalents de TEA dans du benzène chauffé à 60 °C. Des rendements moyens à bons en acétates correspondants ont été obtenus (**Schéma 9**).²⁴

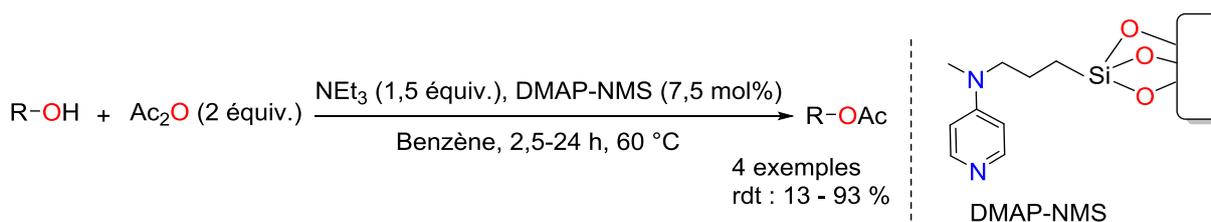


Schéma 9. Acétylation des alcools par la DMAP-MSN.

De plus, la DMAP-NMS a été réutilisée jusqu'à 10 fois pour l'acylation du 1-(1-naphthyl)éthanol sans variation du rendement (93 %) au fil des cycles catalytiques. Les images obtenues par microscopie électronique en transmission (TEM) du catalyseur DMAP-NMS récupéré après les 10 cycles montrent la même structure que celle du matériau fraîchement synthétisé. Les mésopores de DMAP-MSN ne sont pas détruits par des décompositions chimiques ou thermiques lors de son utilisation répétée. De façon notable, la DMAP-MSN a aussi été utilisée avec succès pour la réaction de Baylis-Hillman et la réaction de silylation des alcools.²⁴

Un an plus tard, McQuade *et al.* ont synthétisé un polymère micro-encapsulé à base de PolyStyrène Linéaire (PSL) et d'un dérivé de DMAP par copolymérisation de 4-(N-méthyl-N-vinylbenzylamino)pyridine et de styrène, puis par réaction du PSLDMAP obtenu avec du poly(méthylène[polyphényl]isocyanate) (PMPPI) dans le chloroforme pour former des microcapsules contenant des unités DMAP (**Schéma 10**).²⁶

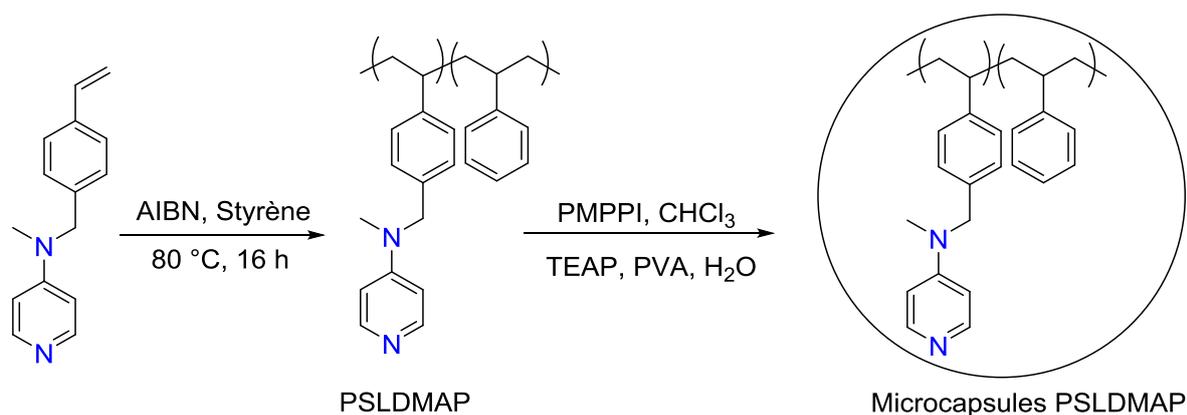
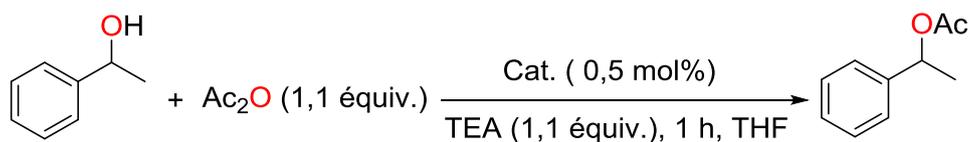


Schéma 10. Synthèses du PSLDMAP et du PSLDMAP micro-encapsulé.

Les systèmes catalytiques, PSLDMAP et PSLDMAP micro-encapsulé, ont été testés pour l'acylation du 2-phényléthanol en présence d'une charge catalytique de 0,5 mol%, de 1,1 équivalents de Ac₂O et de 1,1 équivalents de TEA dans du THF. Le PSLDMAP a permis d'observer une conversion de 98 % après 1 h de réaction. Le PSLDMAP micro-encapsulé a quant à lui permis d'aboutir à une conversion de 89 %. Un test de recyclabilité a été réalisé avec PSLDMAP micro-encapsulé (trois cycles). Des rendements variant compris entre 99-94 % ont été obtenus (**Schéma 11**).²⁶



Cat. : PSLDMAP Conv. 98 %
 : Microcapsules PSLDMAP Conv. 89 %

Schéma 11. Acétylation du 2-phényéthanol par le PSLDMAP et le PSLDMAP micro-encapsulé

La DMAP a aussi été immobilisée sur des nanoparticules magnétiques de magnétite, Fe_3O_4 , enrobée d'une couche de silice selon la voie décrite dans le **schéma 12**.²⁷

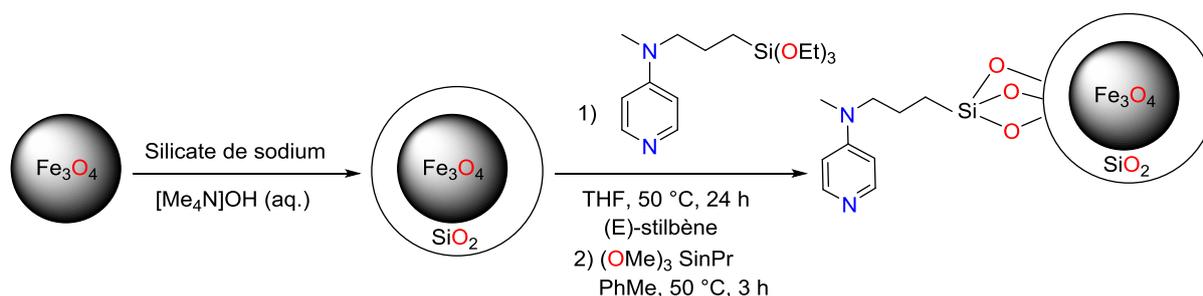


Schéma 12. Synthèse du catalyseur à base de la 4-N,N-dialkylaminopyridine sur support magnétique.

L'activité catalytique de la DMAP supportée par ces nanoparticules magnétiques a été évaluée pour l'acétylation du 1-phényéthanol par l'anhydride acétique. Une charge catalytique de 5 mol% a permis d'observer une conversion de 98 % en dérivé acétylé à température ambiante après 16 h de réaction (**Schéma 13**). Le catalyseur est facilement séparé des produits par exposition du récipient de réaction à un aimant externe et décantation de la solution réactionnelle. Ainsi, le matériau a pu être utilisé pendant 14 runs consécutifs donnant des conversions variant entre 94 et 98 %. De façon notable, une excellente activité du catalyseur a été mise en évidence lors des runs 13 et 14, pour lesquels des conversions de 94 % et 97 % ont été observées après 3 et 1 h de réaction, respectivement.²⁷

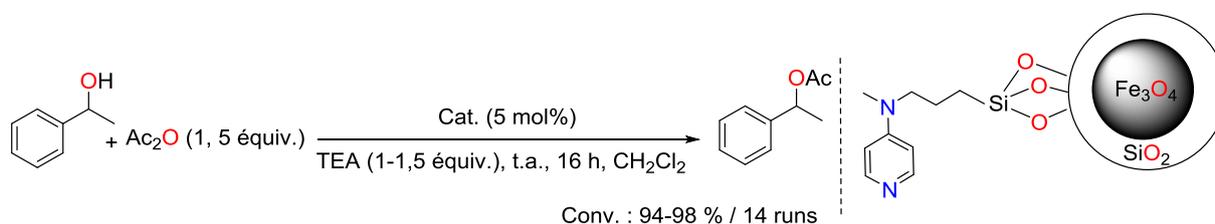


Schéma 13. Acétylation du 1-phényéthanol catalysée par de la DMAP supportée sur nanoparticules magnétiques.

En **2010**, Toy et al. ont également synthétisé la Résine Rasta-DMAP à partir d'un noyau à base de JandaJel chauffé à 130 °C en présence de 4-(N-méthyl-N-vinylbenzylamino)pyridine et de styrène dans le cumène, comme indiqué dans le **Schéma 14**.²⁸

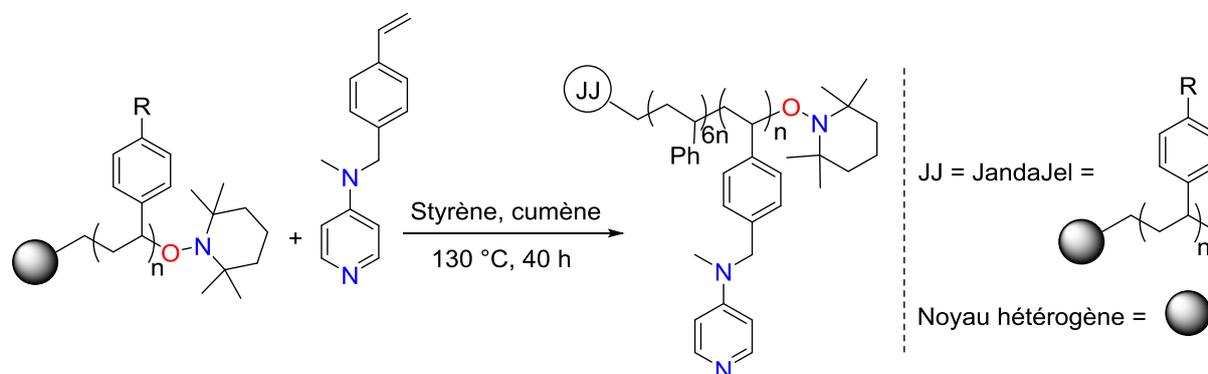


Schéma 14. Synthèse de la Résine Rasta-DMAP.

Cette Résine Rasta-DMAP a été utilisée comme catalyseur performant, réutilisable et sans perte significative d'activité catalytique pendant 8 runs pour l'addition de dioxyde de carbone à des époxydes pour former des carbonates cycliques (**Schéma 15**).²⁸

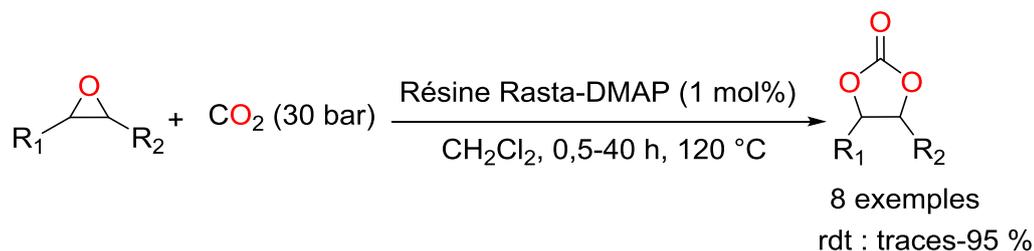


Schéma 15. Réaction d'addition de dioxyde de carbone catalysée par la résine rasta-DMAP.

Enfin, Li et al. (**2011**) ont montré que la saccharine•DMAP, préparée à partir de 4-(N,N-diméthylamino)pyridine et de saccharine dans du THF, favorise efficacement l'acylation des alcools dans des conditions sans solvant et sans base (**Schéma 16**). Malgré l'absence de liaison covalente entre la DMAP et son support, la saccharine•DMAP a pu être réutilisée jusqu'à 8 fois sans perte d'activité.²⁹

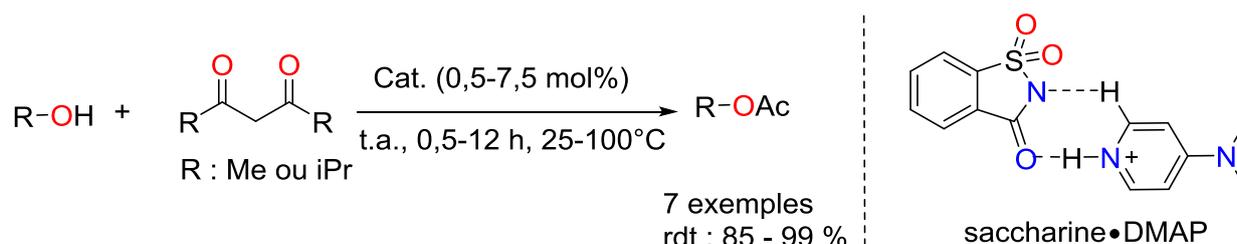


Schéma 16. Estérification des alcools avec des anhydrides catalysée par la saccharine•DMAP.

Compte tenu de ces précédents, et de la présence des groupements hydroxyles des catéchols dans la couche de polydopamine (PDA) recouvrant les mousses de polyuréthane à cellule ouverte (OCPUF) choisies comme support (**Chapitre I**), nous avons opté pour l'utilisation de 4-[N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N-méthyl-amino]-pyridine (DMAP-TES) comme moyen de greffage de la DMAP sur ces dernières. Ainsi, dans ce chapitre, nous allons, en premier lieu, présenter la synthèse de la DMAP-TES, son greffage sur des mousses d'OCPUF enrobées d'une couche de PDA (OCPUF@PDA) et la caractérisation complète (RMN CP-MAS ^{29}Si , ICP-AES, SEM et EDX) des matériaux résultants, OCPUF@PDA@DMAP. Ensuite, l'activité catalytique de ce nouveau système supporté sera évaluée pour l'acétylation des alcools dans des conditions douces. Un accent particulier sera mis sur les tests de réutilisabilité et sur des tests mécaniques. Enfin, le catalyseur développé sera utilisé pour l'acétylation du rétinol dans des conditions similaires à celle utilisées par Adisseo.

II) Résultats et discussions

II-1) Préparation des mousses OCPUF@PDA et leurs caractérisations

Comme mentionné dans l'introduction générale (**Chapitre I**), les mousses OCPUF peuvent être enrobées d'une couche de PDA selon une procédure développée au laboratoire.³⁰⁻³³ Pour ce faire, des échantillons cubiques (1,5 cm³) d'OCPUF ont été enrobés de PDA par une simple immersion dans une solution aqueuse de dopamine tamponnée à pH 8,5 pendant 16 h à température ambiante (**Schéma 17**). Les mousses préparées ont été ensuite lavées à l'eau déionisée.

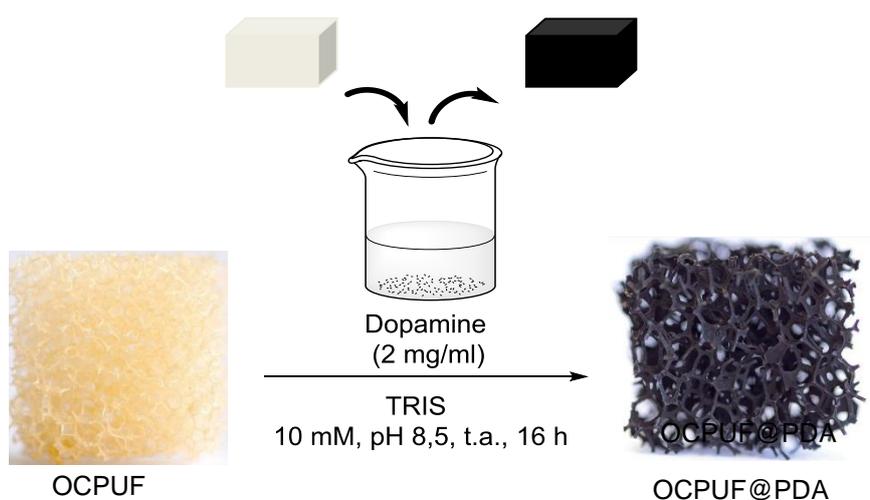


Schéma 17. : Revêtement des mousses d'OCPUF par une couche de PDA.

Des images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB), à faible et à fort agrandissement, d'OCPUF (**Figure 1**) et d'OCPUF@PDA (**Figure 2**) ont été enregistrées. L'adsorption de PDA sur toute la surface du matériau noir tridimensionnel (3D) résultant est observée sous la forme d'un film continu avec une rugosité significative, comme cela a déjà été décrit avec des matériaux 3D³⁰⁻³⁴ et surfaces planes.³⁵

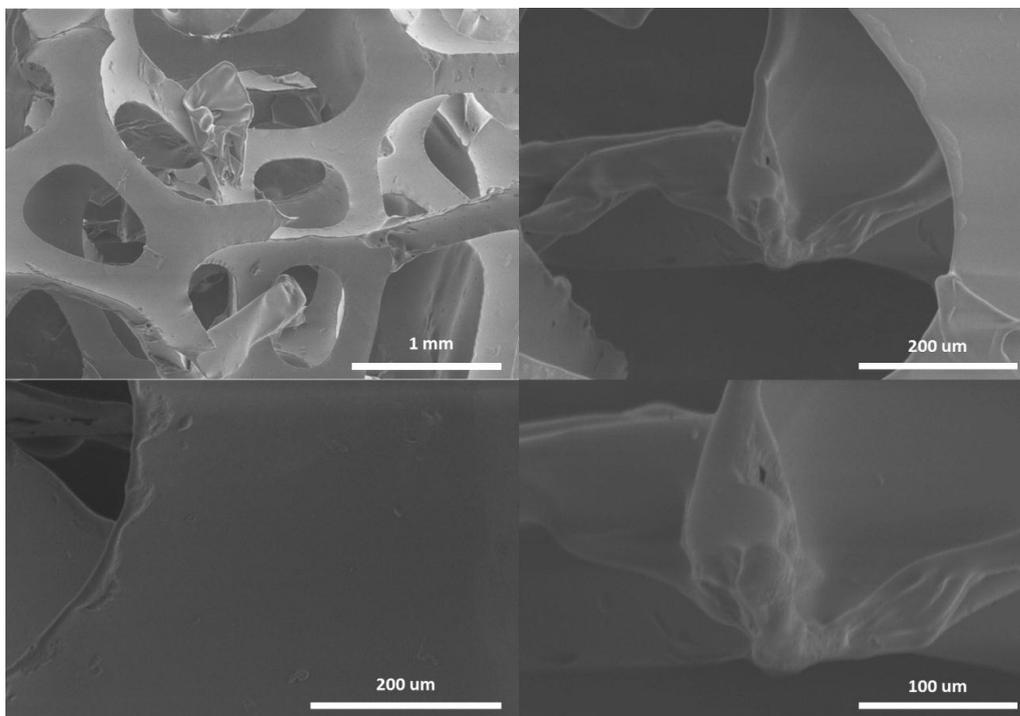


Figure 1. : Images MEB d'OCPUF avec différents agrandissements.

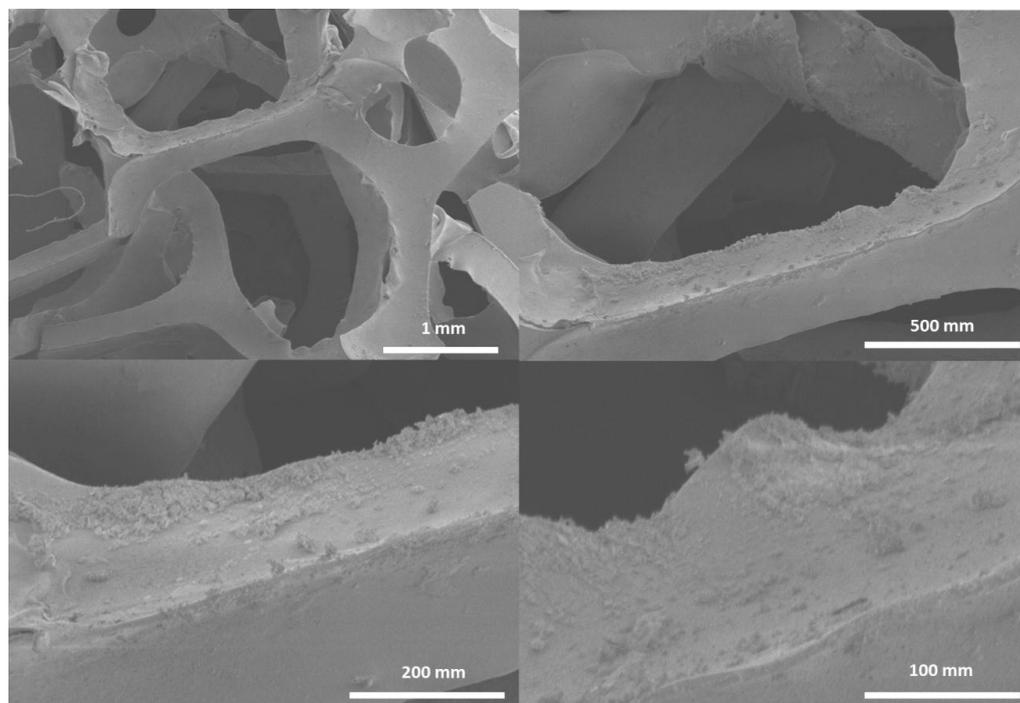


Figure 2. : Images MEB d'OCPUF@PDA avec différents agrandissements.

II-2) Immobilisation de DMAP-TES sur des mousses OCPUF@PDA et caractérisation

La synthèse de l'organocatalyseur DMAP-TES (4-{N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N-méthylamino}pyridine) a été réalisée selon des procédures issues de la littérature.^{24,36} Ainsi, la DMAP-TES a été obtenue en faisant réagir la 4-(N-méthylamino)pyridine avec le 3-chloropropyltriéthoxysilane en présence d'hydrure de sodium (**Schéma 18**).

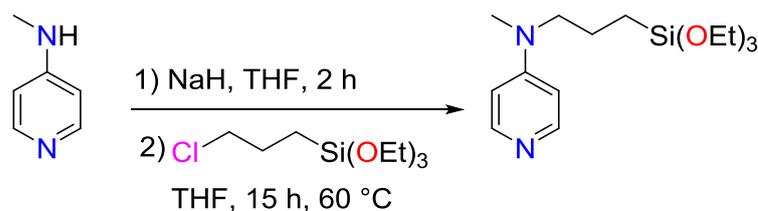


Schéma 18. Synthèse de la 4-{N-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-N-méthylamino}pyridine (DMAP-TES).

Différentes études détaillées dans le chapitre introductif ont montré que les films de PDA sont souvent utilisés comme couche de support pour des post-fonctionnalisations.³⁷⁻⁴⁰ Ainsi, le support structuré souple OCPUF@PDA a été fonctionnalisé avec de la DMAP-TES (10 g/L) par une condensation alcoolique des groupes triéthoxysilyles avec les unités catéchol de la couche de PDA dans du toluène à 70 °C pendant 24 h (**Schéma 19**). Au niveau macroscopique, la couleur noire d'OCPUF@PDA est devenue légèrement plus claire après réaction, ce qui tend à indiquer une modification du revêtement.

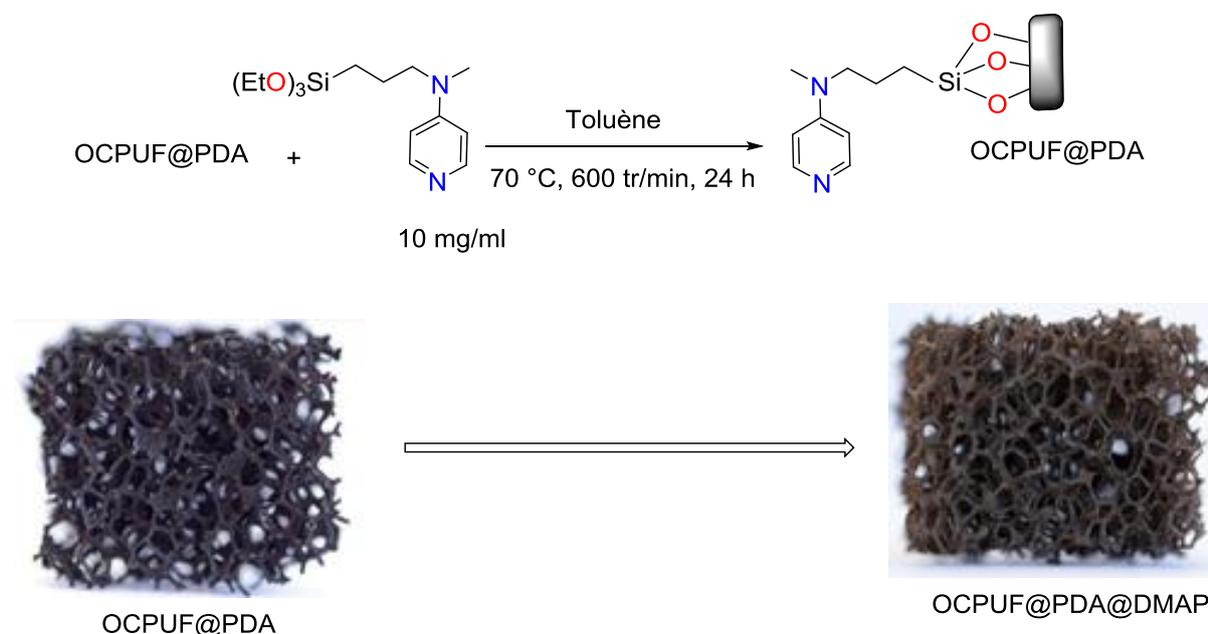


Schéma 19. Fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par la DMAP-TES.

L'analyse de la mousse d'OCPUF@PDA@DMAP résultante par spectroscopie RMN CP-MAS ^{29}Si permet d'établir l'ancrage covalent de la DMAP-TES au matériau OCPUF@PDA. Le spectre RMN révèle en effet trois signaux à -67, -59 ppm et -53 ppm qui rappellent les sous-structures T³, T² et T¹ observées avec DMAP-TES ancrée de manière covalente à une matrice de silice (**Figure 3**).²⁴ L'analyse du spectre montre donc que les unités DMAP-TES sont liées à la couche PDA par une, deux ou trois liaisons Si-O.

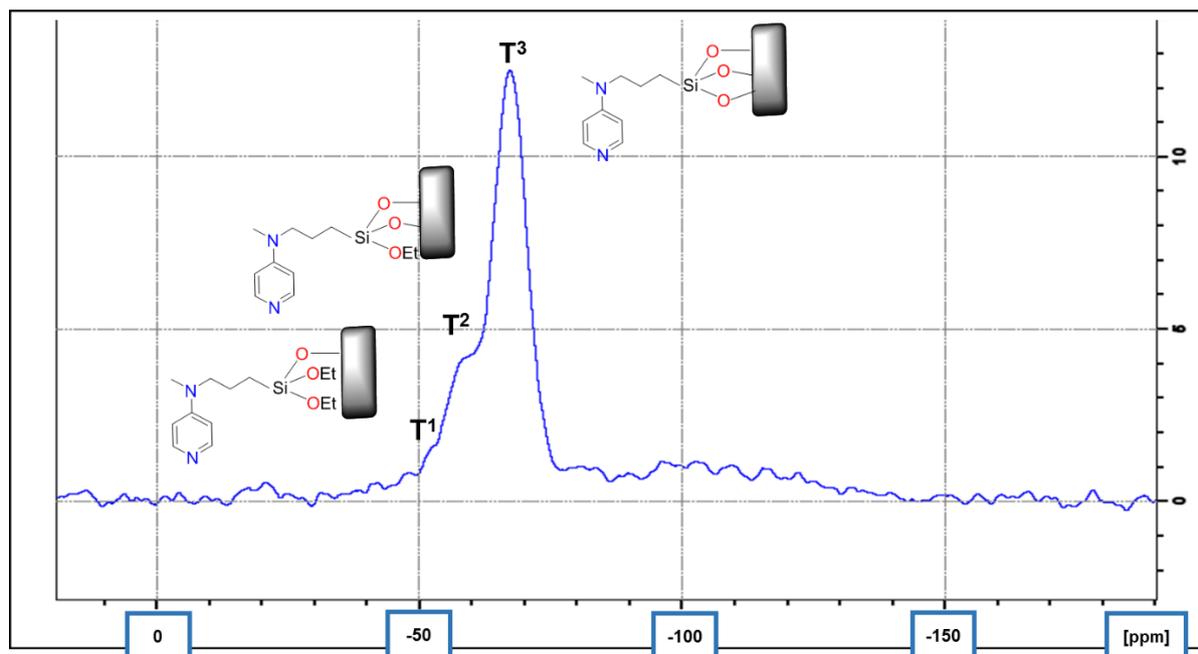


Figure 3. Spectre RMN CP-MAS ^{29}Si d'OCPUF@PDA@DMAP.

Des mesures de spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif à plasma (ICP-AES) sur plusieurs échantillons d'OCPUF@PDA@DMAP ont révélé une teneur moyenne en Si de $4,44 \text{ g} \pm 0,59 \text{ g/kg}$, soit $0,158 \pm 0,021 \text{ mol/kg}$ de DMAP.

La mousse OCPUF@PDA@DMAP a ensuite été étudiée par MEB. Les images à faible agrandissement révèlent une légère déformation des arêtes dont les bords deviennent ondulés ainsi que la rugosité de surface du revêtement PDA (**Figure 4**). Les images à fort agrandissement montrent la présence de nodules micrométriques dispersés aléatoirement sur toute la surface du matériau fonctionnalisé (OCPUF@PDA@DMAP), suggérant une accumulation possible de DMAP dans ces derniers.

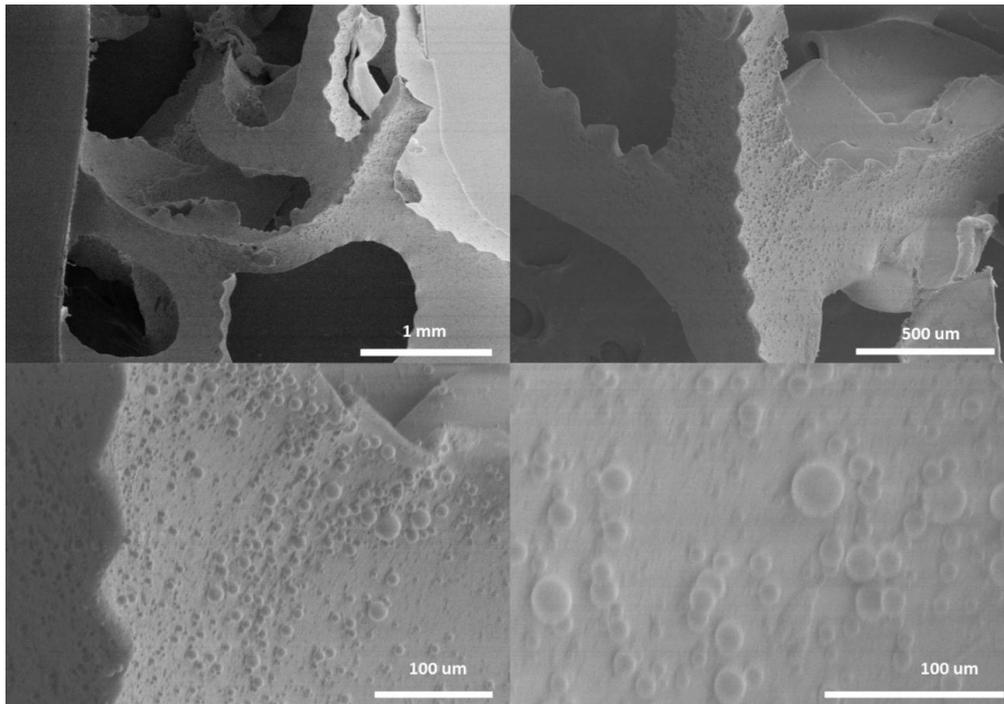


Figure 4. Images SEM d'OCPUF@PDA@DMAP avec différents agrandissements.

La cartographie élémentaire du Si par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) couplée à la microscopie électronique à balayage (SEM) a cependant révélé une distribution relativement homogène de cet élément à la surface d'OCPUF@PDA@DMAP (**Figure 5**), et donc de la DMAP sur OCPUF@PDA, plutôt qu'un fort signal de Si dans ces nodules. Ainsi, nous pensons que lors de l'étape de silanisation, le toluène diffuse à l'intérieur du polyuréthane entraînant un léger gonflement de la mousse et que l'élimination du solvant sous vide génère ce type de "bulles" à la surface de la mousse. En accord avec cette interprétation, une diminution d'environ 3 % de la masse a été observée.

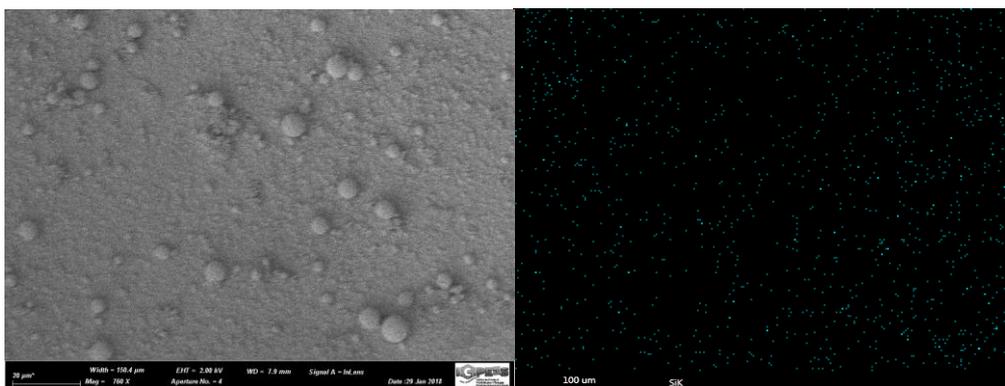


Figure 5. Cartographie du Si d'OCPUF@PDA@DMAP par SEM-EDX.

Les spectres EDX enregistrés, dont un exemple est donné **Figure 6**, permettent par ailleurs d'établir la présence moyenne de $1,2 \pm 0,4$ % en masse de Si en surface d'OCPUF@PDA@DMAP.

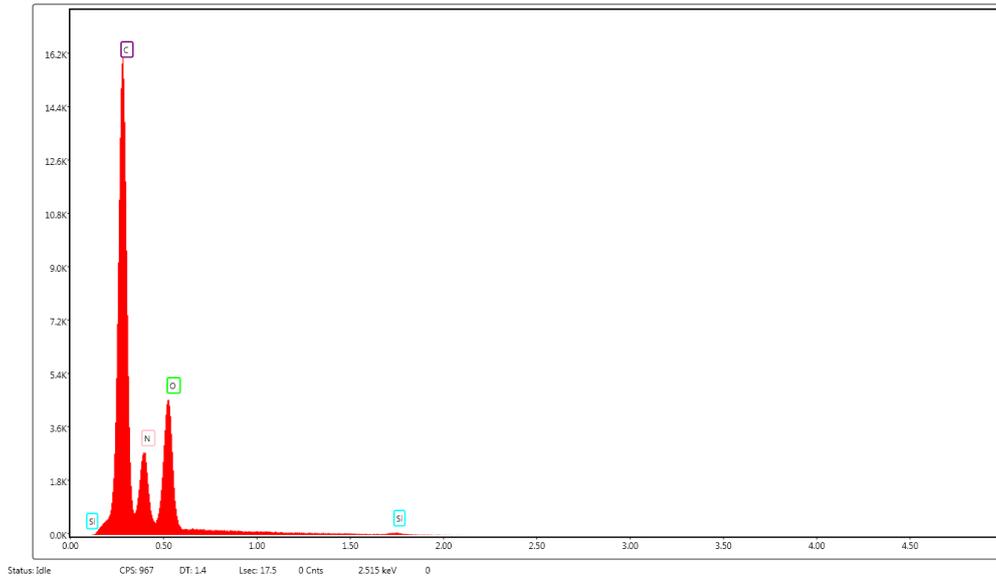


Figure 6. Spectre EDX d'OCPUF@PDA@DMAP.

II-3) Propriétés mécaniques des mousses¹

II-3-1) Principe de la technique

Les propriétés mécaniques de mousses polymères telles que les mousses en polyuréthane peuvent être évaluées par des tests de compression-détente. L'échantillon est comprimé entre deux plateaux de compression d'un appareil de test électrodynamique Instron E3000 jusqu'à un taux de déformation prédéfini, soit 30 % pour notre étude (**Figure 7**). La variation de la contrainte appliquée pour déformer l'échantillon est mesurée par un capteur de force et enregistrée tout au long de la déformation. Ainsi, l'intensité de la déformation peut être visualisée en fonction de celle de la contrainte via une courbe de réponse contrainte/déformation (**Figure 8**).

¹ L'évaluation des propriétés mécaniques des mousses a été réalisée en collaboration avec le Dr. Thierry Roland et M. Damien Favier à l'Institut Charles Sadron (ICS).

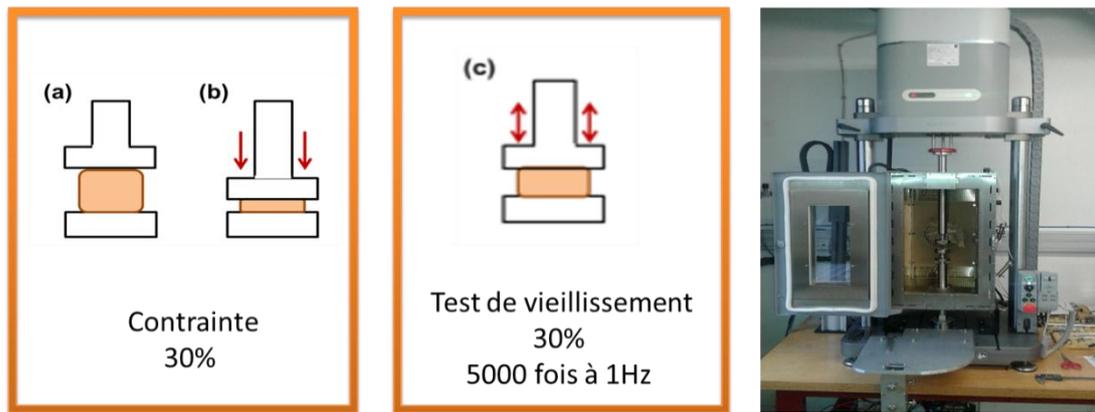


Figure 7. (a, b) Représentation schématique du test de compression; (c) Représentation schématique du test de fatigue; (d) Photographie de l'appareillage de test électrodynamique Instron E3000 utilisé.

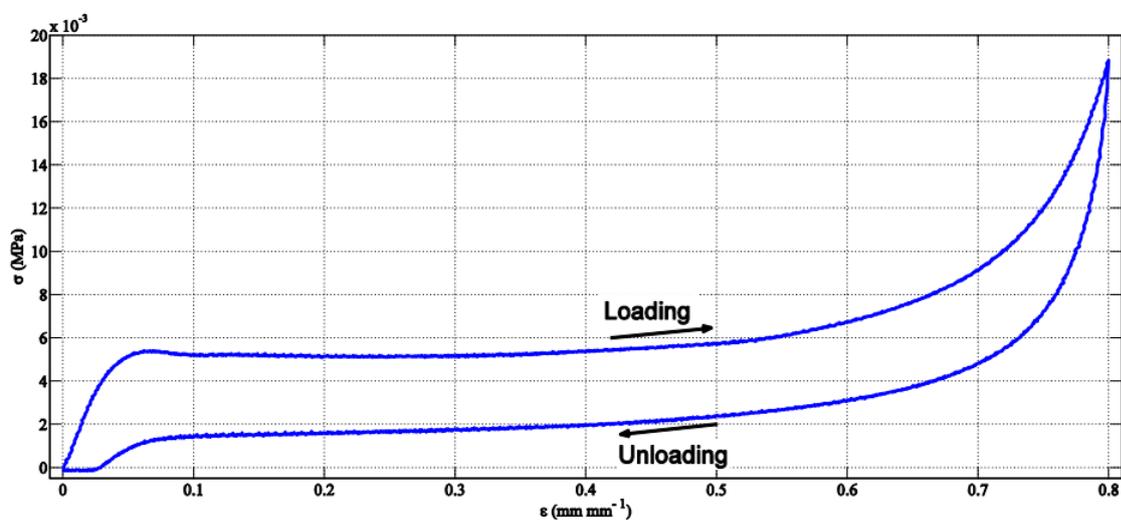


Figure 8. Courbe modèle de réponse contrainte/déformation d'un matériau élastique. **Courbe issue de la thèse de M. Ju. Contribution à la modélisation du comportement visco-hyper-élastique de mousses de polyuréthane : Validation expérimentale en quasi-statique, Université de Haute Alsace, 2014.**

II-3-2) Test mécanique pour les échantillons OCPUF

Des tests de compression (30 %) ont été réalisés sur les mousses OCPUF, OCPUF@PDA et OCPUF@PDA@DMAP afin d'évaluer la résistance de ces mousses aux traitements chimiques réalisés pour les préparées en fonction de leur réponse contrainte/déformation respective. Les mesures révèlent une boucle d'hystérèse typique pour les trois mousses (**Figure 9**). Le module de Young peut être déduit de la partie la plus linéaire de chaque courbe. Des valeurs de 29,7 kPa et 33,3 kPa ont été calculées pour OCPUF et OCPUF@PDA, respectivement (**Figure 10**). Ceci indique que le dépôt de PDA ne modifie pas de manière significative les propriétés mécaniques de la mousse,

OCPUF@PDA, par rapport à la mousse OCPUF, ce qui est bon en accord avec les résultats précédents.^{30,32} Ces valeurs de module de Young révèlent également une réponse légèrement inférieure au stress imposée par la contrainte pour OCPUF@PDA@DMAP (18,8 kPa) par rapport à OCPUF et OCPUF@PDA. Par conséquent, la fonctionnalisation d'OCPUF@PDA dans un solvant organique, tel que le toluène, modifie légèrement les propriétés viscoélastiques de la mousse polymérique.

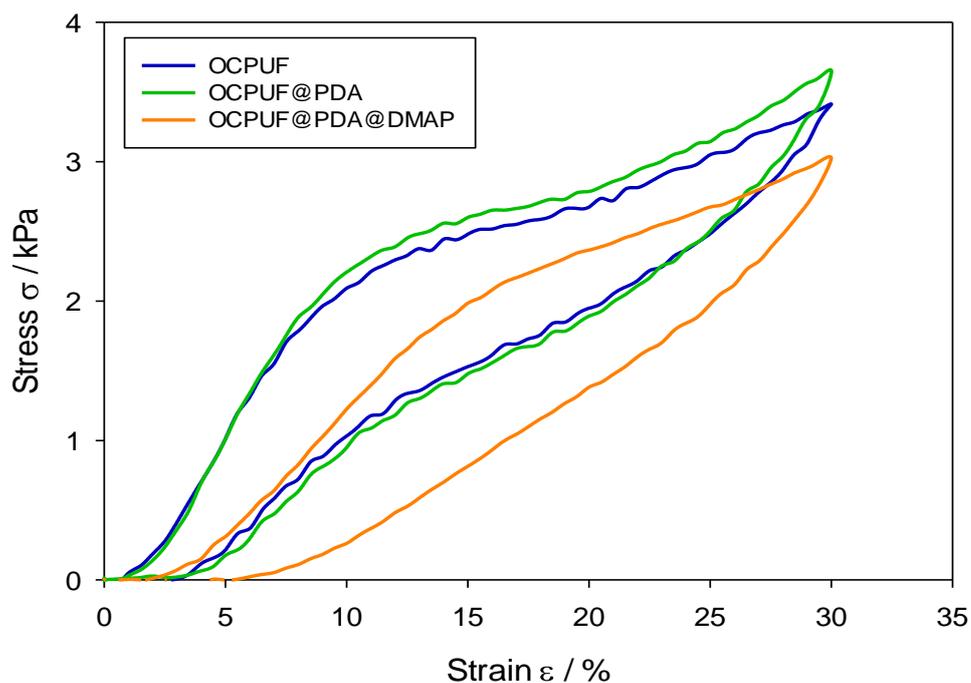


Figure 9. Réponses contrainte/déformation d'OCPUF (bleu), OCPUF@PDA (vert). OCPUF@PDA@DMAP avant réaction (orange).

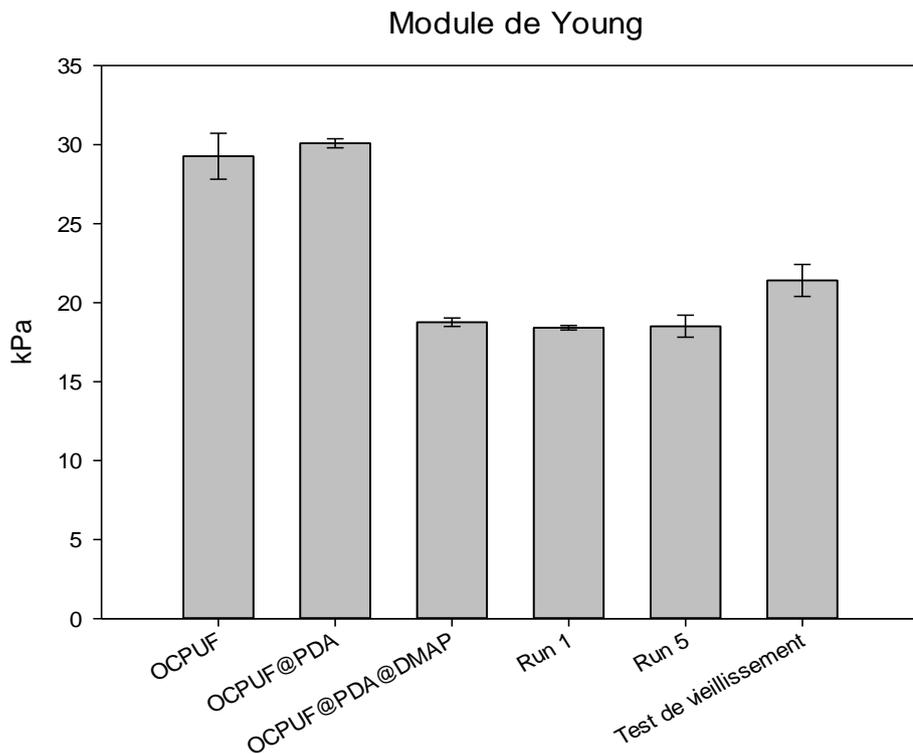


Figure 10. Module de Young (en kPa) d'OCPUF, d'OCPUF@PDA et d'OCPUF@PDA@DMAP tel que préparé, après le run 1, après le run 5, et après le test de fatigue.

Comme les mousses à cellules ouvertes de faible densité se déforment principalement selon le fléchissement de leurs arrêtes, on observe généralement une dépendance quadratique de la densité relative pour le module élastique.⁴¹ En accord avec cela, des calculs réalisés par le Dr. T. Roland ont démontré que la faible réduction du module de Young observée pour OCPUF@PDA@DMAP (18,8 kPa) est due à la fois à une réduction de la densité de la mousse d'environ 3 %, comme mesurée expérimentalement, et à la forme ondulée résultante du bord des arrêtes (**Figure 11**).



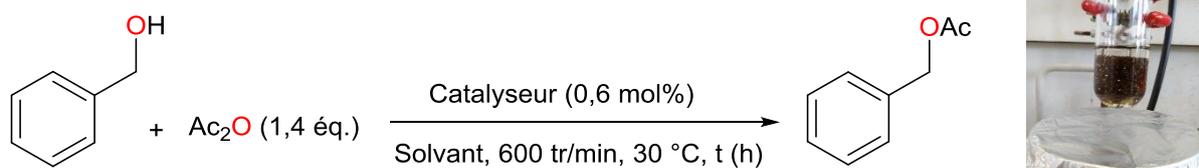
Figure 11. Modèles d'éléments finis : géométrie représentative de cellules 2D avec des bords plats (à gauche), des bords arrondis de jonction/plateau (au milieu) et des bords ondulés (à droite). Il est notable que la porosité du modèle à jonctions arrondies est similaire (différence de seulement 0,4 %) à celle du modèle à bords plats, alors que celle du modèle à bords ondulés est 2,4 % plus importante.

II-4) Tests catalytiques en phase homogène et hétérogène

II-4-1) Acétylation de l'alcool benzylique par DMAP, DMAP-TES et OCPUF@PDA@DMAP

Les premières études ont porté sur l'acétylation de l'alcool benzylique (0,25 M) avec 1,4 équivalents d'anhydride acétique en présence d'une charge catalytique de 0,6 mol% de fraction DMAP, DMAP-TES ou DMAP-TES ancrée sur OCPUF@PDA dans divers solvants à 30 °C (**Tableau 2**). Avec la DMAP, une conversion complète en alcool acétylé a été observée après 3 h de réaction dans du *n*-hexane (**entrée 1**). En revanche, avec la DMAP-TES, on n'a observé qu'une conversion de 84 % après 3 h de réaction dans du *n*-hexane (**entrée 2**). L'utilisation d'un mélange d'acétone et de *n*-hexane (1:1) a permis d'observer une conversion complète en 3 h avec DMAP-TES (**entrée 3**). Ce solvant a donc été choisi pour la suite de l'étude. De manière satisfaisante, OCPUF@PDA@DMAP a permis d'obtenir une conversion de 81 % après 3 h (TON = 135 vs. 167 pour la DMAP dans le *n*-hexane ; **entrées 1 et 4**) et de 97 % après 19 h dans ces conditions (**entrées 4 et 5**). Des expériences de contrôle avec OCPUF et OCPUF@PDA n'ont conduit à aucune conversion dans les deux cas (**entrées 6 et 7**), démontrant ainsi que c'est bien le motif DMAP immobilisé sur OCPUF@PDA qui catalyse la réaction d'acétylation.

Tableau 2. Acétylation de l'alcool benzylique catalysée par DMAP, DMAP-TES et OCPUF@PDA@DMAP.



C : 0,25 M

Entrée ^a	Catalyseur	Solvant	Temps (h)	Conversion (%) ^b	TON ^c
1	DMAP	<i>n</i> -hexane	3	100	167
2	DMAP-TES	<i>n</i> -hexane	3	84	140
3	DMAP-TES	<i>n</i> -hexane/acetone	3	100	167
4 ^d	OCPUF@PDA@DMAP	<i>n</i> -hexane/acetone	3	81	135
5 ^d	OCPUF@PDA@DMAP	<i>n</i> -hexane/acetone	19	97	162
6 ^e	OCPUF	<i>n</i> -hexane/acetone	3	0	0
7 ^e	OCPUF@PDA	<i>n</i> -hexane/acetone	3	0	0

^a Conditions réactionnelles : alcool benzylique (6,3 mmol), Ac₂O (8,7 mmol), catalyseur (0,6 mol%) dans le *n*-hexane ou *n*-hexane/acétone (1:1) (25 mL) agité à 600 tr/min à 30 °C. ^b Conversions déterminées par RMN ¹H. ^c Valeurs de TON calculées à partir des conversions observées à la fin des temps de réaction. ^d Une mousse cubique d'OCPUF@PDA@DMAP dont la masse a été ajustée de façon à avoir 0,6 mol% de DMAP-TES sur la base de la teneur en Si (par exemple : 239 mg pour 4,44 g Si/kg) a été immergée dans la solution agitée à 600 tr/min. ^e Une pièce cubique d'OCPUF (224 mg) ou OCPUF@PDA (226 mg) a été immergée dans la solution agitée à 600 tr/min.

De façon satisfaisante, des analyses ICP-AES et de spectroscopie de masse à haute résolution du milieu réactionnel à la fin de l'acétylation de l'alcool benzylique avec OCPUF@PDA@DMAP n'ont révélé aucune trace de silicium et aucun fragment de DMAP-TES, respectivement, ce qui indique l'absence de lixiviation du catalyseur.

II-4-2) Test « stop-and-go »

Cette absence de lixiviation du catalyseur a été également démontrée par une expérience de type « stop-and-go » (**Figure 12**). Ainsi, cette expérience a clairement montré que la catalyse s'arrête lorsqu'OCPUF@PDA@DMAP est retirée du milieu réactionnel et qu'elle redémarre lorsqu'elle est ré-immersée.

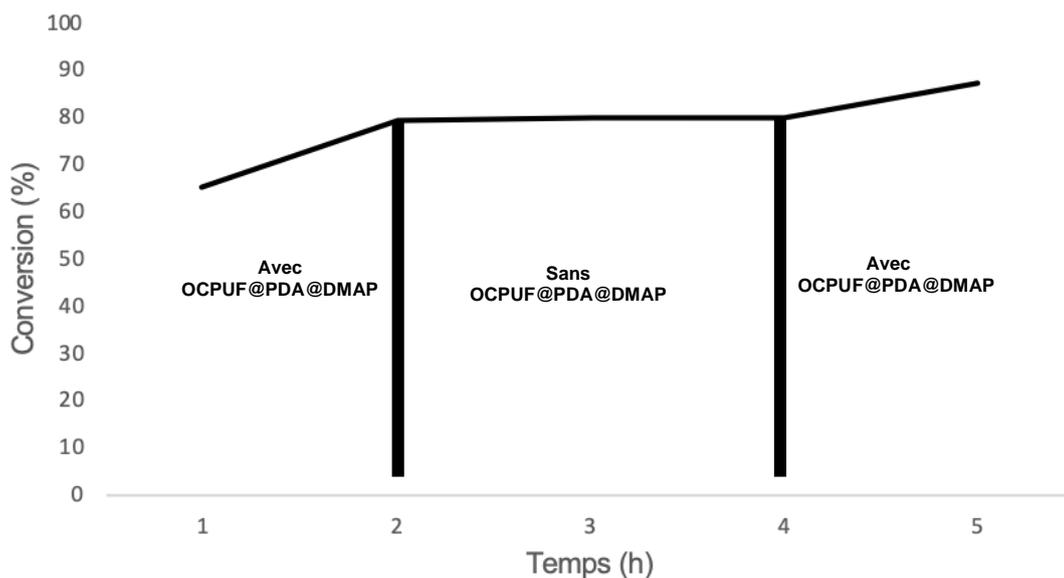
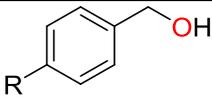
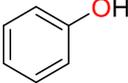
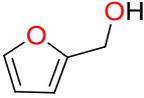
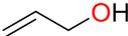
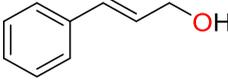


Figure 12. Acétylation de l'alcool benzylique catalysée par OCPUF@PDA@DMAP. Conditions de réaction : alcool benzylique (6,3 mmol), Ac₂O (8,7 mmol), catalyseur (0,6 mol%) dans *n*-hexane/acétone (1:1) (25 mL) à 30 °C pendant 5 h; vitesse d'agitation : 600 tr/min; OCPUF@PDA@DMAP (0,145 g; teneur en Si : 7,32 g/kg) a été retiré après 2 h de réaction et remis en place après 4 h. Conversions suivies par RMN ¹H.

II-4-3) Etude du champ réactionnel de la réaction

Les systèmes catalytiques OCPUF@PDA@DMAP ont été appliqués à l'acétylation d'un petit panel d'alcools dans le but de déterminer le potentiel de cette méthodologie pour la synthèse des alcools acétylés. Le champ réactionnel de la réaction d'acétylation a été étudié avec OCPUF@PDA@DMAP dans du *n*-hexane/acétone (1:1) (25 mL) à 30 °C pendant 24 h (**Tableau 3**). Une conversion de 98 % en acétate de benzyle a été obtenue dans ces conditions avec l'alcool benzylique (**entrée 1**). Les alcools benzyliques riches et pauvres en électrons, portant des groupes fonctionnels *p*-méthoxy et *p*-fluoro conduisent à d'excellentes conversions (**entrées 2 et 3**). L'alcool *p*-aminobenzyle a été entièrement converti mais engendre l'obtention d'un mélange (7:3) d'acétates de *p*-aminobenzyle et de *p*-(acylamino)benzyle (**entrée 4**). Le phénol et les alcools furfurylique, allylique et cinnamique ont tous été convertis en acétates correspondants avec des conversions allant de bonnes à excellentes (**entrées 5-8**). L'alcool secondaire, cyclohexanol, en revanche, n'est converti qu'à hauteur de 50 % de conversion (TOF = 3.5 h⁻¹) (**entrée 9**). Ce dernier résultat se compare néanmoins de façon avantageuse à celui obtenu avec les nanosphères de silice mésoporeuse fonctionnalisée par DMAP-TES qui nécessitent une charge catalytique de 7,5 mol%, une température de 60 °C ainsi que la présence de NEt₃ pour réaliser cette acétylation avec un TOF similaire de 4,8 h⁻¹ (voir Schéma 10).²⁴

Tableau 3. Acétylation d'alcools catalysée par OCPUF@PDA@DMAP^{a,b}

Entrée	Substrat	R	Conversion (%) ^c
1		R = H	98
2		R = OMe	90
3		R = F	94
4		R = NH ₂	99 ^d
5 ^c		–	95
6		–	96
7		–	86
8		–	96
9		–	50

^a Conditions réactionnelles : alcool (6,3 mmol), Ac₂O (8,7 mmol), OCPUF@PDA@DMAP (0,6 mol%) dans du n-hexane/acétone (1:1) (25 mL) agité à 600 tr/min à 30 °C pendant 24 h. ^b La masse de la mousse d'OCPUF@PDA@DMAP a été ajustée de façon à avoir 0,6 mol% de DMAP-TES immobilisée en se basant sur la teneur en Si (par exemple 239 mg d'OCPUF@PDA@DMAP pour 4,44 g Si/kg). ^c Conversions déterminées par RMN ¹H; valeurs moyennes de deux expériences. ^d Un mélange (7:3) d'acétate de *p*-aminobenzyle et d'acétate de *p*-(acylamino)benzyle a été obtenu.

II-4-4) Réutilisabilité et résistance chimique et mécanique d'OCPUF@PDA@DMAP

D'un point de vue industriel, la stabilité et la réutilisabilité d'un matériau catalytique sont des caractéristiques clés. De ce fait, ces caractéristiques ont été évaluées pour OCPUF@PDA@DMAP en effectuant cinq runs consécutifs d'acétylation de l'alcool benzylique dans les conditions du **Tableau 3**. Après les runs 1 et 5, l'organocatalyseur supporté sur OCPUF@PDA a été retiré du milieu réactionnel, lavé avec du *n*-hexane/acétone (1:1), séché sous vide et soumis à un test de contrainte/déformation. L'objectif de cette analyse était de déterminer l'impact d'immersions successives d'OCPUF@PDA@DMAP dans un milieu organique à 30 °C sur les propriétés mécaniques

de ce support polymère. L'activité catalytique est demeurée remarquablement constante pendant les cinq runs consécutifs (**Figure 13A**). Cela a été vérifié avec trois mousses différentes, et tend à montrer l'absence de lixiviation même après des utilisations répétées. De plus, la réponse contrainte/déformation enregistrée après le run 5 s'est avérée similaire à celle enregistrée après le run 1 (**Figure 13B**), ce qui montre que les propriétés mécaniques du matériau catalytique souple OCPUF@PDA@DMAP ne sont pas affectées par son utilisation répétée dans des solvants organiques comme le *n*-hexane et l'acétone, et en présence d'un réactif corrosif comme l'anhydride acétique qui produit de l'acide acétique lors de chaque réaction. Enfin, pour évaluer la résistance mécanique d'OCPUF@PDA@DMAP dans le temps, un test de vieillissement mécanique a été réalisé consistant à comprimer l'OCPUF@PDA@DMAP 5000 fois à une déformation de 30 % et une fréquence de 1 Hz après le run 5 (**Figure 13B**). Un module de Young presque inchangé (20,7 kPa) est observé pour l'OCPUF@PDA@PDA@DMAP vieillie artificiellement par rapport à l'OCPUF@PDA@DMAP (18,5 kPa) telle que synthétisée, OCPUF@PDA@DMAP après le run 1 (18,7 kPa) et le run 5 (17,5 kPa), ce qui montre qu'OCPUF@PDA@DMAP conserve, globalement, ses propriétés élastiques dans le temps ; une caractéristique qui pourrait permettre de moduler l'architecture interne du support par l'application d'une force mécanique externe déformerait de façon réversible le lit catalytique afin de moduler/optimiser les paramètres morphologiques de la mousse et donc ses propriétés de transport. Contrairement aux mousses rigides à cellules ouvertes ayant des paramètres morphologiques et des propriétés de transport fixes, l'utilisation d'une mousse structurée souple pourrait donc permettre d'ajuster ces propriétés en fonction des besoins de la réaction catalytique. En outre, une augmentation du transfert de masse est à attendre pendant les cycles de compression/étirement.⁴²

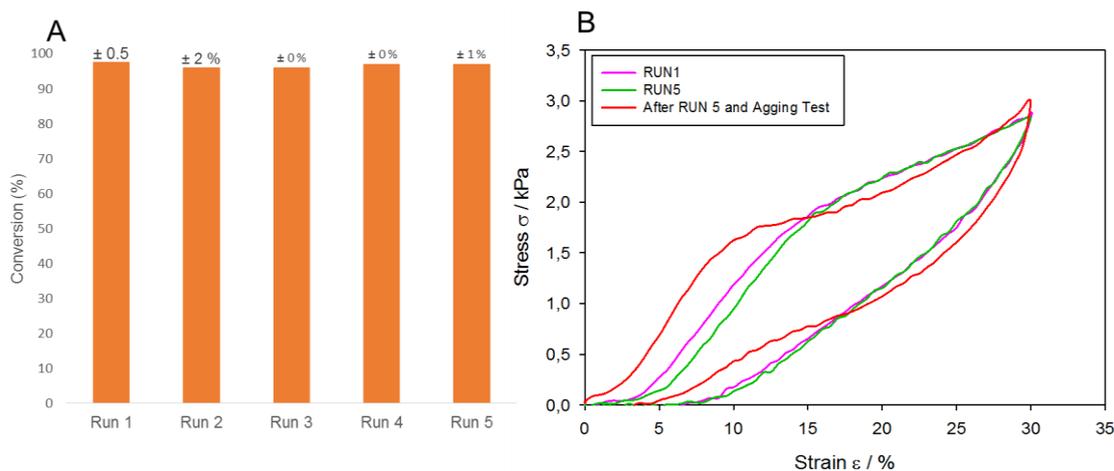


Figure 13. (A) Acétylation (%) d'alcool benzylique catalysée par OCPUF@PDA@DMAP après 24 h de réaction pour les runs 1 à 5 ; valeurs moyennes obtenues avec 3 mousses différentes ; conversions déterminées par RMN ^1H . **(B)** Réponses contrainte/déformation d'une des mousses OCPUF@PDA@DMAP utilisée pour les essais de recyclage d'OCPUF@PDA@DMAP après le run 1 (rose), le run 5 (vert) et après le test de vieillissement (rouge).

Encouragés par ces résultats, nous nous sommes ensuite attelés à tester plus avant la longévité d'OCPUF@PDA@DMAP en effectuant 10 runs consécutifs d'acétylation de l'alcool benzylique de 3 ou 19 h, puis à vérifier les conséquences de ces runs sur l'aspect du revêtement de PDA@DMAP par microscopie électronique à balayage (MEB). A nouveau, l'activité est demeurée remarquablement constante au cours des différents runs avec une conversion moyenne de $85,0 \pm 5 \%$ après 3 h de réaction et de $98,5 \pm 0,5 \%$ après 19 h (**Figure 14**), ce qui démontre que ces mousses enduites de polydopamine peuvent servir de Support Catalytique Structuré Souple (SCS₂) à longue durée de vie.

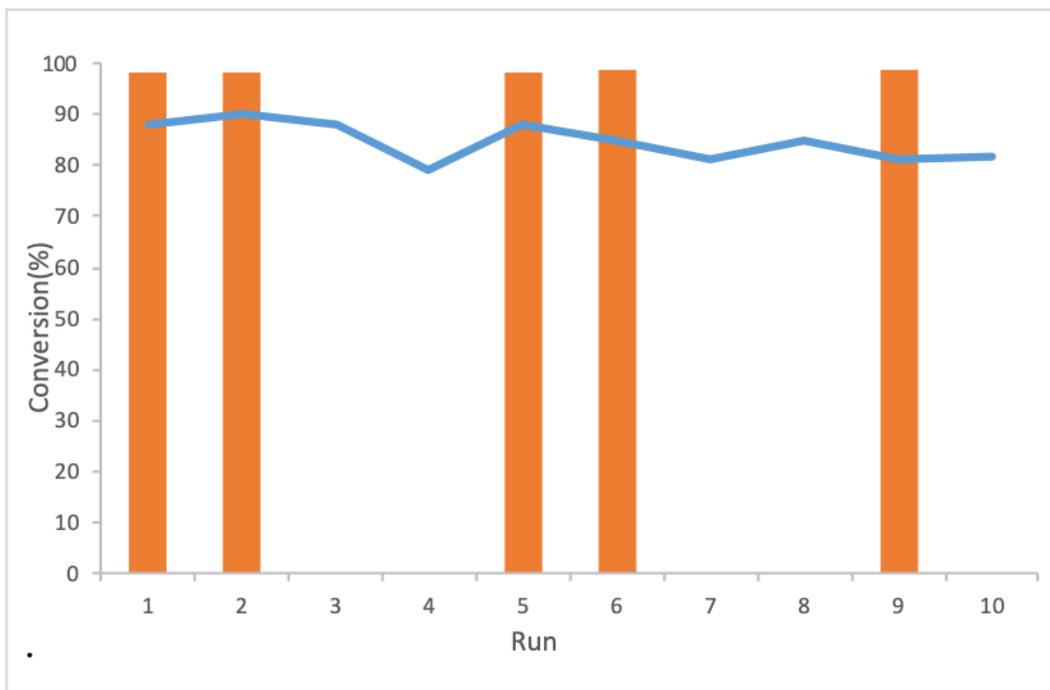


Figure 14. Acétylation de l'alcool benzylique catalysée par OCPUF@PDA@DMAP après 3 h de réaction (ligne bleue) et/ou 19 h de réaction (histogrammes rouges) pour les runs 1 à 10. Conditions de réaction : alcool benzylique (6,3 mmol), Ac₂O (8,7 mmol), catalyseur (0,6 mol%) dans *n*-hexane/acétone (1:1) (25 ml) à 30 ° C pendant 3 à 19 h; vitesse d'agitation : 600 tr/min; OCPUF@PDA@DMAP (0,220 g; teneur en Si: 4,82 g/kg) ; conversion suivie par RMN ¹H.

En accord avec cette longévité, seuls des changements mineurs ont été observés en surface par rapport à une mousse n'ayant pas encore été utilisée (cf. **Figure 4**). Ainsi, les images MEB à faible agrandissement de l'OCPUF@PDA@DMAP utilisée montrent toujours des bords ondulés, et les images à fort agrandissement mettent toujours évidence la présence de nodules micrométriques (**Figure 15**), bien que la plupart a disparu et qu'une surface rugueuse est maintenant observée comme pour les revêtements de PDA non fonctionnalisée (cf. **Figure 2**).³⁰⁻³⁵

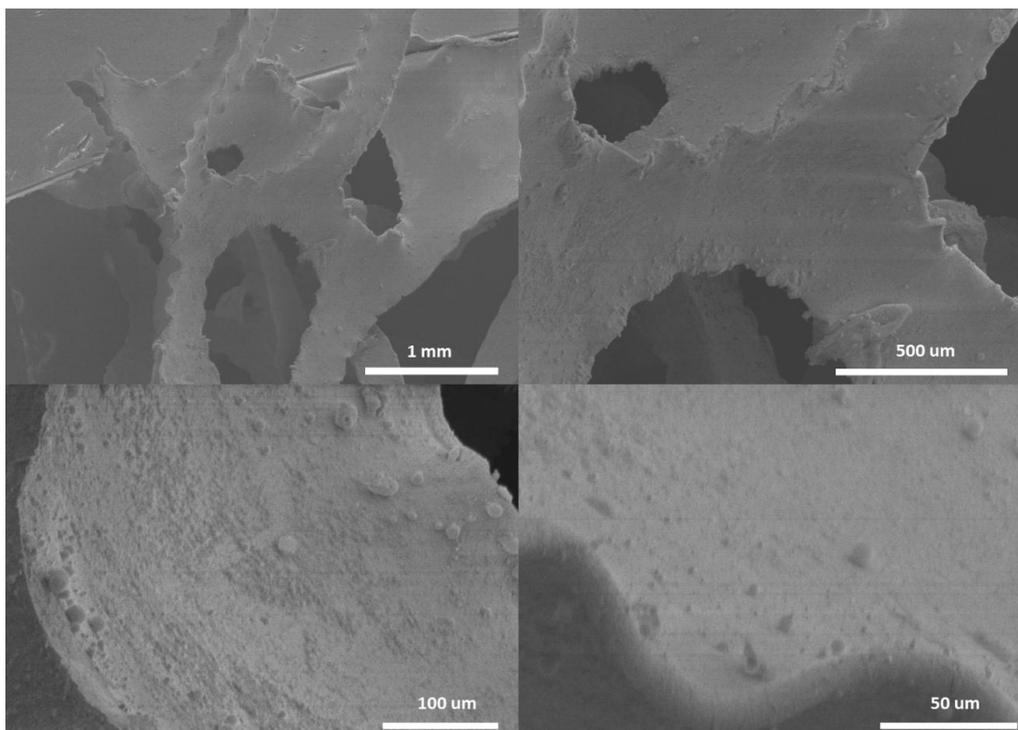


Figure 15. Images MEB avec différents agrandissements d'OCPUF@PDA@DMAP après 10 runs.

II-5) Effet du solvant

Le fait que DMAP-TES conduise à des conversions inférieures à celles obtenues avec la DMAP dans du *n*-hexane en raison probable d'une plus faible solubilité dans ce solvant (cf. **Tableau 2**) implique-t-il nécessairement qu'OCPUF@PDA@DMAP donnera de mauvais résultats dans ce solvant puisque le bras triéthoxysilane à l'origine de la faible solubilité est désormais condensé à la surface de la PDA ? Pour répondre à cette question, nous avons effectué l'acétylation d'alcool benzylique avec OCPUF@PDA@DMAP (0,6 mol%) en présence de 1,4 équivalents d'Ac₂O dans du *n*-hexane (25 mL) à 30 °C pendant 24 h. De manière satisfaisante, une conversion complète en acétate de benzyle a été obtenue dans ces conditions. Ce solvant étant celui utilisé par Adisseo dans son procédé, nous l'avons donc choisi pour la suite de nos études d'optimisation, en particulier pour l'acétylation du rétinol en acétate de rétinol.

II-6) Optimisation du greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA en présence d'une base organique (TEA)

Nous avons cherché en premier lieu à augmenter la quantité de DMAP-TES greffée sur une mousse d'OCPUF@PDA afin de pouvoir travailler avec une charge catalytique supérieure pour l'acétylation des alcools. Nous nous sommes penchés sur l'utilisation d'une base organique telle que la TEA. Le greffage de la DMAP-TES (10 mg/mL) sur

OCPUF@PDA a été réalisée en présence de 3 équivalents de TEA dans du toluène à 70 °C et agité à 600 tr/min pendant 24 h, soit dans des conditions par ailleurs analogues à celle utilisées précédemment. Une quantité de 9,0 g de Si par kg de mousse (soit 0,320 mol/kg) a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif à plasma (ICP-AES) après la réaction. L'utilisation de TEA semble donc permettre d'augmenter considérablement la teneur en Si sur une mousse OCPUF@PDA@DMAP par rapport un greffage réalisé sans base (4,4 g Si/Kg; soit 0,158 mol/kg) (**Schéma 20**). De façon notable, un éclaircissement de la couleur du matériau OCPUF@PDA encore plus net que précédemment a été observé après la fonctionnalisation avec DMAP-TEA (**Figure 16**).

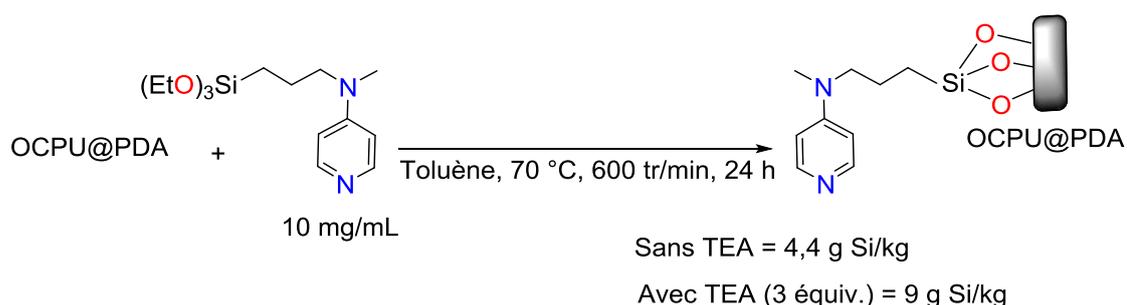


Schéma 20. La fonctionnalisation d'OCPUF@PDA par DMAP-TEA avec et sans TEA.



Figure 16. Photographie d'OCPUF@PDA@DMAP-TEA.

L'ancrage covalent de DMAP-TEA sur OCPUF@PDA dans ces conditions a été confirmé par spectroscopie RMN CP-MAS ^{29}Si (**Figure 17**). De façon notable, le spectre n'a révélé que deux signaux à -59 ppm et à -60,5 ppm, attribués aux sous-structures T^2 , T^3 , respectivement,²⁴ ce qui montre que la DMAP-TEA serait ici accrochée à la couche PDA par deux à trois liaisons covalentes.

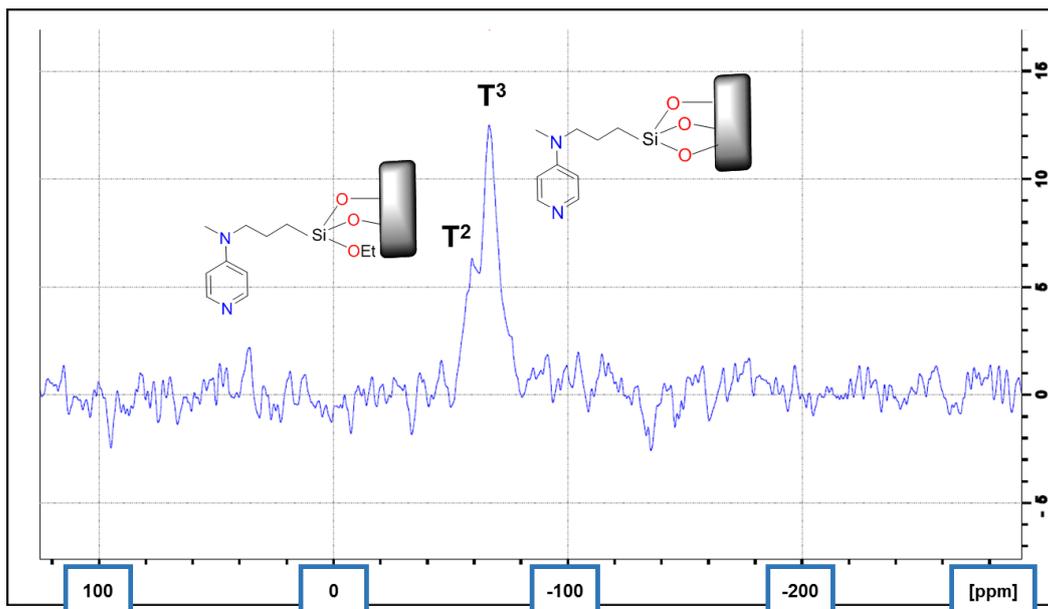


Figure 17. Spectre RMN CP-MAS ^{29}Si de la mousse OCPUF@PDA@DMAP-TEA.

Les images MEB à faible et à fort agrandissement d'OCPUF@PDA@DMAP-TEA (**Figure 18**) relèvent un changement de morphologie de la mousse OCPUF@PDA globalement similaire à celui observé lorsque la fonctionnalisation est réalisée sans TEA avec l'apparition de bords ondulés et d'agrégats nodulaires dispersés de manière aléatoire sur la surface du support structuré OCPUF@PDA.

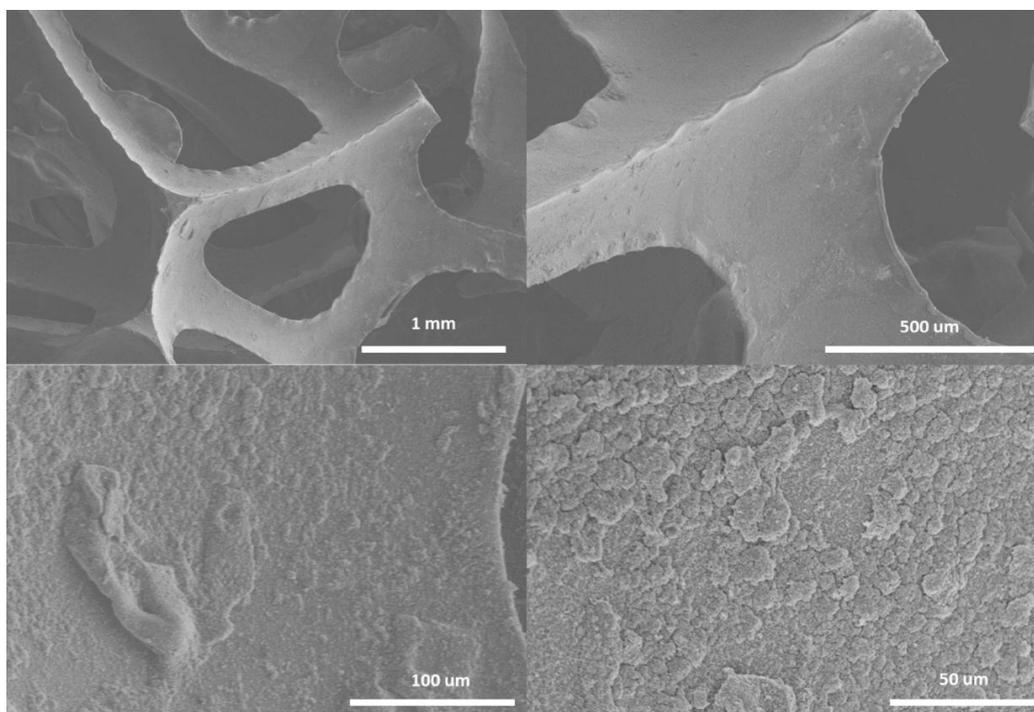


Figure 18. Images MEB avec différents agrandissements d'OCPUF@PDA@DMAP-NEt₃.

A la suite de ces résultats, nous nous sommes intéressés à traiter plusieurs fois une mousse OCPUF@PDA avec une solution de DMAP-TES en présence de TEA afin d'essayer d'augmenter encore davantage la quantité de DMAP greffée sur la mousse. Pour ce faire, une mousse d'OCPUF@DMAP a été traitée 4 fois de suite par une solution de la DMAP-TES (10 mg/mL) en présence de 3 équivalents de TEA dans du toluène chauffé à 70 °C et agité à 600 tr/min pendant 24 h. Malheureusement, nous n'avons observé que 4,6 g Si/kg après le premier traitement et 6,5 g Si/kg (soit 0,231 mol/kg) après le deuxième traitement, soulignant un problème de reproductibilité des résultats précédents. Et de manière plus décevante encore, nous observons une diminution en Si après les traitements 3 et 4, qui peut s'expliquer soit par une dégradation de la mousse après plusieurs traitements dans ces conditions, soit par de la réticulation (cross-linking) de la DMAP-TES générant une couche rigide qui devient cassante et se désagrège sous agitation (**Tableau 4**).

Tableau 4. Effet du nombre de traitements d'OCPUF@PDA sur la quantité greffée de DMAP en présence de TEA

Entrée	Nombre de traitements a	Teneur en Si (g/kg) sur OCPUF@PDA@DMAP-NEt ₃ ^b
1	1	4,6
2	2	6,5
3	3	4,6
4	4	1,8

^a Conditions réactionnelles : DMAP-TES (10 mg/mL), OCPUF@PDA (390 mg) et TEA (3 équiv., 0,39 mL) dans 30 mL de toluène chauffé à 70 °C et agité à 600 tr/min pendant 24 h. ^b Déterminée par ICP-AES.

Par ailleurs, nous avons travaillé sur quatre mousses différentes d'OCPUF@PDA qui ont subi des traitements à des concentrations de 10 mg/mL, 20 mg/mL, 30 mg/mL et 40 mg/mL de DMAP-TES. Chaque réaction a été réalisée en présence de 3 équivalents de TEA dans du toluène agité à 600 tr/min à 70 °C pendant 24 h. L'augmentation de la concentration de DMAP-TES de 10 à 30 mg/mL, permet d'augmenter légèrement la quantité de DMAP greffée sur la mousse OCPUF@PDA, sans toutefois égaler nos premiers résultats puisqu'une teneur de 7,7 g Si/Kg (soit 0,274 mol/kg) a été obtenue avec 30 mg/mL (**Tableau 5**, entrée 3). En revanche, une nouvelle chute de la quantité de DMAP greffée a été observée lors du greffage avec une concentration à 40 mg/mL, ce phénomène étant probablement dû aux mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus.

Tableau 5. Effet de la concentration de la solution de DMAP-TES sur la quantité de DMAP greffée en présence de TEA

Entrée	Concentration de la solution de DMAP-TES (mg/mL) ^a	Teneur en Si (g/kg) sur OCPUF@PDA@DMAP-TEA ^b
1	10	4,5
2	20	6,3
3	30	7,7
4	40	4,6

^a Conditions réactionnelles : quatre mousse OCPUF@PDA (390 mg, 390 mg, 317 mg et 399 mg) ont été traitées par une solution de DMAP-TES à 10, 20, 30 ou 40 mg/mL, respectivement, et TEA (3 équiv.) dans 30 mL de toluène chauffé à 70 °C et agité à 600 tr/min pendant 24 h. ^b Déterminée par ICP-AES

Les problèmes de reproductibilité et de dégradation observés avec la TEA nous ont conduit à abandonner cette piste, et à reconsidérer l'optimisation du greffage de DMAP-TES en absence de base.

II-7) Optimisation du greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA sans base

Nous avons étudié l'influence de traitements successifs d'OCPUF@PDA avec une solution à 10 mg/mL de DMAP-TES, de concentrations croissantes de DMAP-TES (de 20 à 50 mg/mL) et de la vitesse d'agitation sur le taux de greffage de la DMAP-TES sur OCPUF@PDA en absence de base.

L'utilisation d'une concentration de 20 mg/mL n'a pas d'influence sur le taux de greffage de DMAP-TES sur OCPUF@PDA, la même quantité greffée qu'avec 10 mg/mL de DMAP-TES étant observée par analyse ICP-AES du Si, soit 4,4 g Si/kg (**Tableau 6**, entrée 1). L'utilisation d'une concentration de 30 mg/mL de DMAP-TES permet de doubler la quantité de DMAP greffée sur une mousse OCPUF@PDA comme le montre le taux de 9,6 g Si/kg (soit 0,341 mol/kg) mesurée par ICP-AES (entrée 2). L'augmentation de la concentration à 40 mg/mL ne permet par contre pas de dépasser la quantité en Si obtenue avec 30 mg/mL, tendant à indiquer que 9 g Si/kg serait la quantité limite de DMAP-TES peuvent être greffée sur une mousse OCPUF@PDA. Ceci semble confirmé par l'observation d'une diminution du taux de greffage à 5,1 g Si/kg lors de l'utilisation d'une solution à 50 mg/mL, probablement en raison d'une réticulation de la DMAP-TES qui forme alors une couche cassante qui se désagrège sous agitation comme observé avec la TEA.

Tableau 6. Effet de la concentration de la solution de DMAP-TES sur la quantité de DMAP greffée

Entrée	Concentration de la solution de DMAP-TES (mg/mL) ^a	Teneur en Si (g/kg) sur OCPUF@PDA@DMAP ^b
1	20	4,4
2	30	9,6
3	40	9,7
4	50	5,1

^a Conditions réactionnelles : Quatre mousses OCPUF@PDA (310 mg, 310 mg, 327 mg et 329 mg) ont été traitées par une solution de DMAP-TES à 10, 20, 30 ou 40 mg/mL, respectivement, dans 30 mL de toluène chauffé à 70 °C et agité à 600 tr/min pendant 24 h. ^b Déterminée par ICP-AES.

Nous avons ensuite démontré que le fait de traiter successivement la mousse trois fois avec une solution à 10 mg/mL de DMAP-TES permet de façon similaire d'atteindre un taux de greffage de 9,9 g Si/kg (soit 0,352 mol/kg). De façon similaire également, un quatrième traitement avec DMAP-TES provoque à nouveau une diminution du taux de greffage (**Tableau 7**).

Tableau 7. Effet du nombre de traitements d'OCPUF@PDA sur la quantité greffée de DMAP.

Entrée	Nombre de traitements ^a	Teneur en Si (g/kg) sur OCPUF@PDA@DMAP ^b
1	1	3,8
2	2	7,6
3	3	9,9
4	4	3,1

^a Conditions réactionnelles : DMAP-TES (10 mg/mL) et OCPUF@PDA (310 mg) dans du toluène chauffé à 70 °C et agitée à 600 tr/min pendant 24 h. Même mousse OCPUF@PDA@DMAP a été encore traité trois fois avec la même solution en DMAP-TES. ^b Déterminée par ICP-AES.

Nous avons enfin cherché à augmenter la quantité de DMAP-TES greffée sur la mousse OCPUF en jouant sur la vitesse d'agitation lors du greffage. D'après les résultats d'analyse ICP-AES de la teneur en Si (**Tableau 8**), le doublement de la vitesse d'agitation à 1200 tr/min permet de doubler le taux de greffage.

Tableau 8. Effet de la vitesse d'agitation sur la quantité de DMAP greffée.

Entrée	Vitesse d'agitation (tr/min) ^a	Teneur en Si (g/kg) sur OCPUF@PDA@DMAP ^b
1	600	4,4
2	1200	8,4

^a Conditions réactionnelles : DMAP-TES (10 mg/mL) OCPUF@PDA (312 mg et 290 mg) dans 30 mL de toluène à 70 °C agité pendant 24 h à 600 et 1200 tr/min, respectivement. ^b Déterminée par ICP-AES.

Ainsi, il semble il y avoir un optimum d'environ 9 g Si/kg, atteignable avec une concentration de 30 mg/mL de DMAP-TES ou 3 traitements à 10 mg/mL de DMAP-TES ou encore en doublant la vitesse d'agitation à 1200 tr/min avec une solution à 10 mg/mL de DMAP-TES.

II-8) Acétylation du rétinol

Les résultats obtenus avec les alcools⁴³ ont été mis à profit pour l'étude de l'acétylation du rétinol en acétate de rétinol. Un premier test réalisé dans les conditions initiales : acétone/*n*-hexane (1/1) (C = 0,25 M), 30 °C, 600 tr/min, en présence de 0,6 mol% de DMAP-TES immobilisée sur OCPUF@PDA a permis d'observer une conversion totale après 72 h de réaction (**Tableau 9, entrée 1**). Nous avons cherché en premier lieu à évaluer l'effet d'une charge catalytique supérieure en utilisant les mousses dopées (~ 9 g Si/kg), préparées en jouant sur la concentration de la solution de DMAP-TES, le nombre de traitement de la mousse, et la vitesse d'agitation (voir ci-avant). Nous avons ainsi montré que l'utilisation d'une charge catalytique de 1,8 mol% permet d'achever la réaction en 39 h au lieu de 72 h dans des conditions autrement similaires (**entrée 2**). Ce gain de réactivité étant toutefois entaché d'un problème de physisorption du rétinol/acétate de rétinol sur la mousse qui nécessite de retirer cette dernière du milieu réactionnel après un certain temps de réaction et de la laver pour relancer la réaction (**entrées 1 et 2**), nous avons ensuite étudié l'influence du solvant. L'utilisation du *n*-hexane (solvant utilisé par Adisseo) permet de réduire sensiblement ce phénomène et 95% de conversion a été observé après 48 h de réaction avec une charge catalytique 0,6 mol% sans nécessité de laver la mousse à mi-course (**entrée 3**). Nous avons ensuite testé le rétinol fourni par Adisseo en présence d'une charge catalytique de 1,5 mol% dans le *n*-hexane (C = 0,25 M) à 30 °C, 600 tr/min et une conversion totale a été observée après 24 h (**entrée 4**). Nous avons aussi étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la conversion. Pour ce faire, nous avons effectué l'acétylation du rétinol dans les mêmes conditions que mentionnées précédemment mais en augmentant la vitesse

d'agitation : 1200 tr/min au lieu de 600 tr/min. Nous avons pu observer une conversion complète après seulement 8 h de réaction (**entrée 5**). Ces résultats encourageants, nous ont amené à étudier l'acétylation de rétinol à 0,57 M dans l'hexane à 30 °C (soit à 20% en masse comme Adisseo) en présence d'une charge catalytique de 1,5 mol% sur une mousse cubique d'OCPUF@PDA@DMAP agitée à 1200 tr/min. Le rétinol est complètement converti en acétate de rétinol après 19 h de réaction (**entrée 6**). Nous avons enfin réalisé des tests de réutilisabilité de l'OCPUF@PDA@DMAP en effectuant 5 runs consécutifs d'acétylation de rétinol en acétate de rétinol dans les conditions du **tableau 9 (entrée 6)**. L'activité catalytique est restée remarquablement constante (**Figure 19**) pendant les 5 runs consécutifs avec à chaque fois une conversion totale après 19 h de réaction.

Tableau 9. Optimisation de l'acétylation du rétinol avec OCPUF@PDA@DMAP



Entrée	Rétinol (Fournisseur)	Solvant	Conc. (M)	Vitesse d'agitation (tr/min)	Charge catalytique (mol%)	Durée (h)	Conv. (%) ^a	Rend (%)
1	Sigma	acétone/ <i>n</i> -hexane (1:1)	0,25	600	0,6	72 ^b	99	--
2	Sigma	acétone/ <i>n</i> -hexane (1:1)	0,25	600	1,8	39 ^b	99	---
3	Sigma	<i>n</i> -hexane	0,25	600	0,6	48	95	--
4	Adisséo	<i>n</i> -hexane	0,25	600	1,5	24	100	86 ^c
5	Adisséo	<i>n</i> -hexane	0,25	1200	1,5	8	100	86 ^c
6	Adisséo	<i>n</i> -hexane	0,57	1200	1,5	19	100	80 ^c
7	Adisséo	<i>n</i> -hexane	0,57	1200	1,5	19	100	99 ^d

^a Conversions déterminées par RMN ¹H. ^b Problème de physisorption du réactif et/ou produit de réaction qui a nécessité de retirer la mousse du milieu réactionnel après 48 h (**entrée 1**) ou 16 h (**entrée 2**) de réaction, et de la laver, avant de la réintroduire dans le milieu. ^c Lavage de la mousse avec 1 x 15 ou 25 mL de *n*-hexane en fin de réaction. ^d Lavage de la mousse avec 3 x 15 mL de *n*-hexane en fin de réaction.

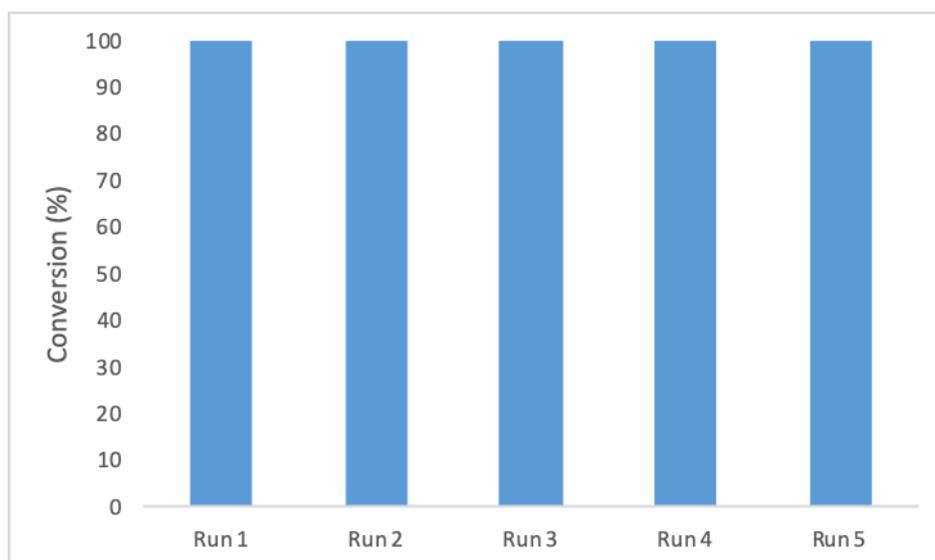


Figure 19. Acétylation (%) du rétinol catalysée par OCPUF@PDA@DMAP dans les conditions de l'entrée 6 du Tableau 10 (0,57 M, 1200 t/min, 1,5 mol%, 19 h) pour les essais 1 à 5. Conversions déterminées par RMN ¹H. Mousse OCPUF@PDA@DMAP lavée par agitation avec 1 fois 15 mL de *n*-hexane pendant 10 min entre chaque run.

Le rendement isolé stagne cependant entre 80 % (rétinol à 0,57 M - entrée 6 et après chaque run du test de recyclage) et 86 % (rétinol à 0,25 M - entrées 4 et 5) lorsque la mousse n'est lavée qu'une fois en fin de réaction, avec 15 mL (entrée 6) ou 25 mL (entrées 4 et 5), de *n*-hexane pendant 10 min. En revanche, lorsque la mousse OCPUF@PDA@DMAP est lavée 3 fois avec 15 mL de *n*-hexane pendant 10 min, on obtient un rendement isolé de 99 % (Entrée 7). Ceci montre que bien que le phénomène de physisorption de l'acétate de rétinol sur la mousse n'empêche pas la réaction d'arriver à son terme comme lorsque la réaction était effectuée dans le mélange acétone/*n*-hexane (entrées 1 et 2), il existe toujours, et nécessite de laver la mousse plusieurs fois en fin de réaction pour avoir un rendement isolé total.

Ainsi, nous avons développé un nouveau catalyseur performant, facile d'utilisation et recyclable au moins cinq fois sans perte d'efficacité pour l'acétylation du rétinol en acétate de rétinol dans les conditions d'Adisseo (0,57 M, 30 °C). La cinétique de la réaction (19 h au lieu de 3 h) est cependant encore six fois plus lente que celle de la réaction en milieu homogène, mais ceci devrait pouvoir être amélioré avec une vitesse d'agitation supérieure et/ou avec l'utilisation d'un réacteur optimisé pour l'emploi de ces mousses.

III) Conclusion

La polydopamine a été utilisée comme couche adhésive sur des supports structurés souples constitués de mousses de polyuréthane à cellules ouvertes flexibles pour immobiliser de manière covalente un organo-catalyseur par un processus de silanisation. Cette stratégie de greffage convergente, jamais décrite avec la PDA, permet d'ancrer des organo-catalyseurs à condition qu'ils soient modifiés avec un groupement silane approprié. Cela ouvre la voie à un large panel de transformations chimiques possibles. De plus, la capacité du revêtement bioinspiré des moules à se lier fortement à la mousse et à former de fortes liaisons covalentes avec les catalyseurs moléculaires évite la lixiviation du catalyseur dans le milieu. Cette propriété, combinée à la haute résistance chimique de la mousse de polyuréthane et de la couche de polydopamine, conduit à des catalyseurs à longue durée de vie, et faciles à manipuler, comme le montrent les utilisations répétées de OCPUF@PDA@DMAP et la conservation de ses propriétés mécaniques. En raison de sa légèreté, de sa flexibilité et de sa faible perte de charge, ce type de support catalytique structuré souple apparaît donc comme un candidat idéal pour concevoir une chimie en flux originale⁴⁴⁻⁴⁹ ou réacteurs à lit dynamique.⁴² Ce travail pionnier, associé à des travaux antérieurs qui ont montré la possibilité d'immobiliser également des NPs,³⁰ ouvre la voie à un large éventail d'utilisations de OCPUF@PDA comme support macroscopique structuré souple.

IV) Partie expérimentale

IV-1) Matériels et méthodes

Commercial compounds were used as received. Polyurethane open cells foams (20 PPI) were purchased from FoamPartner. Dopamine hydrochloride (008896) was purchased from Fluorochem. Tris base (99.9+% - T1503), 4-methoxybenzyl alcohol (98% - 136905), allyl alcohol (99%- 240532), cinnamyl alcohol (97% - 96330) and phenol (99% - 77612) were purchased from Sigma-Aldrich. Benzyl alcohol (99+% -41218), 4-aminobenzyl alcohol (98% - A14130), cyclohexanol (99% - A17576) and furfuryl alcohol (98% - A10968) were purchased from Alfa Aesar. 4-Fluorobenzyl alcohol (97% - PC3660) was purchased from Apollo Scientific. 18.2 MΩ deionized water (TOC < 1 ppb), supplied by a Q20 Millipore system, was used for the preparation of aqueous solutions and washing procedures with water. All reactions involving DMAP-TES was carried out using standard Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Solvents were distilled from appropriate drying agents under argon.

4- $\{N$ -[3-(Triethoxysilyl)propyl]- N -methyl-amino}pyridine (DMAP-TES)²⁴ was prepared according to the published methods.

Scanning electron microscopy (SEM) measurements were recorded with a Hitachi SU8010 FE-SEM microscope at 1 kV at room temperature. No metallization of the samples was done, but their borders were covered with a metallic tape to evacuate the excess of charge.

Elemental mapping by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDX) was investigated with a Zeiss Gemini SEM 500 FEG EDAX Octane Elite EDX detector. The X-rays emitted upon electron irradiation were acquired in the range 0–20 keV. Quantification was done using the standard-less ZAF correction method in the Team EDS software from EDAX.

Compression tests were carried out on an Instron E3000 ElectroPuls system equipped with a 100 N load cell.

Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) measurements were performed by the Plateforme Analytique of the Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178), Strasbourg, France.

Solution NMR spectra were recorded at 298 K on Bruker Avance I 300 MHz, Bruker Avance III HD 400 MHz or Bruker Avance III 600 MHz spectrometers operating at 300.13, 400.13 or 600.13 MHz for ^1H and at 75.47, 100.61 or 150.89 MHz for $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. The chemical shifts are referenced to the residual deuterated or ^{13}C solvent peaks. Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are expressed in ppm and Hz respectively.

For solid-state NMR spectra, the foam samples were frozen into $\text{N}_2(l)$ and grinded. The grinded foams were then packed in 4 mm ZrO_2 rotors under air. The ^{29}Si CP-MAS experiments spectra were recorded at 298 K on a Bruker Solid State DSX 300 MHz NMR spectrometer operating at 69.66 MHz, and equipped with a Bruker 4 mm $^1\text{H}/\text{X}$ CP-MAS probe. A shaped Cross-Polarization pulse sequence with tangential modulation on both channels was used with the following parameters: the spinning speed was set to 10 kHz, the spectral width to 30 kHz, the contact time was in the range of 1 ms, the proton RF field was around 55 kHz for decoupling (using SPINAL 64 sequence) and 40 kHz for contact, with a recycle delay of 5s. The spectra were calibrated with respect an external PDMS sample (–35.1 ppm).

High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker micrOTOF or Bruker micrOTOF-Q mass spectrometer by the Laboratoire de Spectrométrie de Masse BioOrganique, of the Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178), Strasbourg, France.

IV-2) Modes opératoires

Open cell polyurethane foam (OCPUF) coating with polydopamine (PDA)

Adapted from our published procedure.⁴³ Dopamine hydrochloride (2 mg/mL) was dissolved in an aqueous solution of Tris base (10 mM) buffered to pH 8.5 with aqueous HCl (1 M) (500 mL). Four cubic samples of OCPUF (1.5 × 1.5 × 1.5 cm) were immersed in the stirred solution for 16 h at RT. The solution slowly turned black. The resulting PDA-coated foams (OCPUF@PDA) were then taken out of the solution and dried in an oven at 80 °C. They were later washed in vigorously stirred water (3 × 10 min) and dried again in an oven at 80 °C.

OCPUF and OCPUF@PDA were characterized by SEM (**Fig. 1 and 2**).

Functionalization of OCPUF@PDA with DMAP-TES

OCPUF@PDA was washed for a few minutes in vigorously stirred toluene (3 × 30 mL) and dried under vacuum prior to the reaction. A cubic sample of OCPUF@PDA (1.5 × 1.5 × 1.5 cm) was introduced in a Schlenk tube under argon. A solution of DMAP-TES (10 mg/mL) in toluene (30 mL) was added. The reaction medium was stirred for 24 h at 70 °C. The resulting DMAP-functionalized foam, OCPUF@PDA@DMAP, was then removed from the reaction medium, washed for a few minutes in vigorously stirred toluene (3 × 30 mL), and then dried under vacuum.

OCPUF@PDA@DMAP was characterized by SEM (**Fig. 4**), ²⁹Si CP-MAS NMR (**Fig. 3**), SEM-EDX (**Fig. 5 and 6**), and ICP-AES (mean Si content of 4.44 g ± 0.59 g/kg).

Functionalization of OCPUF@PDA with DMAP-TES in the presence of TEA

OCPUF@PDA was washed for a few minutes in vigorously stirred toluene (3 × 30 mL) and dried under vacuum before the reaction. A cubic sample of OCPUF@PDA (1.5 × 1.5 × 1.5 cm) was introduced in a Schlenk tube under argon. A solution of DMAP-TES (10 mg/mL), NEt₃ (2.80 mmol, 0.39 mL) in toluene (30 mL) was added. The mixture was heated to 70 °C with stirring at 600 rpm for 24 h. The resulting foam, OCPUF@PDA@DMAP-TEA, was then

separated from the reaction medium, washed for a few minutes in vigorously stirred toluene (3 x 10 min in 30 mL), and dried under vacuum.

OCPUF@PDA@DMAP-NEt₃ was characterized by SEM (**Fig. 18**), ²⁹Si CP-MAS NMR (**Fig. 17**) and ICP-AES (mean Si content of 9.0 g/kg).

Acylation of alcohols

Acylation of benzyl alcohol catalyzed by DMAP or DMAP-TES under homogeneous conditions

Benzyl alcohol (6.3 mmol), acetic anhydride (8.7 mmol) and DMAP or DMAP-TES (0.6 mol%) were stirred in *n*-hexane or *n*-hexane/acetone (1:1) (25 mL) at 30 °C. After 3 h, ¹H NMR conversions were determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl₃ and filtering it in an NMR tube (**see table 2**).

Acylation of alcohols catalyzed by OCPUF@PDA@DMAP under heterogeneous conditions

OCPUF@PDA@DMAP was washed in vigorously stirred *n*-hexane/acetone (1:1) (3 x 10 min in 30 mL) and dried under vacuum prior to the reaction.

An alcohol (6.3 mmol), acetic anhydride (8.7 mmol) and a cubic sample of OCPUF@PDA@DMAP whose mass was adjusted to have 0.6 mol% of immobilized DMAP-TES based on the Si content (*i.e.* 239 mg of OCPUF@PDA@DMAP for 4.44 g Si/kg) were stirred (600 rpm) in *n*-hexane/acetone (1:1) (25 mL) at 30 °C for 3-24 h. ¹H NMR conversions were determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl₃ and filtering the solution in an NMR tube (**see table 2 and 3**).

Acylation of retinol

OCPUF@PDA@DMAP was washed in vigorously stirred *n*-hexane/acetone (1:1) (3 x 10 min in 30 mL) and dried under vacuum prior to the reaction.

Retinol (6.3 mmol, 1.8 g), acetic anhydride (8.7 mmol, 0.83 mL) and a cubic sample of OCPUF@PDA@DMAP whose mass was adjusted to have 1.5 mol% of immobilized DMAP-TES based on the Si content (*i.e.* 398 mg of OCPUF@PDA@DMAP for 7.8 g Si/kg) were stirred (1200 rpm) in *n*-hexane (25 mL) at 30 °C for 19 h. After washing the OCPUF@PDA@DMAP foam 3 times with 15 ml of *n*-hexane. ¹H NMR conversions were determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the

residue with CDCl_3 and filtering the solution in an NMR tube, a yield of 99 % was recovered (see table 9).

Reusability procedure

After each run, the piece of OCPUF@PDA@DMAP was removed from the reaction medium, washed for a few minutes in vigorously stirred *n*-hexane/acetone (1:1) (3 × 30 mL), dried under vacuum, possibly submitted to a compression test, and re-used (up to 10 times) as described in **Fig. 13A** and **Fig 14**.

Stop-and-go experiment

OCPUF@PDA@DMAP was washed in vigorously stirred *n*-hexane/acetone (1:1) (3 × 10 min in 30 mL) and dried under vacuum prior to the reaction. Benzyl alcohol (6.3 mmol), acetic anhydride (8.7 mmol) and a cubic sample of OCPUF@PDA@DMAP whose mass was adjusted to have 0.6 mol% of immobilized DMAPTES based on the Si content were stirred (600 rpm) in *n*-hexane/acetone (1:1) (25 mL) at 30 °C. After 2 h, OCPUF@PDA@DMAP was removed from the reaction medium, which was let under stirring for 2 h in the absence of catalyst before OCPUF@PDA@DMAP was re-immersed in the solution. Aliquots were removed at $T = 1, 2, 3, 4,$ and 5 h, dried under high vacuum, extracted with CDCl_3 and filtered in an NMR tube to follow the conversion by ^1H NMR spectroscopy (**Fig. 12**).

Compression tests

Compressive stress/strain response tests

Compression tests were performed at room temperature on cubic samples of OCPUF, OCPUF@PDA, and OCPUF@PDA@DMAP (as-synthesized, and after run 1 and 5; see **Fig 9 and 13B**), by compressing it at 22 ± 2 °C between two cylindrical platens at a rate of 1% deformation/min to a strain of ca. 30% (**Fig. 7**), and recording the stress/strain response (see **Fig. 13B**).

Fatigue test

A fatigue test was performed at 22 ± 2 °C on a cubic sample of OCPUF@PDA@DMAP that had been used for 5 runs of 24 h by compressing it 5000 times between two cylindrical platens to a strain of ca. 30% through sinusoidal cycles of 1 Hz (**Fig. 7**). The stress/strain response was then recorded according to the procedure detailed in **Fig 13B**.

V) Références

- (1) Höfle, G.; Steglich, W.; Vorbrüggen, H. 4-Dialkylaminopyridines as Highly Active Acylation Catalysts. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17* (8), 569–583. <https://doi.org/10.1002/anie.197805691>.
- (2) Verley, A.; Bölsing, F. Ueber Quantitative Esterbildung Und Bestimmung von Alkoholen Resp. Phenolen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1901**, *34* (3), 3354–3358. <https://doi.org/10.1002/cber.19010340318>.
- (3) Fischer, E.; Bergmann, M. Synthese Des Mandelnitril-Glucosids, Sambunigrins Und Ähnlicher Stoffe. In *Untersuchungen Über Kohlenhydrate und Fermente II (1908 – 1919)*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1917, 50, 1047. https://doi.org/10.1007/978-3-642-99497-5_7.
- (4) Einhorn, A.; Hollandt, F.; Ueber Die Acylierung Der Alkohole Und Phenole in Pyridinlösung. *Justus Liebig's Ann. der Chem.* **1898**, *301* (1), 95–115. <https://doi.org/10.1002/jlac.18983010111>.
- (5) Steglich, W.; Höfle, G. N,N-Dimethyl-4-Pyridinamine, a Very Effective Acylation Catalyst. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1969**, *8* (12), 981–981. <https://doi.org/10.1002/anie.196909811>.
- (6) Wilson, S. R.; Augel, C. E. The Carroll Rearrangement: 5-Dodecen-2-One. *Org. Synth.* **1990**, *68*, 210. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.068.0210>.
- (7) Bindra, J. S.; Grodski, A. A Convenient Synthesis of (+)-Glaziovine and (+)-N-Methyloreoline. *J. Org. Chem.* **1977**, *42* (5), 910–911. <https://doi.org/10.1021/jo00425a035>.
- (8) Grieco, P. A.; Tuthill, P. A.; Sham, H. L. Rearrangements of Allylic Acetates Catalyzed by Palladium(II): An Enantiospecific Synthesis of a Key Intermediate for the Preparation of 12-Hydroxyprostaglandins. *J. Org. Chem.* **1981**, *46* (24), 5005–5007. <https://doi.org/10.1021/jo00337a039>.
- (9) Trost, B. M.; Chan, D. M. T. Regiochemistry of the Cycloaddition of a Substituted Trimethylenemethanepalladium Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (19), 5972–5974. <https://doi.org/10.1021/ja00409a083>.
- (10) Egg, H.; Hauzinger, J.; Kraus, K.; Spanyol, E. Synthesis of 1,1-Diacetyl-2-Arylhydrazines. *Synth. Commun.* **1992**, *22* (8), 1199–1203. <https://doi.org/10.1080/00397919208021106>.
- (11) Höfle, G.; Steglich, W. 4-Dialkylaminopyridines as Acylation Catalysts; III. Acylation of Sterically Hindered Alcohols. *Synthesis.* **1972**, *1972* (11), 619–621. <https://doi.org/10.1055/s-1972-21955>.
- (12) Banwell, M. G.; Bissett, B. D.; Busato, S.; Cowden, C. J.; Hockless, D. C. R.; Holman, J. W.; Read, R. W.; Wu, Angela, W. Trifluoromethanesulfonic Anhydride–4-(N,N-Dimethylamino)Pyridine as a Reagent Combination for Effecting Bischler–Napieralski Cyclisation under Mild Conditions: Application to Total Syntheses of the Amaryllidaceae Alkaloids N-Methylcrinasiadine, Anhydrolycorinone. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, No. 24, 2551–2553. <https://doi.org/10.1039/C39950002551>.
- (13) Daniewski, A. R.; Wovkulich, P. M.; Uskokovic, M. R. Remote Diastereoselection in the Asymmetric Synthesis of Pravastatin. *J. Org. Chem.* **1992**, *57* (26), 7133–7139. <https://doi.org/10.1021/jo00052a029>.
- (14) Zwanenburg, D. J.; Reynen, W. A. P. An Improved Synthesis of Salicylaldehydes. No

- Influence of Steric Hindrance. *Synthesis* **1976**, 1976 (09), 624–625. <https://doi.org/10.1055/s-1976-24147>.
- (15) Hassner, A.; Krepski, L. R.; Alexanian, V. Aminopyridines as Acylation Catalysts for Tertiary Alcohols. *Tetrahedron* **1978**, 34 (14), 2069–2076. [https://doi.org/10.1016/0040-4020\(78\)89005-X](https://doi.org/10.1016/0040-4020(78)89005-X).
- (16) Chaudhary, S. K.; Hernandez, O. A Simplified Procedure for the Preparation of Triphenylmethylethers. *Tetrahedron Lett.* **1979**, 20 (2), 95–98. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(01\)85892-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(01)85892-5).
- (17) Wilson, S. R.; Price, M. F. A Silicon-Mediated Homo-Claisen Rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104 (4), 1124–1126. <https://doi.org/10.1021/ja00368a049>.
- (18) Kyoji F.; Qing-Zhi G.; Hisashi, Y. Chiral (Acyloxy)Borane Complex-Catalyzed Asymmetric Diels-Alder Reaction. *Org. Synth.* **1995**, 72 (September), 86. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.072.0086>.
- (19) Yamashita, J. M. T. and Ayako, Y. Synthesis of 2-Substituted Naphthalenediol Derivatives Using Chromium Carbene Complexes. *Org. Synth.* **1993**, 71, 72. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.071.0072>.
- (20) Bosch, I.; Romea, P.; Urpí, F.; Vilarrasa, J. Alternative Procedures for the Macrolactamisation of ω -Azido Acids. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34 (29), 4671–4674. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)60653-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)60653-6).
- (21) Leo A. Paquette, Martyn J. Earle, and G. F. S. (4r)-(+)-Tert-Butyldimethylsiloxy-2-Cyclopenten-1-One. *Org. Synth.* **1996**, 73, 36. <https://doi.org/10.15227/orgsyn.073.0036>.
- (22) Rezgui, F.; El Gaid, M. M. DMAP-Catalyzed Hydroxymethylation of 2-Cyclohexenones in Aqueous Medium through Baylis-Hillman Reaction. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39 (33), 5965–5966. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)01206-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)01206-4).
- (23) Rubinsztajn, S.; Zeldin, M.; Fife, W. K. Synthesis, Characterization, and Solubility Behavior of Polysiloxanes with 4-(Dialkylamino)Pyridine Functions. *Macromolecules* **1991**, 24 (10), 2682–2688. <https://doi.org/10.1021/ma00010a006>.
- (24) Chen, H.-T.; Huh, S.; Wiench, J. W.; Pruski, M.; Lin, V. S.-Y. Dialkylaminopyridine-Functionalized Mesoporous Silica Nanosphere as an Efficient and Highly Stable Heterogeneous Nucleophilic Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (38), 13305–13311. <https://doi.org/10.1021/ja0524898>.
- (25) Bergbreiter, D. E.; Tian, J.; Hongfa, C. Using Soluble Polymer Supports To Facilitate Homogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2009**, 109 (2), 530–582. <https://doi.org/10.1021/cr8004235>.
- (26) Price, K. E.; Mason, B. P.; Bogdan, A. R.; Broadwater, S. J.; Steinbacher, J. L. and; McQuade, D. T. Microencapsulated Linear Polymers: “Soluble” Heterogeneous Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (32), 10376–10377. <https://doi.org/10.1021/ja063688+>.
- (27) Ó Dálaigh, C.; Corr, S. A.; Gun'ko, Y.; Connon, S. J. A Magnetic-Nanoparticle-Supported 4-N,N-Dialkylaminopyridine Catalyst: Excellent Reactivity Combined with Facile Catalyst Recovery and Recyclability. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (23), 4329–4332. <https://doi.org/10.1002/anie.200605216>.
- (28) Lu, J.; Toy, P. Rasta Resin-DMAP and Its Use as a Recyclable Catalyst for the Addition of Carbon Dioxide to Epoxides. *Synlett* **2011**, 2011 (05), 659–662. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1259690>.

- (29) Lu, N.; Chang, W.-H.; Tu, W.-H.; Li, C.-K. A Salt Made of 4-N,N-Dimethylaminopyridine (DMAP) and Saccharin as an Efficient Recyclable Acylation Catalyst: A New Bridge between Heterogeneous and Homogeneous Catalysis. *Chem. Commun.* **2011**, 47 (25), 7227. <https://doi.org/10.1039/c1cc11556a>.
- (30) Pardieu, E.; Chau, N. T. T.; Dintzer, T.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foams as an Inexpensive, Flexible yet Robust Catalyst Support: A Proof of Concept. *Chem. Commun.* **2016**, 52 (25), 4691–4693. <https://doi.org/10.1039/C6CC00847J>.
- (31) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Mao, X.; Ponzio, F.; Agusti, G.; Vigier-Carrière, C.; Ball, V.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Borohydride-functionalized Polydopamine-coated Open Cell Polyurethane Foam as a Reusable Soft Structured Material for Reduction Reactions: Application to the Removal of a Dye. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2019**, 38 (2), 329–335. <https://doi.org/10.1002/ep.12944>.
- (32) Edouard, D.; Ritleng, V.; Jierry, L. and Chau Dalencon, N, T. T. WO 2016/012689 A2, **2016**.
- (33) Lefebvre, L.; Kelber, J.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Edouard, D. Polydopamine-Coated Open Cell Polyurethane Foam as an Efficient and Easy-to-Regenerate Soft Structured Catalytic Support (S 2 CS) for the Reduction of Dye. *J. Environ. Chem. Eng.* **2017**, 5 (1), 79–85. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.025>.
- (34) Edouard, D; Lefebvre, L.; Jierry, L.; Ritleng, V.; Kelber, J. WO 2018020146 A1, 2018.
- (35) Zangmeister, R. A.; Morris, T. A.; Tarlov, M. J. Characterization of Polydopamine Thin Films Deposited at Short Times by Autoxidation of Dopamine. *Langmuir* **2013**, 29 (27), 8619–8628. <https://doi.org/10.1021/la400587j>.
- (36) Brunelli, N. A.; Long, W.; Venkatasubbaiah, K.; Jones, C. W. Catalytic Regioselective Epoxide Ring Opening with Phenol Using Homogeneous and Supported Analogues of Dimethylaminopyridine. *Top. Catal.* **2012**, 55 (7–10), 432–438. <https://doi.org/10.1007/s11244-012-9822-2>.
- (37) Lee, H.; Rho, J.; Messersmith, P. B. Facile Conjugation of Biomolecules onto Surfaces via Mussel Adhesive Protein Inspired Coatings. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (4), 431–434. <https://doi.org/10.1002/adma.200801222>.
- (38) Ham, H. O.; Liu, Z.; Lau, K. H. A.; Lee, H.; Messersmith, P. B. Facile DNA Immobilization on Surfaces through a Catecholamine Polymer. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50 (3), 732–736. <https://doi.org/10.1002/anie.201005001>.
- (39) Bernsmann, F.; Frisch, B.; Ringwald, C.; Ball, V. Protein Adsorption on Dopamine–Melanin Films: Role of Electrostatic Interactions Inferred from ζ -Potential Measurements versus Chemisorption. *J. Colloid Interface Sci.* **2010**, 344 (1), 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.12.052>.
- (40) Ponzio, F.; Le Houerou, V.; Zafeiratos, S.; Gauthier, C.; Garnier, T.; Jierry, L.; Ball, V. Robust Alginate-Catechol@Polydopamine Free-Standing Membranes Obtained from the Water/Air Interface. *Langmuir* **2017**, 33 (9), 2420–2426. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04435>.
- (41) Warren, W. E.; Kraynik, A. M. Linear Elastic Behavior of a Low-Density Kelvin Foam With Open Cells. *J. Appl. Mech.* **1997**, 64 (4), 787–794. <https://doi.org/10.1115/1.2788983>.
- (42) Hu, Z.; Korus, R.; Stormo, K. Characterization of Immobilized Enzymes in Polyurethane Foams in a Dynamic Bed Reactor. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **1993**, 39

- (3), 289–295. <https://doi.org/10.1007/BF00192080>.
- (43) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chem. Commun.* **2019**, 55 (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.
- (44) Tan, X.-C.; Liu, Q.-K.; Zhu, D.-Q.; Yuan, P.-Q.; Cheng, Z.-M.; Yuan, W.-K. Pyrolysis of Heavy Oil in the Presence of Supercritical Water: The Reaction Kinetics in Different Phases. *AIChE J.* **2015**, 61 (3), 857–866. <https://doi.org/10.1002/aic.14677>.
- (45) Richardson, J. .; Peng, Y.; Remue, D. Properties of Ceramic Foam Catalyst Supports: Pressure Drop. *Appl. Catal. A* **2000**, 204 (1), 19–32. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00508-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00508-1).
- (46) Giani, L.; Groppi, G.; Tronconi, E. Heat Transfer Characterization of Metallic Foams. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44 (24), 9078–9085. <https://doi.org/10.1021/ie050598p>.
- (47) Josset, S.; Hajiesmaili, S.; Begin, D.; Edouard, D.; Pham-Huu, C.; Lett, M.-C.; Keller, N.; Keller, V. UV-A Photocatalytic Treatment of Legionella Pneumophila Bacteria Contaminated Airflows through Three-Dimensional Solid Foam Structured Photocatalytic Reactors. *J. Hazard. Mater.* **2010**, 175 (1–3), 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.013>.
- (48) Ou, X.; Pilitsis, F.; Jiao, Y.; Zhang, Y.; Xu, S.; Jennings, M.; Yang, Y.; Taylor, S. F. R.; Garforth, A.; Zhang, H.; et al. Hierarchical Fe-ZSM-5/SiC Foam Catalyst as the Foam Bed Catalytic Reactor (FBCR) for Catalytic Wet Peroxide Oxidation (CWPO). *Chem. Eng. J.* **2019**, 362, 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.019>.
- (49) Lacroix, M.; Nguyen, P.; Schweich, D.; Pham Huu, C.; Savin-Poncet, S.; Edouard, D. Pressure Drop Measurements and Modeling on SiC Foams. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62 (12), 3259–3267. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.03.027>.

Chapitre III

Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structuré souple pour la réduction des fonctions carbonyles

Chapitre III

Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine comme support catalytique structuré souple pour la réduction des fonctions carbonyles

Table des matières

I) Introduction générale.....	89
Partie A : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine fonctionnalisées par des complexes [NiCpX(NHC)]. Un support catalytique structuré souple pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde	90
II) Introduction	90
III) Résultats et discussions	93
III-1) Synthèse de sels d'imidazolium 2 et 3	93
III-2) Synthèse des complexes 4 et 5	95
III-3) Immobilisation des complexes 4 et 5 sur OCPUF@PDA et caractérisation des matériaux résultants	96
III-4) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation du benzaldéhyde	99
IV) Conclusion.....	102
Partie B : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine fonctionnalisées par un complexe de ruthénium : support catalytique structuré souple pour l'hydrogénation des aldéhydes.	103
I) Introduction	103
II) Résultats et discussions.....	108
II-1) Synthèse de <i>trans</i> -[RuCl ₂ (PPh ₃) ₂ {NH ₂ (CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₃ Si(OMe) ₃ }] (6).....	108
II-2) Immobilisation du complexe 6 sur OCPUF@PDA et caractérisation de la mousse résultante	108
II-3) Etude préliminaire de l'hydrogénation du benzaldéhyde catalysée par OCPUF@PDA@Ru- 6	110
II-4) Etude préliminaire de l'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde catalysée par 6 et OCPUF@PDA@Ru- 6	111

III) Conclusion	112
IV) Conclusion générale	112
V) Partie expérimentale	113
V-1) Matériels et méthodes.....	113
V-2) Modes opératoires	114
VI) References	118

I) Introduction générale

La réduction du complexe RHQ, composé de deux molécules du rétinol (95 % all-*trans*) et d'une molécule d'hydroquinone en rétinol par une solution sodique de borohydrure de sodium (NaBH_4) est une autre étape clé du procédé de production de la vitamine A d'Adisseo (**Schéma 1**).¹⁻⁷

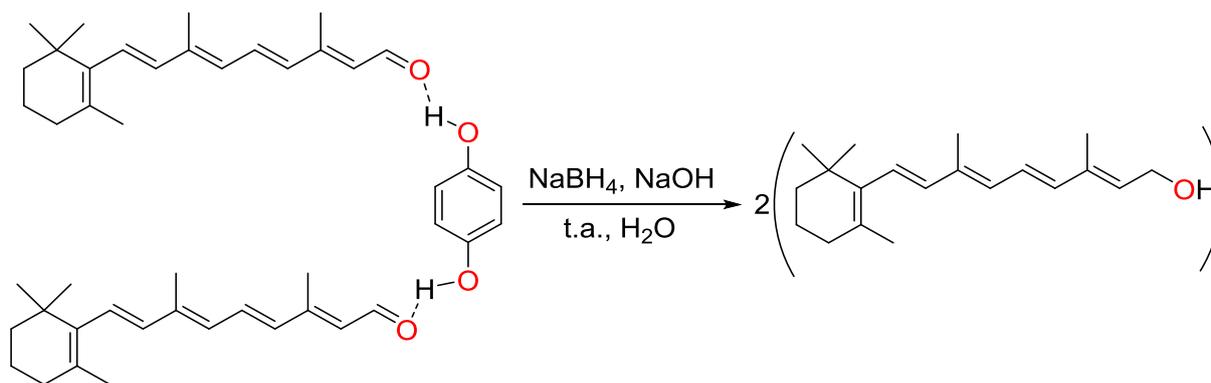


Schéma 1. Procédé actuel d'Adisseo pour la réduction du RHQ en rétinol.

Un excès molaire de 30 % en NaBH_4 et 3 h de la réaction sont nécessaires pour assurer une conversion complète du rétinol et assurer un rendement en rétinol de 98 %. Le taux de 95 % de rétinol all-*trans* (toutes les doubles liaisons de la chaîne carbonée restent en stéréochimie *trans*) est conservé. L'inconvénient majeur de cette procédure provient du fait que le RHQ est faiblement soluble en milieu aqueux, ce qui explique en grande partie la nécessité du fort excès molaire en NaBH_4 . Ceci a un impact financier et environnemental non négligeable sur le prix de revient du rétinol qu'Adisseo souhaiterait voir diminuer. Parmi les méthodes de réduction d'aldéhydes en alcools pouvant être potentiellement intéressantes pour réduire le coût de production du rétinol et les déchets, l'immobilisation sur nos mousses OCPUF@PDA d'un catalyseur moléculaire sélectif d'hydrosilylation ou d'hydrogénation de fonctions carbonyles est une piste intéressante car elle permettrait de combiner les avantages de la catalyse homogène (forte sélectivité et réactivité) avec ceux de la catalyse hétérogène (séparation aisée des produits de réaction et réutilisation possible du catalyseur).

Dans la **partie A** de ce chapitre, nous traitons deux exemples d'immobilisation d'un catalyseur d'hydrosilylation qui ont servi à établir une preuve de concept avec un complexe organométallique, et dans la **partie B**, un exemple d'immobilisation d'un catalyseur d'hydrogénation.

Partie A : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine fonctionnalisées par des complexes [NiCpX(NHC)]. Un support catalytique structuré souple pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde

II) Introduction

L'hydrosilylation fournit une séquence de réduction/protection des aldéhydes en une seule étape, et une simple étape ultérieure de déprotection permet d'obtenir les alcools correspondants (**Schéma 2**). Cette méthode fait intervenir des hydrosilanes souvent faciles à utiliser, peu toxiques et peu sensibles à l'air. En outre, elle présente d'autres avantages, notamment: (i) l'utilisation fréquente de conditions douces de température et de pression (par opposition aux réactions d'hydrogénation qui nécessitent souvent des conditions dures avec le risque que cela induit), et (ii) le fait que les déchets silylés issus de la réaction sont potentiellement réutilisables dans l'industrie pour les peintures et le traitement de surface.⁸⁻¹⁵

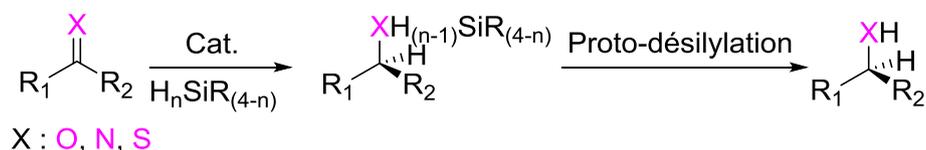


Schéma 2. Réaction d'hydrosilylation catalytique et de proto-désilylation.

Cependant, l'inconvénient majeur de l'hydrosilylation est l'emploi fréquent de métaux nobles comme catalyseurs, tels que le rhodium dont les ressources naturelles en déclin font augmenter considérablement le prix.¹⁶ Ceci incite au développement d'alternatives économiquement et écologiquement plus viables à long terme. A cet égard, une attention particulière a été portée à l'utilisation de métaux, plus abondants et moins onéreux, tels que le fer¹⁷⁻²⁰, le zinc²¹⁻²⁴, le titane²⁵⁻²⁷, le cuivre.²⁸⁻³⁰ et le nickel.³¹⁻³⁵ Par ailleurs, la coordination de ligands aux métaux de transition permet d'ajuster les propriétés stériques et électroniques de ces derniers afin d'aboutir à des réactivités et efficacités intéressantes en catalyse. Dans cette optique, la famille des ligands carbènes N-hétérocycliques (NHC) s'est imposée comme une classe privilégiée de ligands en chimie organométallique et en catalyse depuis une vingtaine d'années.³⁶ Comparés au trialkylphosphines, les ligands NHC sont de meilleurs σ -donneurs et de moins bons π -accepteurs formant des liaisons métal–ligand plus fortes, et engendrant ainsi souvent des systèmes catalytiques à la fois plus stables et plus actifs grâce à une rétro-donation plus faible et un centre métallique plus riche en électrons.³⁶⁻³⁸ Comme cela a été observé avec la plupart des métaux de transition, l'emploi de NHCs a permis la diversification des structures, et dans de nombreux cas, l'amélioration des performances des catalyseurs à base de nickel. Les systèmes catalytiques Ni-NHC ont ainsi été étudiés dans des réactions aussi variées que le couplage croisé de Suzuki-Miyaura,³⁹ l' α -

arylation des cétones,⁴⁰ la déhalogénéation d'arènes,⁴¹ l'amination d'halogénures d'aryle,⁴¹ la polymérisation de styrènes^{42,43} ou encore la réduction de liaisons multiples carbone-hétéroatome.^{44,45}

Dans ce contexte, notre équipe a récemment montré que des complexes demi-sandwich du type $[\text{NiCp}^+\text{Cl}(\text{NHC})]$ avec $\text{Cp}^+ = \text{Cp}$ ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$) ou Cp^* ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) sont des catalyseurs efficaces pour l'hydrosilylation des aldéhydes et des cétones (**Figure 1**).⁴⁶

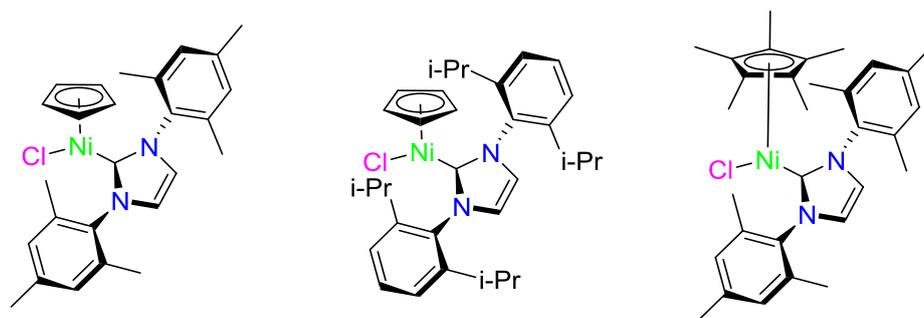


Figure 1. Pré-catalyseurs de type $[\text{NiCp}^+\text{Cl}(\text{NHC})]$ pour l'hydrosilylation des aldéhydes et des cétones.

En particulier, le complexe $[\text{NiCpCl}(\text{IMes})]$ (IMes = 1,3-dimésitylimidazol-2-ylidène) a permis de catalyser l'hydrosilylation d'un large panel d'aldéhydes et de cétones en présence d'une quantité catalytique de NaHBET_3 à température ambiante (**Schéma 3**).⁴⁶

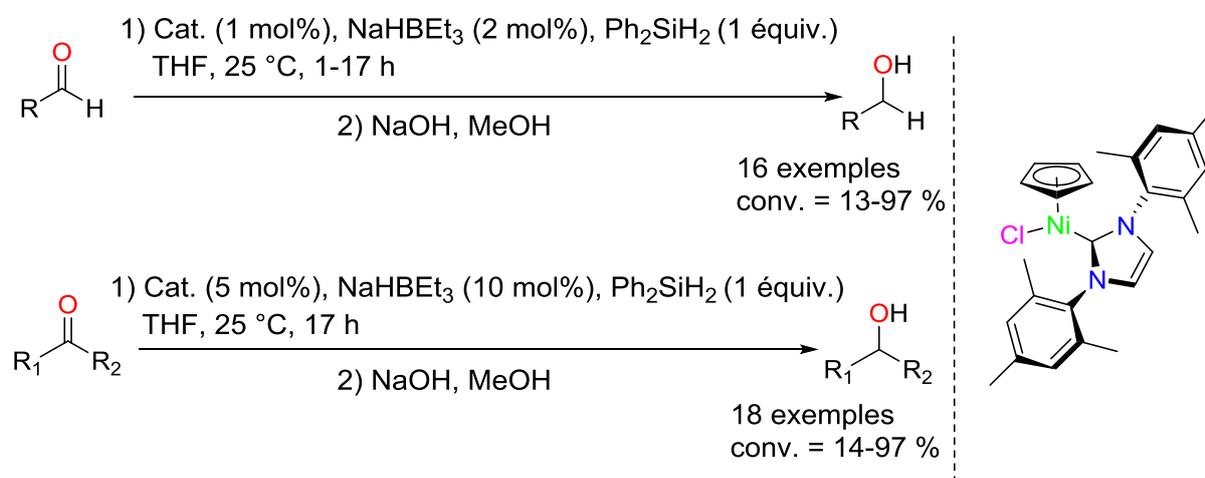


Schéma 3. Hydrosilylation des aldéhydes et des cétones catalysée par $[\text{NiCpCl}(\text{IMes})]$.

Cependant, l'utilisation des catalyseurs homogènes souffre de nombreuses limitations à l'échelle industrielle malgré leur excellente activité et leur sélectivité élevée,^{47,48} principalement, en raison de la difficulté à séparer le catalyseur soluble du produit, ce qui peut entraîner des problèmes économiques et environnementaux, en particulier dans le cas de métaux toxiques et onéreux. L'utilisation de catalyseurs hétérogènes a un fort intérêt du fait, notamment, de la possibilité de séparer aisément le catalyseur des produits de réaction,

et de celle de recycler l'espèce active.⁴⁹ Ainsi, immobiliser un catalyseur moléculaire soluble sur un support solide devrait en principe permettre de combiner les avantages de la catalyse hétérogène conventionnelle avec la polyvalence de la catalyse homogène. Dans cette perspective, les catalyseurs métal-NHC sont de parfaits candidats pour la catalyse hétérogène en raison de leurs propriétés catalytiques uniques et de leur stabilité. Ainsi, la liaison forte des ligands NHC au centre métallique et leur dissociation défavorable tout au long des nombreux cycles catalytiques³⁶⁻³⁸ devrait permettre augmenter leur durée de vie ainsi que leur taux de recyclabilité. Dans ce contexte, de nombreuses équipes de recherche ont démontré la possibilité de greffer des complexes M-NHC sur des polymères solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel, sur des matériaux monolithiques ou encore sur des silices.⁵⁰⁻⁵³ Différentes stratégies de greffage ont ainsi été développées afin d'ancrer des M-NHC (M = Ru ou Pd) sur ces différents supports comme représenté **Figure 2**.⁵⁰

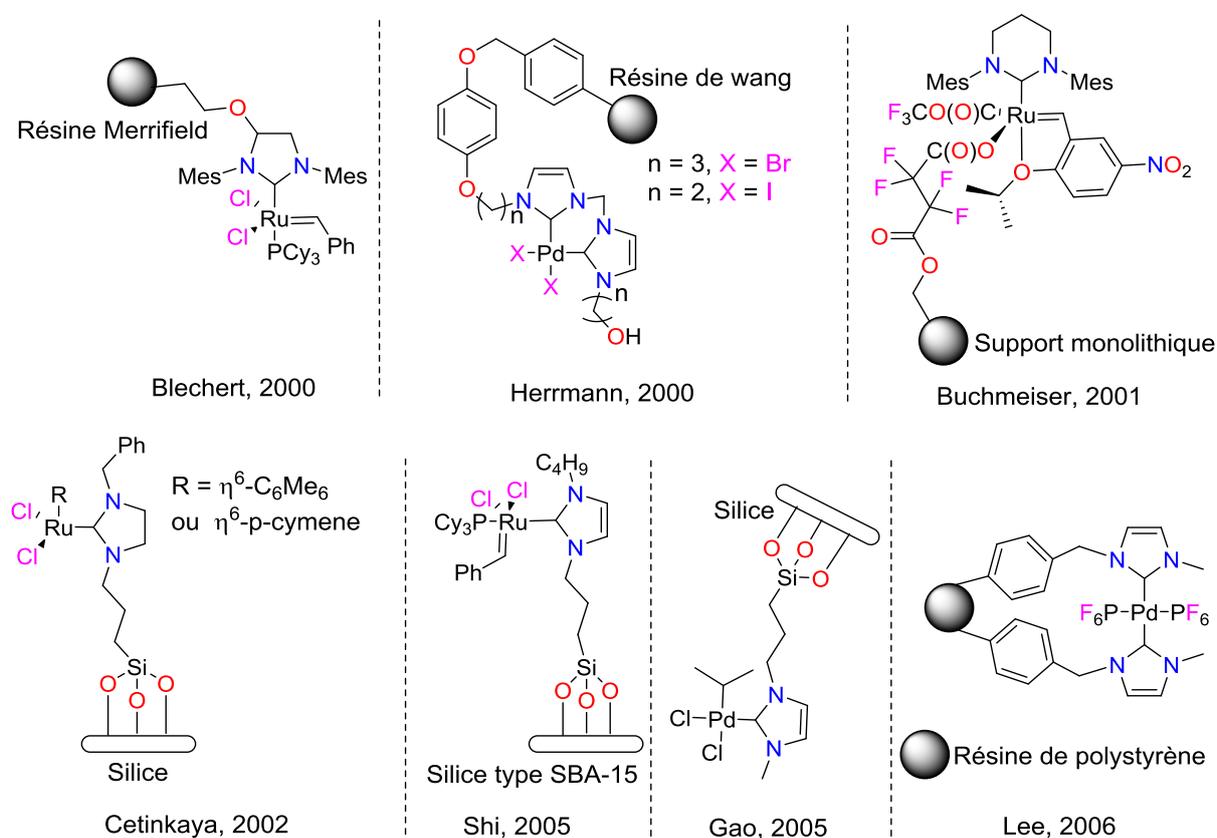


Figure 2. Stratégies de greffage de complexes M-NHC (M = Ru ou Pd) sur différents supports.

De façon intéressante pour nos travaux, notre laboratoire a récemment montré la possibilité de greffer de manière covalente le complexe demi-sandwich [NiCpCl(Mes-NHC-(CH₂)₃-TES)] sur alumine. L'ancrage covalent a été effectué par une réaction de condensation entre le groupement triéthoxysilane porté par le ligand NHC et les groupes hydroxyles de surface de l'alumine dans du toluène à reflux pendant 4 h (**Schéma 4**).⁵³

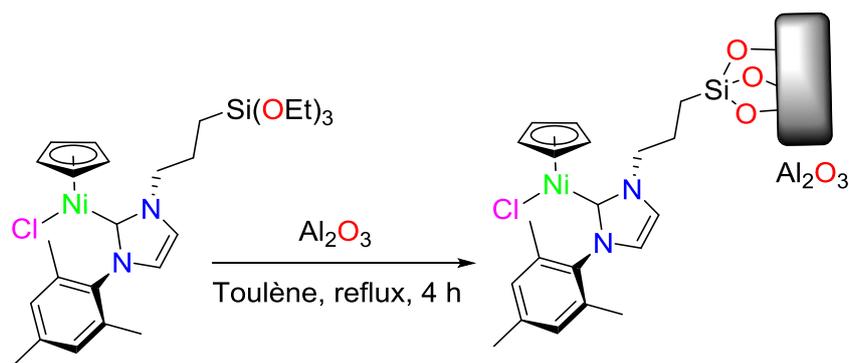


Schéma 4. Immobilisation du [NiCpCl(Mes-NHC-(CH₂)₃-TES)] sur l'alumine.

L'activité catalytique de [NiCpCl(Mes-NHC-(CH₂)₃-TES)] a été évaluée pour la réaction de couplage de Suzuki de la 4-bromoacétophénone avec 1,3 équivalents d'acide phénylboronique en présence d'une charge catalytique de 3 mol% et de 1,6 équivalents de K₃PO₄ dans du toluène à 110 °C. De façon satisfaisante, même s'il est moins actif que son homologue non greffé, le complexe greffé a fourni le composé de couplage désiré, le 4-acétylbiphényle, avec un rendement de 43 % après 1 h de réaction.⁵³

Par analogie avec ces résultats et ceux obtenus en hydrosilylation avec les complexes demi-sandwich de Ni(II), nous avons décidé de greffer des complexes demi-sandwich du type [NiCpX(1-mésityl-3-{C_nH_m-Si(OR)₃}-imidazol-2-ylidène)] (X = Cl ou I) sur des mousses en polyuréthane revêtues de polydopamine pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Au-delà l'objectif final de réduction du rétinol en rétinol, cette démarche avait pour objectif d'établir la polyvalence de notre approche pour l'immobilisation de catalyseurs moléculaires sur notre support structuré souple à base de mousses à cellules ouverte de polyuréthane, que ce soit des organo-catalyseurs ou des catalyseurs organométalliques.

III) Résultats et discussions

III-1) Synthèse de sels d'imidazolium 2 et 3

Les sels d'imidazolium font partie des précurseurs parmi les plus courants pour accéder aux carbènes N-hétérocycliques et peuvent être synthétisés selon de nombreuses procédures de la littérature.^{54,55} Dans notre cas, la voie de synthèse la plus évidente consiste à coupler la 1-mésityl-1H-imidazole (**1**) avec des halogénures d'aryle ou d'alkyle comportant des groupes alcoxysilanes pour obtenir les sels d'imidazolium désirés qui seront ensuite métallés par réaction avec le nickelocène (*vide infra*). Les groupes alcoxysilanes pourront ensuite subir une réaction de condensation avec les unités catéchols de la PDA pour donner les espèces supportées désirées. Le choix de préparer des sels d'imidazolium de type

halogénure de 1-mésityl-3-{C_nH_m-Si(OR)₃}imidazolium est motivé par l'objectif de modifier le moins possible les propriétés stériques et électroniques du NHC utilisé en conditions homogènes (c'est-à-dire IMes), afin d'obtenir les résultats les plus proches possibles de ceux observés dans ces conditions. Dans cette optique, deux types d'espaceur ont été envisagés : un de type benzylique et de type alkylique.

Synthèse du chlorure de 1-mésityl-3-[4-(triméthoxysilyl)benzyl]imidazolium (2)

Le sel d'imidazolium **2** a été obtenu par réaction directe de la 1-mésityl-1H-imidazole (**1**) avec du (4-chlorobenzyl)triméthoxysilane dans le toluène à reflux pendant 60 h (**Schéma 5**). Le produit **2** a été isolé sous la forme d'une poudre de couleur beige avec un rendement de 87 % et caractérisé par RMN ¹H, RMN ¹³C, spectrométrie de masse à haute résolution, et analyse élémentaire. Le proton en C2 est observé sous forme d'un singulet à 10.41 ppm, conformément à ce qui est attendu pour un sel d'imidazolium.

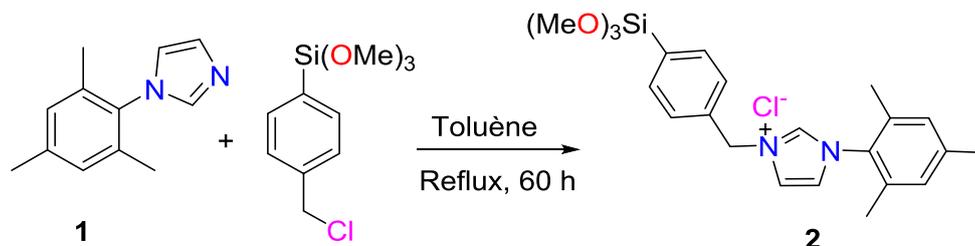


Schéma 5. Synthèse du sel imidazolium **2**.

Synthèse d'iodure du 1-[3-(triéthoxysilyl)propyl]-3-mésitylimidazolium (3)

Le sel d'imidazolium **3** a, quant à lui, été obtenu selon la procédure décrite par Chetcuti *et al* en 2009,⁵⁶ par réaction de **1** avec le 3-(chloropropyl)triéthoxysilane en présence d'iodure de potassium dans la DMF à reflux pendant 60 h (**Schéma 6**). Le sel **3** a été isolé sous forme d'une poudre de couleur beige avec un rendement de 84 %. Le produit a été caractérisé par RMN ¹H. Les signaux observés sont accord avec la littérature.

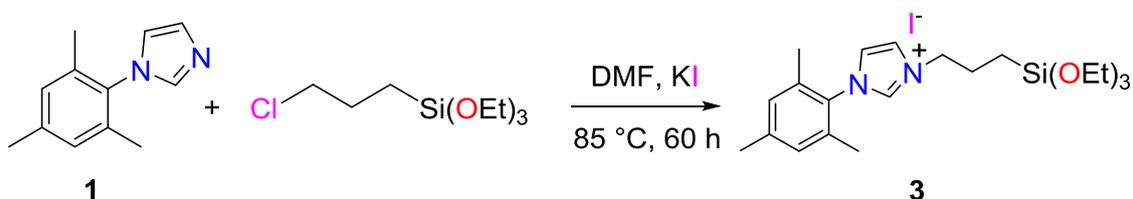


Schéma 6. Synthèse du sel d'imidazolium **3**.

III-2) Synthèse des complexes 4 et 5

Synthèse de $[\text{NiCpCl}(\text{Mes-NHC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Si(OMe)}_3)]$ (**4**)

Le complexe $[\text{NiCpCl}(\text{Mes-NHC-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-Si(OMe)}_3)]$ (**4**) a été obtenu par réaction directe du nickelocène avec le sel d'imidazolium **2** (**Schéma 7**), selon une méthode standard de synthèse établie pour d'autres complexes de type $[\text{NiCpCl}(\text{NHC})]$.⁵⁷ Lors de la réaction, un des Cp du nickelocène joue le rôle d'abstracteur d'hydrogène et arrache le proton acide du sel d'imidazolium formant ainsi le carbène correspondant. Une des forces motrices de la réaction est le passage d'un complexe de nickel à 20 électrons à un complexe à 18 électrons. Le complexe **4** a été obtenu sous la forme d'une poudre rouge avec un rendement de 97 %, et caractérisé par RMN ^1H , RMN ^{13}C et par ESI-HMRS.

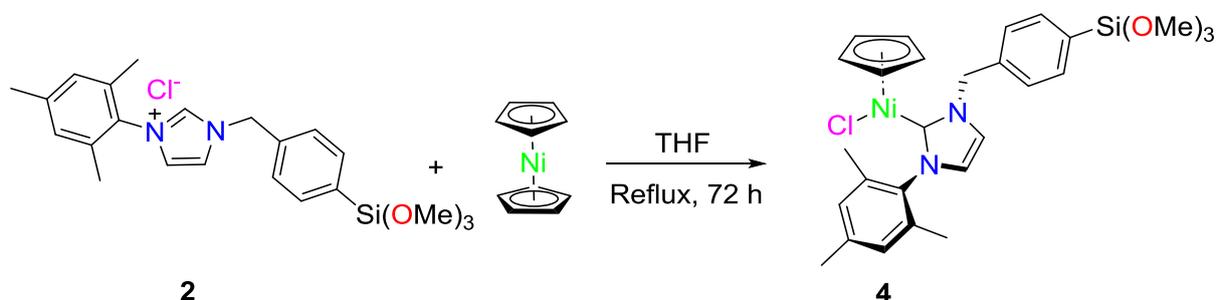


Schéma 7. Synthèse du complexe **4**.

De façon analogue à ce qui a été décrit pour les précédents complexes de type $[\text{NiCpX}(\text{NHC})]$,^{53,58} le carbone carbénique de **4** est observé à 164,9 ppm et les carbones du Cp sont observés à 91,8 ppm en RMN ^{13}C . De même, sur le spectre RMN ^1H , on observe bien la disparition du proton en C2 de **2**, et les protons du Cp résonnent sous la forme d'un singlet à 4,62 ppm, conformément à ce qui est attendu.

Synthèse de $[\text{NiCpI}(\text{Mes-NHC-(CH}_2)_3\text{-TES})]$ (**5**)

De façon analogue, le complexe $[\text{NiCpI}(\text{Mes-NHC-(CH}_2)_3\text{-TES})]$ (**5**) a été obtenu en faisant réagir le pro-ligand **3** avec du nickelocène dans du THF à reflux pendant 72 h (**Schéma 8**).^{53,59} Une poudre violette a été isolée avec un rendement de 55 %. Le produit a été caractérisé par RMN ^1H . Les signaux observés sont accord avec ceux décrits pour son analogue chloré $[\text{NiCpCl}(\text{Mes-NHC-(CH}_2)_3\text{-TES})]$.⁵³

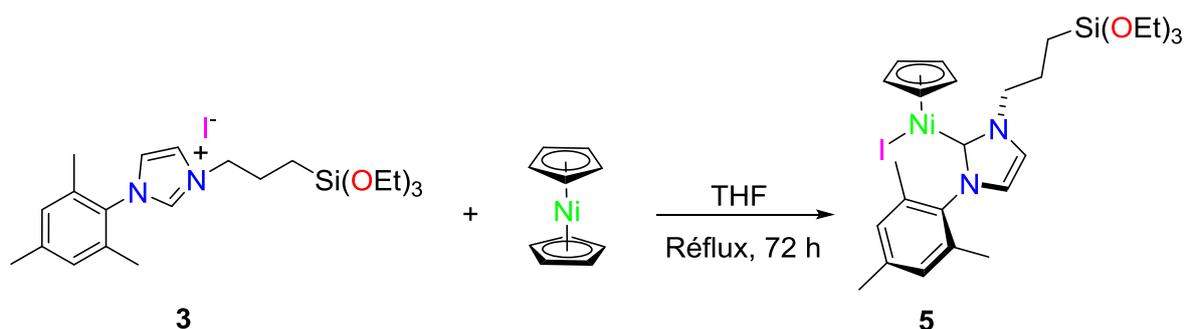


Schéma 8. Synthèse du complexe 5.

III-3) Immobilisation des complexes 4 et 5 sur OCPUF@PDA et caractérisation des matériaux résultants

Immobilisation de [NiCpCl(Mes-NHC-CH₂-C₆H₄-Si(OMe)₃] (4) sur OCPUF@PDA

La mousse OCPUF@PDA a été préparée selon la procédure développée au laboratoire,⁶⁰ et ensuite fonctionnalisée par le complexe 4 selon notre procédure établie pour l'ancrage du DMAP-TES au OCPUF@PDA,⁶⁰ soit dans du toluène à 70 °C pendant 24 h (cf. Chapitre II). Un changement de coloration du matériau vers le rouge-brun a été observé après l'immobilisation du complexe 4 sur OCPUF@PDA, indiquant un changement de revêtement d'OCPUF@PDA (**Figure 3**).

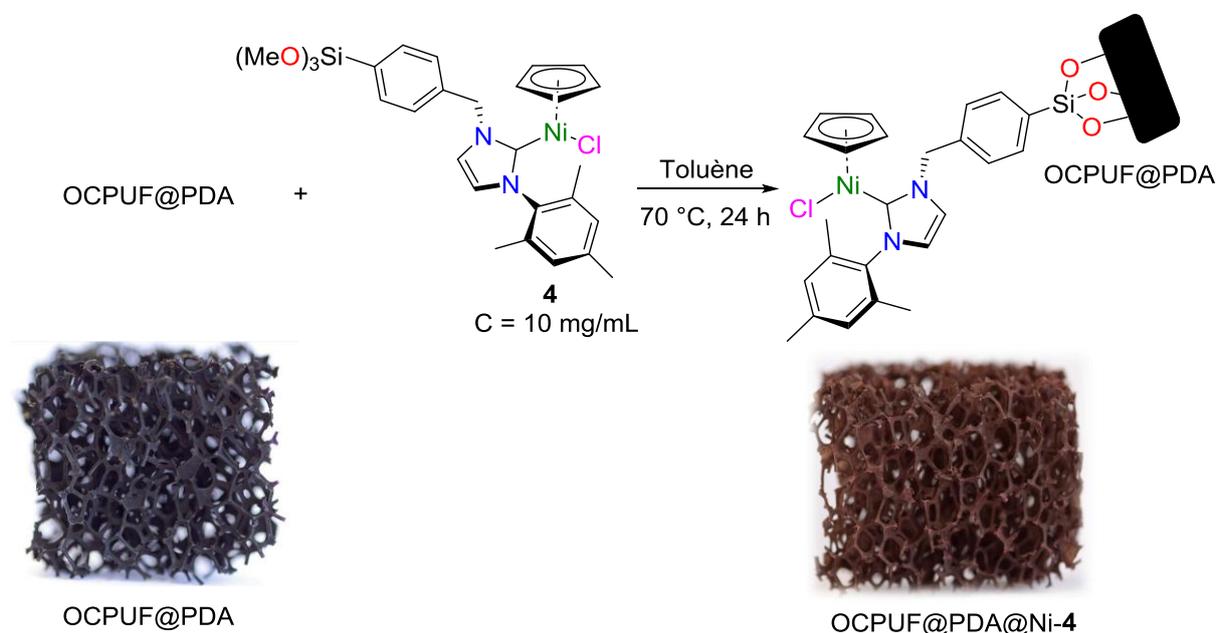


Figure 3. Greffage du complexe 4 sur une mousse d'OCPUF@PDA.

Le matériau OCPUF@PDA@Ni-4 a été caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Comme dans le cas d'OCPUF@PDA@DMAP (cf. Chapitre II), les images MEB à faible agrandissement révèlent une déformation des arêtes dont les bords sont devenus ondulés, ainsi qu'une surface rugueuse caractéristique des revêtements de PDA. Les images à fort agrandissement ne révèlent en revanche pas de nodules comme dans le cas d'OCPUF@PDA@DMAP, mais des très nombreux agrégats dispersés de manière aléatoire sur la surface du matériau structuré (**Figure 4**).

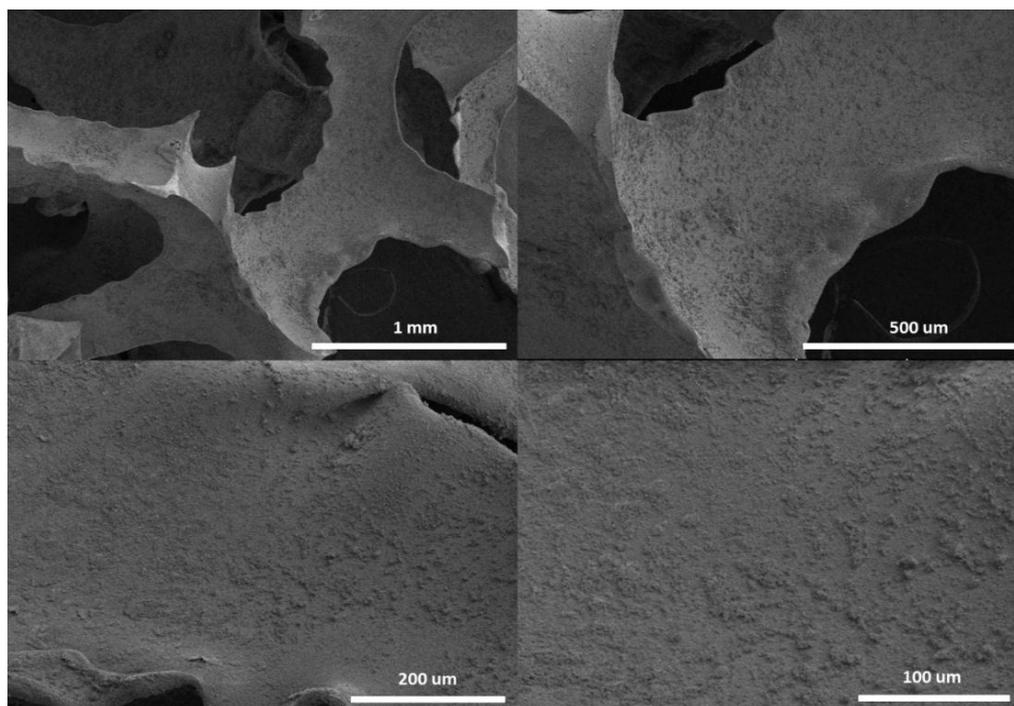


Figure 4. Images MEB d'OCPUF@PDA@Ni-4 avec différents agrandissements.

Nous avons aussi caractérisé les mousses OCPUF@PDA@Ni-4 par spectrométrie d'émission atomique à couplage inductif à plasma (ICP-AES). Les mesures ICP-AES sur plusieurs échantillons d'OCPUF@PDA@Ni-4 ont révélé une teneur moyenne en Ni de $4,24 \pm 0,49$ g/kg, soit de $72,2 \pm 8,3$ mmol/kg.

De plus, le matériau catalytique OCPUF@PDA@Ni-4 a été analysé par spectroscopie RMN CP-MAS ^{29}Si pour tenter de démontrer que le greffage covalent du complexe **4** au matériau OCPUF@PDA comme dans le cas de l'ancrage de DMAP-TES à OCPUF@PDA.⁶⁰ De façon surprenante, les signaux caractéristiques du Si résultants de la condensation des groupements triméthoxysilanes aux unités catéchols de la PDA n'ont pas pu être observé, malgré la présence effective de Si établie par ICP-AES. Une explication possible concernant l'absence de détection du Si par polarisation croisée (CP-MAS) serait qu'avec des groupements $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ réputés plus sensibles à l'hydrolyse que les groupements $-\text{Si}(\text{OEt})_3$

on aurait d'avantage de réticulation (cross-linking), ce qui éloignerait les atomes Si de la surface de la PDA et donc de protons, les rendant ainsi plus difficilement détectables.

Immobilisation du [NiCpl(Mes-NHC-(CH₂)₃-TES)] (5) sur OCPUF@PDA

De façon analogue, le complexe [NiCpl(Mes-NHC-(CH₂)₃-TES)] (5) a été greffé sur OCPUF@PDA via une réaction de condensation de groupements triéthoxysilanes portés par le ligand NHC avec les unités catéchols de la PDA dans du toluène à 70 °C pendant 24 h (Schéma 9).

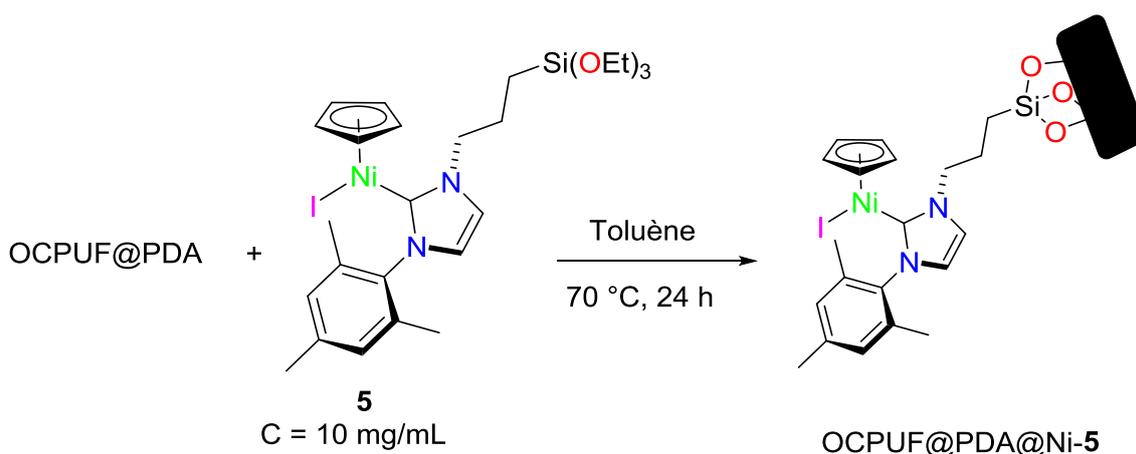


Schéma 9. Greffage du complexe 5 sur une mousse OCPUF@PDA.

Les mesures d'ICP-AES sur plusieurs échantillons d'OCPUF@PDA@Ni-5 ont révélé une teneur moyenne en Ni de 4,28 g \pm 0,36 g/kg, soit de 79,2 \pm 6,1 mmol/kg, ce qui est sensiblement similaire au taux de greffage observé pour d'OCPUF@PDA@Ni-4.

Le spectre RMN CP-MAS ²⁹Si d'OCPUF@PDA@Ni-5 montre la présence de Si contrairement à celui de d'OCPUF@PDA@Ni-4. Cependant, les signaux sont de faible intensité, et bien que l'on retrouve trois signaux à peu près aux mêmes déplacements chimiques que pour OCPUF@PDA@DMAP, à -55, -64 et -71 ppm (vs. -53, -59 et -67 ppm, cf. Chapitre 2), il est difficile d'affirmer qu'il s'agit de pics de même nature que pour les sous structures T¹, T² et T³ observées pour les ligands alcoxysilylés sur une matrice silice, ce d'autant plus qu'un quatrième signal est observé à -78 ppm. Quoi qu'il soit, étant donné la nécessaire proximité de ces atomes Si avec des protons (due à la polarisation croisée), une accroche covalente sur la surface de la PDA semble raisonnable (Figure 5).

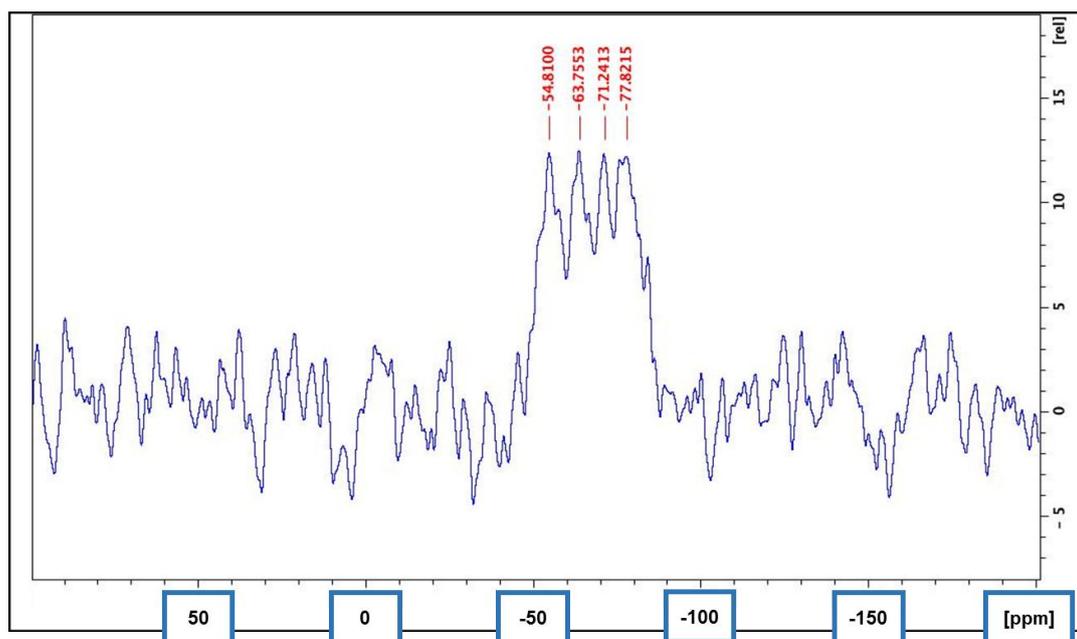


Figure 5. Spectre RMN CP-MAS ^{29}Si d'OCPUF@PDA@Ni-5.

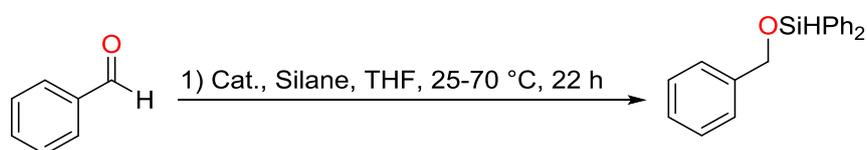
III-4) Optimisation des conditions de l'hydrosilylation du benzaldéhyde

Nous avons ensuite évalué l'activité catalytique des complexes **4** et **5** non supportés et des mousses fonctionnalisées OCPUF@PDA@Ni-4 et OCPUF@PDA@Ni-5 pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Les premiers tests ont porté sur l'optimisation des conditions de la réaction en phase homogène afin de les appliquer en phase hétérogène. Pour ce faire, le pré-catalyseur **4** a été testé dans les conditions proposées par Ritleng *et al.*⁴⁶ avec le complexe [NiCpCl(IMes)] en absence de NaHBEt_3 , à savoir une charge catalytique de 5 mol% et un équivalent de diphénylsilane (Ph_2SiH_2) dans 4 mL de THF chauffé à 70 °C. Dans ces conditions, une conversion de 100 % en alcool benzylique a été observée après 22 h de réaction avec le complexe **4** comme cela avait été décrit avec [NiCpCl(IMes)]⁴⁶ (**entrées 1 et 2**). Afin de pouvoir garantir une immersion totale de la mousse lors de l'utilisation d'OCPUF@PDA@Ni-4 ou d'OCPUF@PDA@Ni-5, le milieu a été dilué 6,25 fois portant ainsi volume de THF à 25 mL. De façon satisfaisante, une conversion complète a encore été observée avec le complexe **4** (**entrée 3**). Cependant, la diminution de la charge catalytique à 1 mol% provoque une diminution de la conversion à 84 % (**entrée 4**). L'utilisation d'OCPUF@PDA@Ni-4 dans des conditions similaires permet d'observer une conversion de 43 % en alcool silylé (**entrée 5**), et celles du complexe **5** et d'OCPUF@PDA@Ni-5 des conversions de 73 et 55 %, respectivement (**entrées 6 et 7**). Ces résultats obtenus avec OCPUF@PDA@Ni-4 et OCPUF@PDA@Ni-5, même si les conversions sont un peu décevantes, établissent la possibilité d'immobiliser à la fois des catalyseurs organiques et

organométalliques sur OCPUF@PDA, et donc celle d'accéder potentiellement à une multitude de catalyseurs.

En outre, l'utilisation de PhSiH₃ (1,2 équivalents)^{45,61} a permis de façon satisfaisante d'observer des conversions de 95 % et 72 % après 22 h de réaction à température ambiante avec le complexe **4** et OCPU@PDA@Ni-**4** dans des conditions par ailleurs identiques (1 mol% Ni, 25 mL THF) (**entrées 8 et 9**). En revanche, les activités catalytiques du complexe **5** et d'OCPUF@PDA@Ni-**5** se sont révélées décevantes dans ces mêmes conditions puisque des conversions de seulement 71 % et 34 % ont été observées avec ces derniers (**entrées 10 et 11**), soit du même ordre qu'avec Ph₂SiH₂ à 70 °C (**entrées 6 et 7**).

Tableau 1. Hydrosilylation catalytique du benzaldéhyde.^a



Entrée	Cat. (mol%)	Silane (équiv.)	THF (mL)	Température (°C)	Conversion ^b (%)
1 ⁴⁶	[NiCpCl(IMes)] (5)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	4	70	100
2	4 (5)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	4	70	100
3	4 (5)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	25	70	100
4	4 (1)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	25	70	84
5 ^c	OCPUF@PDA@Ni- 4 (1)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	25	70	43
6	5 (1)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	25	70	73
7 ^c	OCPUF@PDA@Ni- 5 (1)	Ph ₂ SiH ₂ (1)	25	70	55
8	4 (1)	PhSiH ₃ (1,2)	25	25	95
9 ^c	OCPUF@PDA@Ni- 4 (1)	PhSiH ₃ (1,2)	25	25	72
10	5 (1)	PhSiH ₃ (1,2)	25	25	71
11 ^c	OCPUF@PDA@Ni- 5 (1)	PhSiH ₃ (1,2)	25	25	34

^a Conditions réactionnelles : précatalyseur (1-5 mol%), benzaldéhyde (1 mmol), Ph₂SiH₂ (1 mmol) ou PhSiH₃ (1.2 mmol) dans du THF (4-25 mL) à 25 ou 70 °C pendant 22 h. ^b Conversions déterminées par RMN ¹H. ^c La masse OCPUF@PDA@Ni-**4** et OCPUF@PDA@Ni-**5** a été ajustée de façon à avoir 1 mol% de complexe supporté, basé sur la quantité de Ni greffé.

Enfin, un test de recyclabilité a été réalisé avec OCPUF@PDA@Ni-4 dans les conditions de l'entrée 5. Pour se faire, à l'issue de la première réaction catalytique, la mousse a été retirée du milieu réactionnel, lavée avec du toluène (3 x 30 mL) et séchée sous vide avant d'être réutilisée. Le changement observé de la couleur de la mousse, du brun-rouge vers le brun, suggérait une dégradation du complexe greffé à l'issue du premier run comme cela a été observé dans des conditions similaires avec des complexes analogues en milieu homogène.⁶¹ Une conversion de seulement 4 % a ainsi été observée après 22 h de réaction pour le deuxième run, tendant à confirmer la dégradation du complexe greffé à l'issue du premier run. De la même manière, une conversion de seulement 5 % a été observée avec OCPUF@PDA@Ni-5 lors d'un deuxième run dans les conditions de l'entrée 5.

Afin de confirmer que l'impossibilité de réutiliser OCPUF@PDA@Ni-4 est bien due à une dégradation du complexe immobilisé plutôt qu'à celle du revêtement PDA@Ni-4, nous avons enregistré des images MEB d'OCPUF@PDA@Ni-4 après la réaction. Celles-ci montrent toujours la présence d'agrégats micrométriques dispersés de manière aléatoire sur toute la surface du matériau catalytique (**Figure 6**), même si par comparaison avec les images MEB enregistrées avant la réaction (**Figure 4**), ceux-ci semblent moins nombreux. Par analogie avec ce qui a été observé avec OCPUF@PDA@DMAP avec les nodules micrométriques (*cf.* **Chapitre II**), on peut donc raisonnablement penser que ce phénomène n'est pas à l'origine de la perte d'activité des mousses OCPUF@PDA@Ni-4 et -5, et que celle-ci est bien due à la dégradation des complexes.

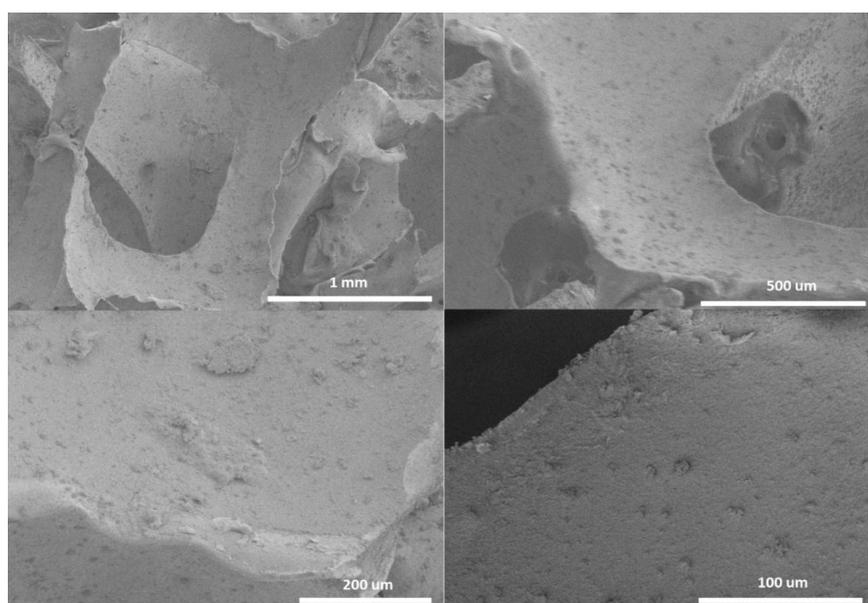


Figure 6. Images MEB d'OCPUF@PDA@Ni-4 après la réaction (**entrée 7**) avec différents agrandissements.

IV) Conclusion

Nous avons synthétisé les complexes demi-sandwich de nickel(II), [NiCpCl(Mes-NHC-CH₂-C₆H₄-Si(OMe)₃] (**4**) et [NiCpI(Mes-NHC-(CH₂)₃-TES)] (**5**), et les avons greffés sur notre support structuré souple, OCPUF@PDA, selon la procédure établie pour la DMAP-TES.⁶⁰ Ces nouvelles mousses fonctionnalisées, OCPUF@PDA@Ni-**4** et -**5** ont été caractérisées par ICP-AES, MEB et par RMN CP-MAS ²⁹Si. Le greffage covalent n'a pu être établi pour le complexe **4** comportant un groupe -Si(OMe)₃ plus susceptible de faire de la réticulation que le groupe -Si(OEt)₃, mais semble bien avoir eu lieu avec **5**. Les deux mousses OCPUF@PDA@Ni-**4** et -**5** se sont avérées actives pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Cependant, de façon analogue à ce qu'avait déjà été observé en milieu homogène,⁶¹ la dégradation des catalyseurs greffés a été observée après les tests catalytiques, ce qui a empêché leur réutilisation et a rendu caduque l'étude de la réduction du rétinol avec ces derniers. Ces résultats démontrent néanmoins la possibilité d'immobiliser non seulement des organocatalyseurs mais aussi des complexes organométalliques sur les supports structurés souples enrobée de polydopamine OCPUF@PDA, et ouvrent la voie à d'autres catalyseurs, ce que nous avons mis à profit dans la suite de ce chapitre.

Partie B : Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes enrobées de polydopamine fonctionnalisées par un complexe de ruthénium : support catalytique structuré souple pour l'hydrogénation des aldéhydes.

I) Introduction

La réduction sélective du rétinol en rétinol a été étudiée par réaction d'hydrogénation avec du dihydrogène en présence de catalyseurs à base des métaux de transition.^{1-5,7} L'hydrogénation catalytique est en effet considérée comme une voie idéale pour la réduction de composés carbonylés (**Schéma 10**), en raison notamment de sa sélectivité et de son économie en atomes.⁶²⁻⁶⁴ Cependant, les hydrogénations sont souvent réalisées sous des conditions très contraignantes de température et de pression, de sorte qu'elles nécessitent des équipements spéciaux tels que les autoclaves et présentent un risque d'explosion.^{2,65,74,75,66-73}

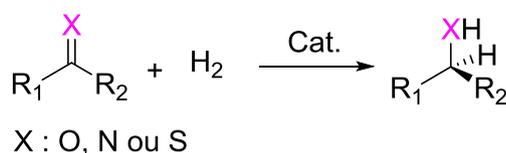


Schéma 10. Hydrogénation catalytique avec H₂.

L'étude de la littérature ouverte nous a néanmoins permis d'identifier différents exemples d'hydrogénation du rétinol en rétinol avec H₂ à l'aide de catalyseurs homogènes à base de Ru, Rh et Ir associés à différents types de ligands, décrits par Rhône-Poulenc au début des années 1990. Ainsi, dans un mélange de solvants méthanol/eau (50:1) dans un autoclave sous pression de H₂ (20 bar) à 293 K (**Schéma 11**), [RuH₂(PPh₃)₄] (0,4 mol%) convertit complètement le complexe RHQ en rétinol avec une sélectivité de 96 % après 0,75 h de réaction.¹ Le complexe [RuH(OAc)(PPh₃)₃] permet également d'observer une conversion totale avec une sélectivité de 96 %, mais la réaction nécessite 2,5 h, et le rendement isolé n'est que de 92 %. Par contre, des conversions médiocres ont été obtenues avec [RuH(py)(PPh₃)₃] (py = pyridine) et [RuHCl(PPh₃)₃], qui plus est avec des sélectivités de seulement 90,5 et 79,0 %, respectivement. Ainsi, la formation de deux produits secondaires, l'anhydro-vitamine A⁷⁶ et le diméthylacétal-vitamine A⁷⁷ a été identifiée dans le cas d'emploi de [RuHCl(PPh₃)₃] (**Figure 7**).¹

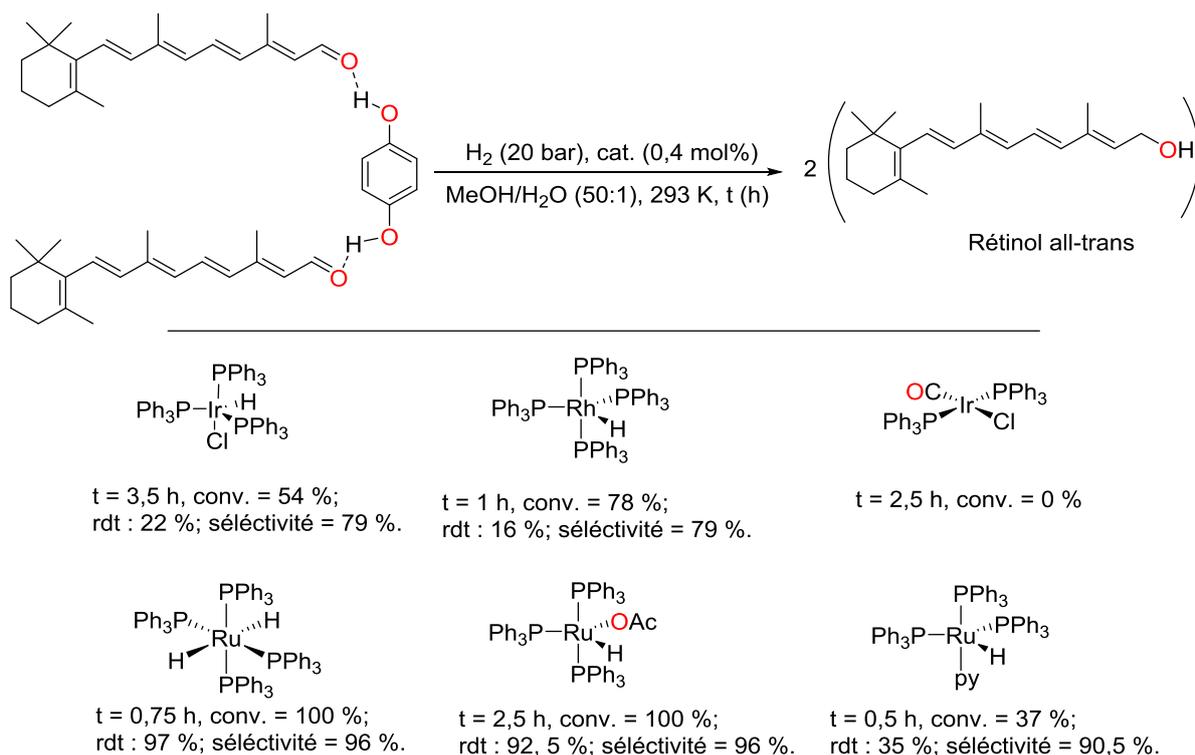


Schéma 11. Réduction du complexe RHQ par hydrogénation catalytique avec différents complexes de Ru, Rh et Ir.¹

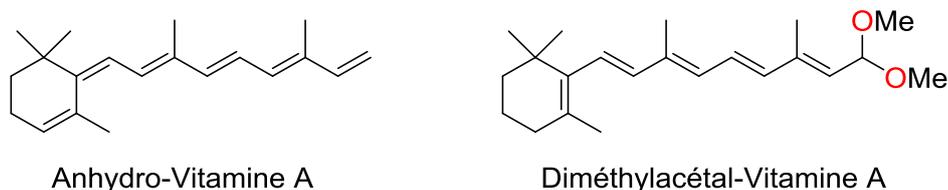


Figure 7. Produits secondaires issus de la réduction du RHQ par $[\text{RuHCl}(\text{PPh}_3)_3]$.¹

Les catalyseurs à base de Rh ou d'Ir, $[\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4]$ et $[\text{IrHCl}(\text{PPh}_3)_3]$, se sont avérés à la fois peu sélectifs et peu réactifs dans ces conditions, et le complexe $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$ totalement inactif (**Schéma 11**).

Enfin lors que cette réaction est réalisé sans hydroquinone dans un mélange de EtOH/H₂O (30:20) avec le complexe $[\text{RuH}_2(\text{TPPTS})_4]$ (TPPTS = *tris*(*m*-sulfophényl)phosphine trisodique), on observe une conversion totale près 4 h de réaction à 50 °C sous 20 bar de H₂, mais avec une sélectivité de seulement 84 % (**Schéma 12**).^{1,3,78}

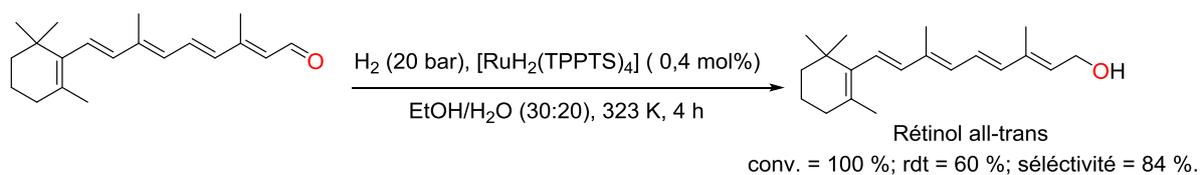


Schéma 12. Réduction du rétinol par hydrogénation catalytique avec $[\text{RuH}_2(\text{TPPTS})_4]$.

De façon intéressante, des catalyseurs supportés ont aussi été étudiés afin de surmonter les inconvénients liés à l'utilisation de la catalyse homogène. Ainsi, Pagnier *et al*, en **1993**, ont étudié l'immobilisation de $[\text{RuH}_2(\text{TPPTS})_4]$ sur silice (Merck 60 H) pour l'hydrogénation sélective du complexe RHQ dans l'hexane et le méthanol (**Schéma 13**). Une sélectivité encourageante de 82,5% en alcool all-*trans* rétinol a été obtenue dans le méthanol avec une conversion de 99% après 3h de réaction sous 100 bar de H_2 . Cependant l'adsorption de réactif et/ou de produit sur le catalyseur ainsi que sa désactivation (déjà observés avec un composé modèle comme le 3-méthyl-2-buténal) ont empêché sa réutilisation.⁷⁹

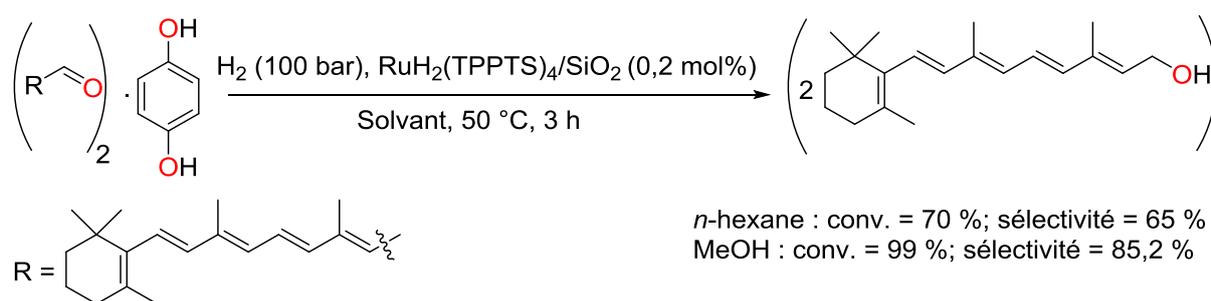


Schéma 13. Hydrogénation du complexe RHQ catalysée par $[\text{RuH}_2(\text{TPPTS})_4]/\text{SiO}_2$.

Le catalyseur supporté $\text{IrCl}_3\{\text{PPh}[(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_3\text{I}_2]_2 \cdot 2\text{N}[(\text{CH}_2)_3\text{SiO}_3\text{I}_2]_3 \cdot 2\text{SiO}_2\}_3$ (Ir 5 % RG 441) s'est montré plus prometteur encore pour l'hydrogénation du complexe RHQ en rétinol. Ainsi, en présence d'une charge catalytique de 2,5 mol % dans l'EtOH (95 %) à 50 °C sous 100 bar d' H_2 , une conversion de 100 % avec une sélectivité de 97,5 % a été observée après 3,5 h de réaction (**Schéma 14**), ce qui s'approche des résultats obtenus avec $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$ en terme de sélectivité et de rendement. Cependant, la productivité, $\text{TOF} = 10\text{-}15 \text{ h}^{-1}$ (vs. 338 h^{-1} pour $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4]$), était encore loin d'être suffisante pour offrir une alternative raisonnable.⁷⁹

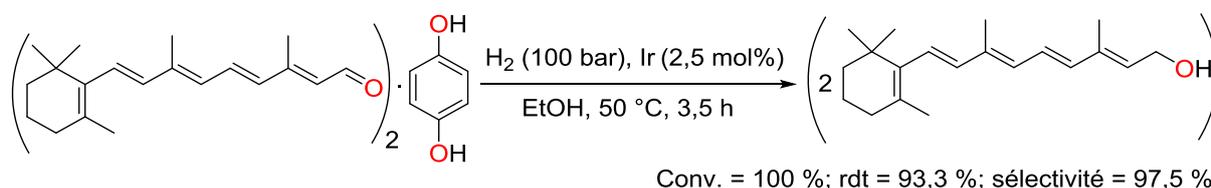


Schéma 14. Hydrogénation du complexe RHQ en rétinol all-*trans* par Ir 5 % RG 441.

En 1998, des progrès considérables pour l'hydrogénation sélective de carbonyles en présence d'autres insaturations ont été décrits par Noyori et ses collaborateurs. Ils ont ainsi montré qu'en présence d'une base forte dans le 2-propanol, les catalyseurs de type $[\text{RuX}_2(\text{P})_2(\text{N})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{H}, \text{OR}$) (**Figure 8**) permettaient l'hydrogénation sélective de cétones

insaturées⁷²⁻⁷⁵ en conditions homogènes avec d'excellents TOF⁷⁰ et une chimiosélectivité du même ordre que celle observée avec NaBH₄.⁸⁰

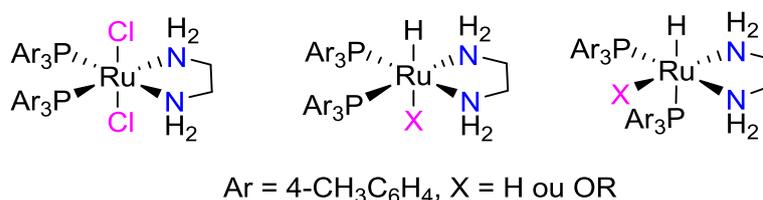


Figure 8. Exemples de catalyseurs de type $\text{trans-RuX}_2(\text{P})_2(\text{N})_2$.

En outre, l'utilisation de ligands diphosphine et diamine permet également l'hydrogénation rapide cétones simples n'ayant aucune fonctionnalité capable d'interagir avec le centre métallique, et lorsqu'ils sont chiraux leur hydrogénation énantiosélective.

Ainsi, une solution à 2,1 M de cyclohexanone dans du 2-propanol contenant du *trans*-[RuCl₂{P(C₆H₄-4-CH₃)₃]₂{NH₂(CH₂)₂NH₂}] et *t*-BuOK (cétone: Ru: base = 100 000: 1: 450) a été converti en cyclohexanol avec un rendement de 96% après 2 h de réaction sous 10 bar de H₂ à 60 °C. De façon notable, la vitesse de réaction et la productivité observées sont supérieures d'environ deux ordres de grandeur à celles obtenues avec les complexes générés *in situ*.⁸¹

De même, le complexe chiral [RuCl₂(daipen)(xylbinap)] (0,001 mol%) permet d'hydrogéner l'acétophénone (0,1 M) sous 8 bar de H₂ en présence de *t*-BuOK dans l'isopropanol à 25 °C pour donner le (*R*)-1-phenylethanol avec un excès énantiomérique (*ee*) de 99 % et un rendement de 97 % après 60 h de réaction (**Schéma 15**), alors que les complexes Ru-BINAP sans ligand diamine sont totalement inefficaces pour cette transformation.⁷⁵

II) Résultats et discussions

II-1) Synthèse de *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃}] (**6**)

Le complexe *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃}] (**6**) a été préparé, selon la procédure publiée par Warad *et al.*,⁸² par réaction de [RuCl₂(PPh₃)₃] avec 1,06 équivalents de 3-(2-aminoéthylamino)propyltriméthoxysilane, commercialement disponible, dans du CH₂Cl₂ à température ambiante pendant 4 h (**Schéma 17**). Le complexe **6** a été obtenu avec un rendement isolé de 94 % et a été caractérisé par RMN ¹H, ¹³C et ³¹P. Les données spectroscopiques obtenues sont conformes à la littérature.

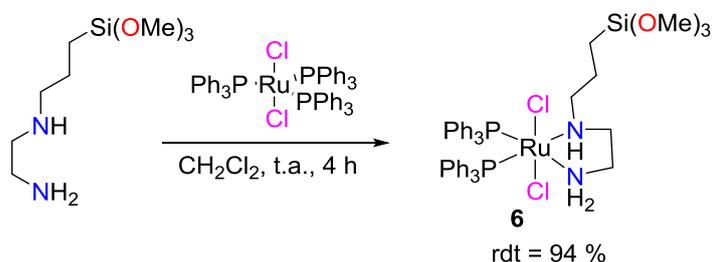


Schéma 17. Synthèse du complexe **6**.

II-2) Immobilisation du complexe **6** sur OCPUF@PDA et caractérisation de la mousse résultante

Le pré-catalyseur **6** a ensuite été immobilisé sur OCPUF@PDA selon la procédure établie pour la DMAP-TES (*cf.* **Chapitre 2**),⁶⁰ soit par réaction dans du toluène à 70 °C pendant 24 h (**Schéma 18**). Un changement de coloration du matériau vers le brun-rouge a été observé après l'immobilisation du complexe **6** sur OCPUF@PDA, indiquant un changement de revêtement d'OCPUF@PDA (**Figure 9**), et les analyses ICP-AES ont révélé un taux de greffage de 9,8 g Ru/kg et de 3,0 g Si/kg, soit de 0,096 mol Ru/kg et 0,106 mol Si/kg, ce qui est cohérent.

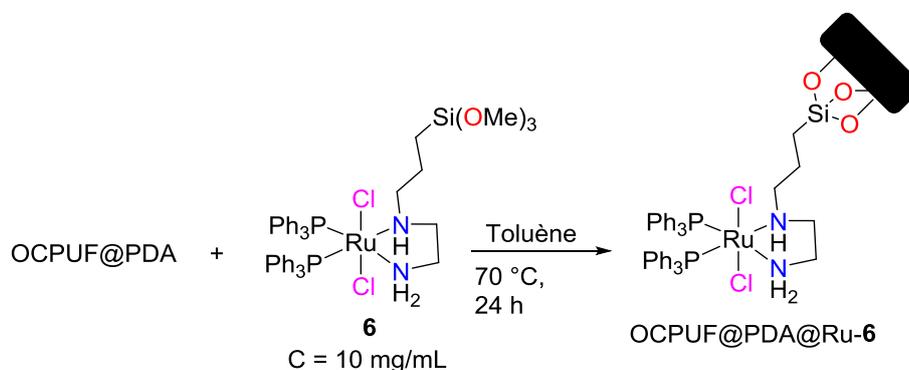


Schéma 18. Greffage du complexe **6** sur OCPUF@PDA.



Figure 9. Image d'OCPUF@PDA@Ru-6

Le matériau OCPUF@PDA@Ru-6 a été caractérisé par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Comme dans les cas d'OCPUF@PDA@DMAP (cf. Chapitre II) et OCPUF@PDA@Ni-4 (**Figure 4**), les images MEB à faible agrandissement révèlent une déformation des arêtes dont les bords sont devenus ondulés sous l'effet de la diffusion du toluène (**Figure 10**). A l'échelle de 200 μm , la surface des arêtes semble devenu rugueuse voire poreuse, mais de façon désormais classique pour ce type de revêtement,⁶⁰ les images à plus fort agrandissement révèlent des agrégats dispersés de manière aléatoire sur l'ensemble de la surface du matériau structuré. De façon notable cependant, ces agrégats sont nettement plus volumineux que ceux observés pour OCPUF@PDA@Ni-4 et de taille bien plus variable, allant de quelques μm à une à deux dizaines de μm .

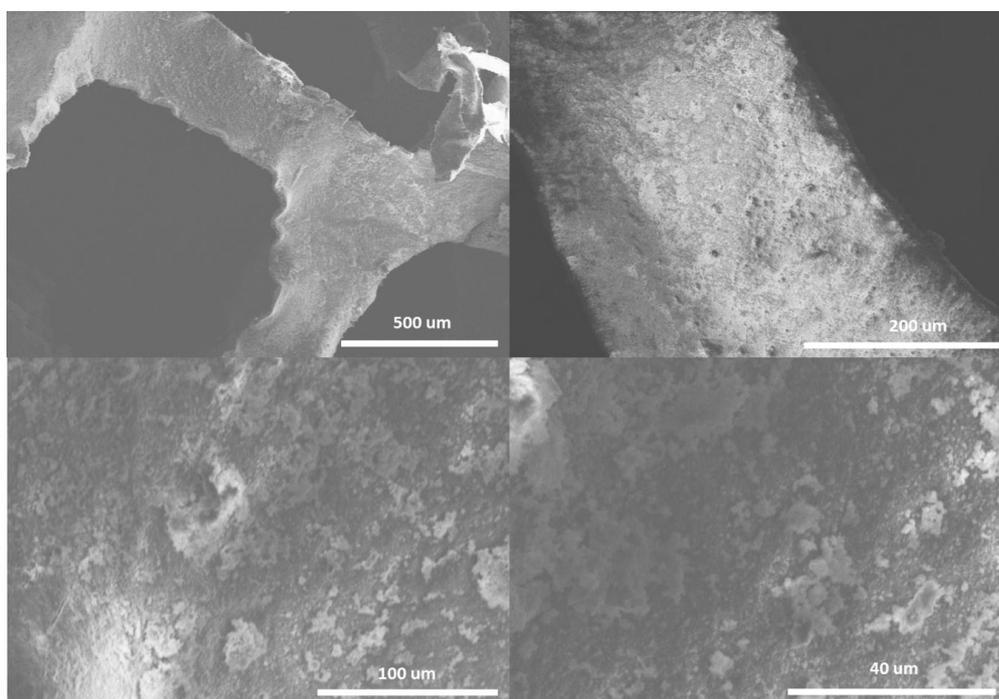


Figure 10. Images MEB d'OCPUF@PDA@Ru-6 avec différents agrandissements.

La mousse OCPUF@PDA@Ru-6 a été analysée par RMN MAS ^{31}P et RMN CP-MAS ^{29}Si . Le spectre RMN MAS ^{31}P révèle un signal très large centré à 54 ppm. Ce signal combiné à la présence de Ru détecté par ICP-AES tend à indiquer la conservation de la

structure moléculaire du complexe **6**. L'analyse d'OCPUF@PDA@Ru-**6** par RMN CP-MAS ^{29}Si révèle quant à elle deux signaux à -40 ppm et -48 ppm (**Figure 11**). Comme pour OCPUF@PDA@Ni-**5**, il est difficile d'affirmer qu'il s'agit de pics de même nature que pour les sous structures T¹, T² et/ou T³ observées pour les ligands alcoxysilylés sur une matrice silice,⁸⁰ cependant étant donné la nécessaire proximité de ces atomes Si avec des protons (en raison de leur observation par polarisation croisée), une accroche covalente sur la surface de la PDA semble raisonnable

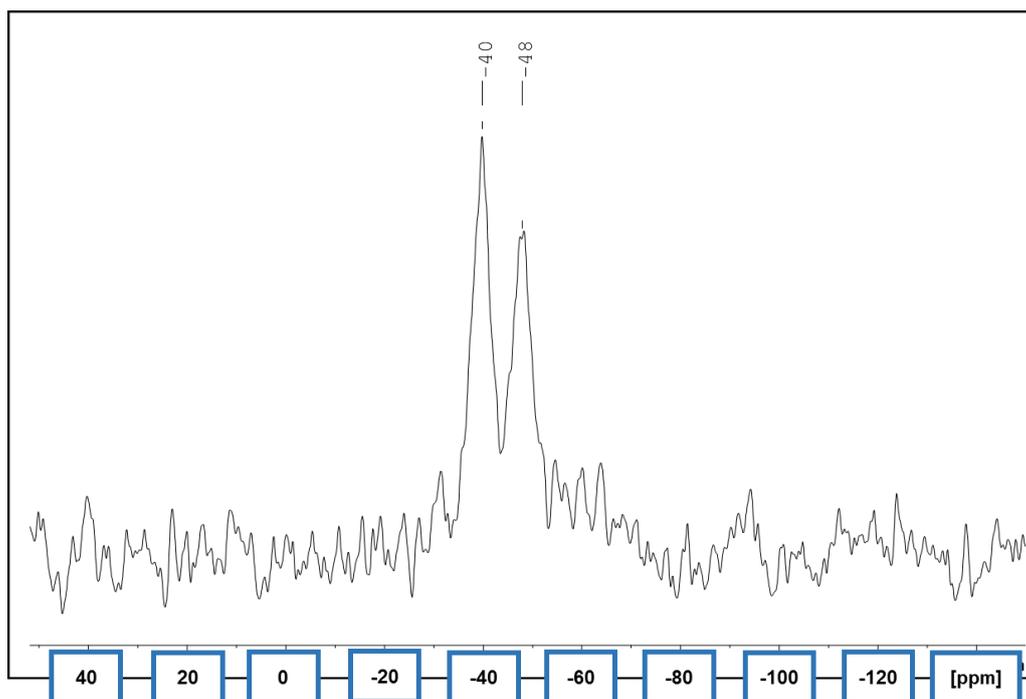


Figure 11. Spectre RMN CP-MAS ^{29}Si d'OCPUF@PDA@Ru-**6**.

II-3) Etude préliminaire de l'hydrogénation du benzaldéhyde catalysée par OCPUF@PDA@Ru-**6**

Nous avons réalisé une étude préliminaire de l'activité catalytique du complexe **6** supporté sur notre support structuré souple pour l'hydrogénation du benzaldéhyde. Pour ce faire, une solution de benzaldéhyde (0,067 M) dans l'isopropanol a été placée sous un flux de 13 mL/min de H_2 à 35 °C en présence de KOH (10 mol%) et d'un échantillon d'OCPUF@PDA@Ru-**6** dont la masse a été ajustée de façon à avoir une charge catalytique de 2,7 mol% sur la base de la quantité de Ru évaluée par ICP-AES (**Schéma 19**). Une conversion de 99 % en alcool benzylique a été observée après 1 h de réaction, ce qui constitue un résultat encourageant dans la perspective de l'hydrogénation du rétinol, sachant que le même complexe immobilisé sur silice s'est révélé capable de réduire sélectivement le

cinnamaldéhyde sous 2 bar de H₂ à 35 °C pendant 12 h avec une charge catalytique de seulement 0,1 mol%.⁸²

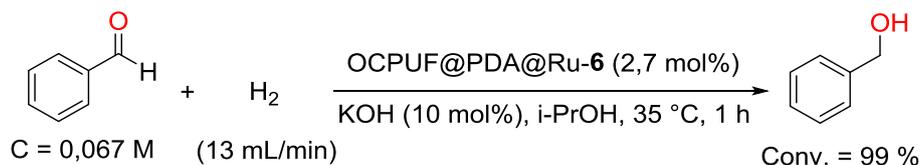


Schéma 19. Hydrogénation du benzaldéhyde catalysée par OCPUF@PDA@Ru-6.

En parallèle à ces travaux, nous avons également réalisé une étude préliminaire d'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde afin d'évaluer le potentiel de OCPUF@PDA@Ru-6 pour cette transformation potentiellement plus intéressante puisqu'elle permet de s'affranchir de l'utilisation de H₂, et donc des risques et coûts associés.

II-4) Etude préliminaire de l'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde catalysée par 6 et OCPUF@PDA@Ru-6

L'hydrogénation par transfert (**Schéma 20**) est une alternative intéressante⁸³⁻⁸⁷ à l'hydrogénation directe, en raison notamment de la possibilité de travailler à pression atmosphérique avec des donneurs d'hydrogène simples à manipuler et peu onéreux tels que les alcools et l'acide formique.^{88,89} L'isopropanol est un des donneurs d'hydrogène parmi les plus couramment utilisés en raison de ses propriétés : stable, facile à manipuler (bp. 82 °C), non toxique, et capable de dissoudre la plupart des produits organiques.⁹⁰⁻⁹³ De plus, l'acétone issue de la déshydrogénation d'isopropanol est facile à évaporer.⁹⁴⁻⁹⁷

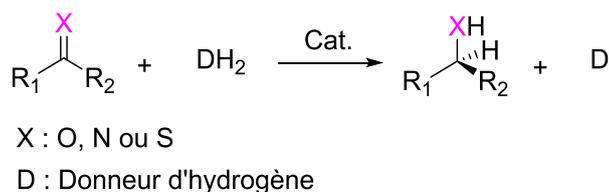


Schéma 20. Hydrogénation par transfert.

Ainsi, l'activité catalytique de *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃}] (**6**) a été évaluée pour l'hydrogénation par transfert du benzaldéhyde (C = 0,1 M) en présence d'une charge catalytique de 0,5 mol% et de 1 mol% de KOH dans du 2-propanol à température ambiante (**Schéma 21**).⁹² Une conversion de 74 % a été observée après 3 h de réaction. Ces résultats encourageants nous ont amené à étudier l'activité d'OCPUF@PDA@Ru-6, dont la masse a été ajustée de façon à avoir une charge catalytique de 2,7 mol% sur la base de la teneur en Ru, dans des conditions par ailleurs similaires. Une conversion de 55 % a été observée après 3 h de réaction (**Schéma 21**), confirmant ainsi le

potentiel de notre nouveau matériau OCPUF@PDA@Ru-6 pour les réactions de réduction des aldéhydes.

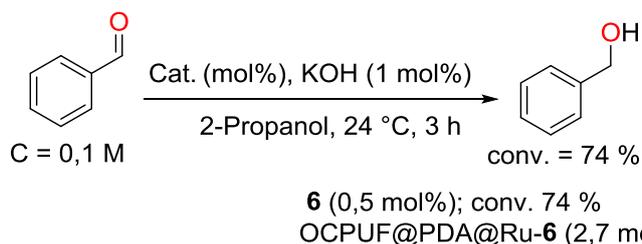


Schéma 21. Hydrogénation par transfert du benzaldéhyde catalysée par **6** et OCPUF@PDA@Ru-6.

III) Conclusion

Le catalyseur de type Noyori, *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃}] (**6**), a été synthétisé et immobilisé sur une mousse d'OCPUF@PDA selon la méthode de greffage établie pour DMAP-TES,⁶⁰ et la mousse fonctionnalisée résultante caractérisée par ICP-AES, MEB, RMN CP-MAS ²⁹Si et RMN MAS ³¹P. A la différence de [NiCpCl(Mes-NHC-CH₂-C₆H₄-Si(OMe)₃] (**4**) pour lequel aucun signal n'avait pu être observé, suggérant ainsi une prédominance de cross-linking, la caractérisation de cette dernière par RMN CP-MAS ²⁹Si a permis l'observation de deux signaux qui suggèrent bien un greffage covalent dans ce cas. De façon très satisfaisante, la mousse OCPUF@PDA@Ru-6 s'est montrée active pour l'hydrogénation du benzaldéhyde sous un flux de H₂ de 13mL/min à 35 °C, donnant 99% de conversion en 1 h. De plus, le complexe **6** et l'OCPUF@PDA@Ru-6 se sont avérés actifs pour l'hydrogénation par transfert d'hydrure du benzaldéhyde dans des conditions douces. Ainsi, les perspectives immédiates de cette partie sont l'optimisation des conditions réactionnelles pour l'hydrogénation directe par H₂ et par transfert d'hydrure du benzaldéhyde et l'étude de la réutilisabilité de la mousse OCPUF@PDA@Ru-6, et dans un second temps, l'extension de la réaction à d'autres aldéhydes, dont le complexe RHQ.

IV) Conclusion générale

Nous avons réussi à greffer des complexes organométalliques de type [NiCpX(NHC-Si(OR)₃] (X = Cl ou I) sur le support structuré, OCPUF@PDA, qui se sont avérés catalytiquement actifs pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Cependant, la dégradation des catalyseurs greffés a été observée après les tests catalytiques, ce qui a empêché leur réutilisation et a rendu caduque l'étude de la réduction du rétinol avec ces derniers.

Afin, de tenter de remédier à ce problème, nous avons alors opté pour la synthèse et le greffage d'un complexe de type *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂(diamine)] réputé très actif en

hydrogénation et robuste.^{72,74,75,81,92} L'étude préliminaire de l'activité en hydrogénation de la mousse fonctionnalisée obtenue, OCPUF@PDA@Ru-6, est très prometteuse puisqu'elle a permis l'hydrogénation quantitative du benzaldéhyde en alcool benzylique en 1 h à 35 °C sous flux de H₂. Le matériau catalytique OCPUF@PDA@Ru-6 a aussi montré une activité catalytique prometteuse pour l'hydrogénation par transfert d'hydrure du benzaldéhyde dans des conditions douces. Ces résultats préliminaires, qu'il conviendra de confirmer et d'optimiser dans un avenir proche, ouvrent des perspectives intéressantes pour la réduction sélective du rétinol, ainsi que celles d'autres aldéhydes, dans des conditions douces avec un catalyseur recyclable.

Au-delà de ces perspectives, ces résultats démontrent la polyvalence de notre approche pour l'immobilisation de catalyseurs moléculaires sur les supports structurés souples enrobée de polydopamine OCPUF@PDA, et ouvrent la voie pour accéder à une multitude de transformations chimiques avec ces nouveaux supports catalytiques.

V) Partie expérimentale

V-1) Matériels et méthodes

Commercial compounds were used as received. Polyurethane open cells foams (20 PPI) were purchased from FoamPartner. Dopamine hydrochloride (008896) was purchased from Fluorochem. Tris base (99.9+%- T1503) and benzaldehyde (≥ 99.5% - 418099) were purchased from Sigma-Aldrich. 4-(chloromethyl)phenyltrimethoxysilane (90% - L16432) and diphenylsilane (97%- A10884) were purchased from Alfa Aesar. Phenylsilane (≥ 95.0%- PI291), 3-chloropropyltriethoxysilane (≥97.0%-T1253), 3-(2-aminoethylamino)-propyltrimethoxysilane (≥ 95.0%-A0774) and tris(triphenylphosphine)ruthenium(II) dichloride (≥97/0%-D1997) were purchased from TCI. 18.2 MΩ deionized water (TOC < 1 ppb), supplied by a Q20 Millipore system, was used for the preparation of aqueous solutions and washing procedures with water. All reactions involving nickel and ruthenium complexes were carried out using standard Schlenk techniques under an atmosphere of dry argon. Solvents were distilled from appropriate drying agents under argon. 1-mesityl-1H-imidazole (**1**)⁵⁵ and *trans*-[RuCl₂(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃}] (**6**)⁸² were prepared according to the published method.

Scanning electron microscopy (SEM) measurements were recorded with a Hitachi SU8010 FE-SEM microscope at 1 kV at room temperature. No metallization of the samples was done, but their borders were covered with a metallic tape to evacuate the excess of charge.

Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) measurements were performed by the Plateforme Analytique of the Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178), Strasbourg, France.

Solution NMR spectra were recorded at 298 K on Bruker Avance I 300 MHz, Bruker Avance III HD 400 MHz or Bruker Avance III 600 MHz spectrometers operating at 300.13, 400.13 or 600.13 MHz for ^1H and at 75.47, 100.61 or 150.89 MHz for $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. The chemical shifts are referenced to the residual deuterated or ^{13}C solvent peaks. Chemical shifts (δ) and coupling constants (J) are expressed in ppm and Hz, respectively.

For the solid-state NMR spectra, the foam samples were frozen into $\text{N}_2(l)$ and grinded. The grinded foams were then packed in 4 mm ZrO_2 rotors under air. The spectra were recorded at 298 K on a Bruker Solid State DSX 300 MHz NMR spectrometer equipped with a Bruker 4 mm $^1\text{H}/\text{X}$ MAS probe. The spinning speed at the magical angle was set to 10 kHz. For the ^{29}Si CP-MAS spectra, a shaped Cross-Polarization pulse sequence with tangential modulation on both channels was used with the following parameters: 90° pulse of 6 μs , contact time 2 ms, proton decoupling 40 kHz, acquisition time 25 ms, 2048 points, recycle delay 1s, 102400 scans. The spectra were calibrated with respect an external PDMS sample (-35.1 ppm). For the ^{31}P MAS experiment, a simple pulse sequence with decoupling was used with the following parameters: 90° pulse of 4 μs , contact time 2 ms, proton decoupling 40 kHz, acquisition time 40 ms, 4096 points, recycle delay 15s, 300 scans.

High-resolution mass spectra were recorded on a Bruker micrOTOF or Bruker micrOTOF-Q mass spectrometer by the Laboratoire de Spectrométrie de Masse BioOrganique, of the Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178), Strasbourg, France.

V-2) Modes opératoires

Synthesis of 1-mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazolium chloride (**2**)

1-Mesityl-1*H*-imidazole (**1**) (2.00 g, 11.6 mmol) and (4-chloromethyl)phenyltrimethoxysilane (2.31 mL, 10.5 mmol) (25 mL) were heated in toluene at 110°C for 60 h. The solvent was then evaporated under vacuum, and the residue triturated with *n*-pentane (3×15 mL) and diethyl ether (3×15 mL) to afford **2** as a beige powder (4.05 g, 9.35 mmol, 89%) after filtration and drying under vacuum. Anal. Calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{SiCl}$: C, 61.02; H, 6.75; N, 6.47. Found: C, 60.63; H, 6.72; N, 6.44. HR-MS (ESI): m/z $[\text{M}]^+$ calcd for $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$ 397.1947, found 397.1981. ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ 10.89 (s, 1H, NCHN), 7.66 (s, 1H, NCH), 7.65 (d, $J = 8.0$, 2H, C_6H_4), 7.57 (d, $J = 8.0$, 2H, C_6H_4), 7.11 (s,

1H, NCH), 6.94 (s, 2H, m- H_{Mes}), 5.95 (s, 2H, CH_2), 3.59 (s, 9H, OCH_3) 2.29 (s, 3H, p- CH_3), 2.01 (s, 6H, o- CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101.61 MHz): δ 141.2 (NCHN), 138.4 (ipso- C_{Mes}), 136.4 (p- C_{Mes}), 135.8 (m- C_{Mes}), 134.2 (o- C_{Mes}), 131.1 and 130.9 (ispo- and p- $C_{C_6H_4}$), 129.9 and 128.6 (o- and m- $C_{C_6H_4}$), 123.6 (NCH), 123.3 (NCH), 53.2 (CH_2), 51.0 (OCH_3), 21.2 (p- CH_3), 17.7 (o- CH_3).

Synthesis of 1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-3-mesitylimidazolium iodide (3)

A solution of 1-mesityl-1H-imidazole (1) (2.0 g, 10.7 mmol), (3-chloropropyl)triethoxysilane (2.7 mL, 10.9 mmol) and KI (2.1 g, 12.9 mmol) in dry DMF was heated at 85 °C for 60 h. The solution was cooled to room temperature, the solvent was evaporated and the residue was extracted with acetonitrile (20 mL). The solution was filtered through a Celite pad that was washed with acetonitrile (3 x 4 mL). The acetonitrile was evaporated, and the residue was triturated in the presence of pentane (20 mL) and diethyl ether (20 mL), then was filtered and dried under vacuum to give 3 as a beige powder (3.6 g, 6.9 mmol, 64%). 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 9.94 (s, 1H, NCHN), 7.83 (s, 1H, NCH), 7.29 (s, 1H, NCH), 6.99 (s, 2H, m- H_{Mes}), 4.69 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, NCH_2), 3.81 (q, $J = 7.2$ Hz, 6H, OCH_2), 2.32 (s, 3H, p- CH_3), 2.07 (m, 8H, NCH_2CH_2 et o- CH_3), 1.20 (t, $J = 7.2$ Hz, 9H, OCH_2CH_3), 0.63 (t, 2H, CH_2Si).

Synthesis of $[Ni(\eta^5-C_5H_5)Cl(Mes-NHC-CH_2-C_6H_4-Si(OMe)_3)]$ (4)

Nickelocene (217 mg, 1.15 mmol) and 1-mesityl-3-[4-(trimethoxysilyl)benzyl]imidazolium chloride (2) (500 mg, 1.15 mmol) were refluxed in THF (20 mL) for 2 days. The reaction mixture was cooled to room temperature, concentrated under vacuum, and then extracted with hot toluene (15 mL). The solution was filtered through a Celite pad that was washed with toluene until the solvent went colorless. The solvent was removed under vacuum, and the solid residue washed with *n*-pentane (3 x 5 mL) to give 4 as a red solid (626 mg, 1.13 mmol, 98%). Anal. Calcd for $C_{27}H_{33}N_2O_3SiNiCl$: C, 58.35; H, 5.99; N, 5.04. Found: C, 58.38; H, 6.02; N, 5.12. HR-MS (ESI): m/z $[M]^+$ calcd for $C_{27}H_{33}N_2O_3SiNi$ 519.1614, found 519.1592. 1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ 7.71 (d, $J = 7.8$, 2H, C_6H_4), 7.34 (d, $J = 7.8$, 2H, C_6H_4), 7.10 (s, 2H, m- H_{Mes}), 7.07 (s, 1H, NCH), 6.86 (s, 1H, NCH), 6.29 (s, 2H, CH_2), 4.62 (s, 5H, C_5H_5), 3.65 (s, 9H, OCH_3), 2.43 (s, 3H, p- CH_3), 2.16 (br. s, 6H, o- CH_3). $^{13}C\{^1H\}$ NMR ($CDCl_3$, 101.61 MHz): δ 164.9 (NCN), 140.1, 139.4 and 136.8 (ipso-, o-, p- C_{Mes}), 135.5 (m- C_{Mes}), 135.3 (ispo- or p- $C_{C_6H_4}$), 129.4 and 127.4 (o- and m- $C_{C_6H_4}$), 124.0 (NCH), 123.6 (NCH), 91.8 (C_5H_5), 55.7 (CH_2), 51.1 (OCH_3), 21.4 (p- CH_3), 18.6 (o- CH_3).

Synthesis of [NiCpl(Mes-NHC-(CH₂)₃-Si(OEt)₃)] (5)

Nickelocene (180 mg, 0.96 mmol) and 1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-3-mesitylimidazolium iodide (**3**) (500 mg, 0.96 mmol) in dry THF (20 mL) were heated under reflux for 2 days. The reaction mixture was then cooled to room temperature, concentrated under vacuum, and extracted with hot toluene (15 mL). The solution was filtered through a Celite pad that was washed with toluene until the solvent became colorless. The solvent was evaporated under vacuum and the resulting solid washed with *n*-pentane (3 × 5 mL), and dried under vacuum to afford **5** as a purple powder (340 mg, 0.53 mmol, 55%). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ 7.16 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCH), 6.99 (s, 2H, m-H_{Mes}), 6.83 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCH), 5.3 (m, 2H, NCH₂), 4.88 (s, 5H, C₅H₅), 3.87 (q, J = 7.0 Hz, 6H, OCH₂), 2.47 (s, 3H, p-CH₃), 2.35 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.09 (br, 6H, o-CH₃), 1.26 (t, J = 7.0 Hz, 9H, OCH₂CH₃), 0.75 (m, 2H, CH₂Si).

Functionalization of OCPUF@PDA with (4), (5) or (6)

OCPUF@PDA was washed in vigorously stirred toluene (3 × 10 min in 30 mL) and dried under vacuum prior to the reaction. A cubic sample of OCPUF@PDA (1.5 × 1.5 × 1.5 cm) was introduced in a Schlenk tube under argon. A solution of **4**, **5** or **6** (10 mg/mL) in toluene (30 mL) was added, and the solution was stirred for 24 h at 70 °C. The resulting functionalized foam was then removed from the reaction medium, washed for a few minutes in vigorously stirred toluene (3 × 30 mL), and then dried under vacuum.

OCPUF@PDA@Ni-**4** was characterized by SEM (**Fig. 3**), ²⁹Si CP-MAS NMR, and ICP-AES (mean Ni content of 4.24 g ± 0.49 g/kg).

OCPUF@PDA@Ni-**5** was characterized by ²⁹Si CP-MAS NMR (**Fig. 4**) and ICP-AES (mean Ni content of 4.28 g ± 0.36 g/kg).

OCPUF@PDA@Ru-**6** was characterized by SEM (**Fig. 9**), ²⁹Si CP-MAS NMR (**Fig. 10**), ³¹P MAS NMR (δ 54 ppm, very broad signal) and ICP-AES (mean content of 9.8 g Ru/kg and of 3.0 g Si/kg).

General procedures for the catalytic tests

Hydrosilylation of benzaldehyde catalyzed by 4 or 5 under homogeneous conditions

An oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with **4** or **5** (0.01 or 0.05 mmol) and 4 or 25 mL of THF. To the resulting red solution was added benzaldehyde (102 μL, 1.00 mmol) and Ph₂SiH₂ (185 μL, 1.00 mmol) or PhSiH₃ (148 μL, 1.20 mmol), in this order, and the reaction mixture was stirred at 70 or 25 °C for 22 h. ¹H NMR conversion was

then determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl_3 and filtering it in an NMR tube (see **Table 1**).

Hydrosilylation of benzaldehyde catalyzed by OCPUF@PDA@Ni-4 or OCPUF@PDA@Ni-5 under heterogeneous conditions

OCPUF@PDA@Ni-4 or OCPUF@PDA@Ni-5 was washed in vigorously stirred *n*-hexane/acetone (1:1) (3 × 10 min in 30 mL) and dried under vacuum prior to the reaction. An oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with OCPUF@PDA@Ni-4 or OCPUF@PDA@Ni-5, whose mass was adjusted to have 1.0 mol% of immobilized catalyst based on the Ni content, and THF (25 mL). After the addition of benzaldehyde (102 μL , 1.00 mmol) and Ph_2SiH_2 (185 μL , 1.00 mmol) or PhSiH_3 (148 μL , 1.20 mmol), the reaction mixture was stirred (600 rpm) at 70 or 25 °C for 22 h. ^1H NMR conversion was then determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl_3 and filtering it in an NMR tube (see **Table 1**).

Reusability procedure

After the first reaction (**Table 1, entry 5 or 7**), the piece of OCPUF@PDA@Ni-4 or -5 was removed from the reaction medium, washed for a few minutes in vigorously stirred toluene (3 × 30 mL), and re-used.

Hydrogenation of benzaldehyde catalyzed by OCPUF@PDA@Ru-6

An oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with OCPUF@PDA@Ru-6, whose mass was adjusted to have 2.7 mol% of immobilized catalyst based on the Ru content, KOH (11 mg, 0.2 mmol) and 2-propanol (30 mL). After the addition of benzaldehyde (204 μL , 2.00 mmol), the reaction mixture was stirred (600 rpm) for 1 h at 35 °C under a flow of H_2 (13 mL/min). ^1H NMR conversion was then determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl_3 and filtering it in an NMR tube.

N.B.: OCPUF@PDA@Ru-6 was not washed with 2-propanol prior use, and a coloration of the reaction medium in brown was observed at the end of the reaction due to some catalyst and/or PDA leaching. Such phenomenon was not observed when the foam was washed prior use (see the transfer hydrogenation protocol below), and we believe this should have little impact on the performances and the reusability of OCPUF@PDA@Ru-6 as similar behavior had already been observed with non-washed OCPUF@PDA@DMAP foams, but

this will of course need to be checked by carrying out leaching tests and reusability experiments.

Transfer hydrogenation catalyzed by trans-[RuCl₂(PPh₃)₂{NH₂(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OMe)₃}] (6)
OCPUF@PDA@Ru-6

An oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with **6** (11.4 mg, 0.0125 mmol) and 2-propanol (25 mL). After the addition of benzaldehyde (250 μ L, 2.45 mmol) and KOH (1,4 mg, 0.025 mmol), the reaction mixture was stirred at 24 °C for 3 h. ¹H NMR conversion was then determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl₃ and filtering it in an NMR tube.

Transfer hydrogenation catalyzed by OCPUF@PDA@Ru-6

OCPUF@PDA@Ru-6 was washed in vigorously stirred 2-propanol (2 \times 30 mL) for a few minutes and dried under vacuum prior to the reaction. An oven dried Schlenk tube containing a stirring bar was loaded with OCPUF@PDA@Ru-6, whose mass was adjusted to have 2.7 mol% of immobilized catalyst based on the Ru content, and 2-propanol (25 mL). After the addition of benzaldehyde (250 μ L, 2.45 mmol) and KOH (1,4 mg, 0.025 mmol), the reaction mixture was stirred at 24 °C for 3 h. ¹H NMR conversion was then determined by removing an aliquot with a syringe, drying it under high vacuum, extracting the residue with CDCl₃ and filtering it in an NMR tube.

VI) References

- (1) Allmang, G.; Grass, F.; Grosselin, J. M.; Mercier, C. Catalytic Hydrogenation of All-Trans-Retinal to All-Trans-Retinol with Ruthenium Complexes. *J. Mol. Catal.* **1991**, *66* (2), L27–L31. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)80005-N](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)80005-N).
- (2) J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, and F. G. Selective Hydrogenation of σ,β -Unsaturated Aldehydes in Aqueous Organic Two-Phase Solvent Systems Using Ruthenium or Rhodium Complexes of Sulfonated Phosphines. *Organometallics* **1991**, *10*, 2126–2133. <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2472>.
- (3) Mercier, C.; Chabardes, P. Organometallic Chemistry in Industrial Vitamin A and Vitamin E Synthesis. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (7), 1509–1518. <https://doi.org/10.1351/pac199466071509>.
- (4) Liu, R. S. H.; Asato, A. E. Photochemistry and Synthesis of Stereoisomers of Vitamin A. *Tetrahedron* **1984**, *40* (11), 1931–1969. [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(01\)88435-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(01)88435-0).
- (5) Mayer, H.; Isler, O. Total Syntheses. Chemical Research Department, F. Hoffmann-La Roche & Co. Ltd., Basle, Switzerland. **1971**, 325–575. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5831-1_6.
- (6) Mukaiyama, T.; Ishida, A. A New Synthesis of Vitamin A. *Chem. Lett.* **1975**, *4* (11),

1201–1202. <https://doi.org/10.1246/cl.1975.1201>.

- (7) Van Arnum, S. D. Vitamin A. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.; Hoboken, NJ, USA; **2000**, Vol. 2. <https://doi.org/10.1002/0471238961.2209200101181421.a01>.
- (8) Metsänen, T. T.; Hrobárik, P.; Klare, H. F. T.; Kaupp, M.; Oestreich, M. Insight into the Mechanism of Carbonyl Hydrosilylation Catalyzed by Brookhart's Cationic Iridium (III) Pincer Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (19), 6912–6915. <https://doi.org/10.1021/ja503254f>.
- (9) Riant, O.; Mostefaï, N.; Courmarcel, J. Recent Advances in the Asymmetric Hydrosilylation of Ketones, Imines and Electrophilic Double Bonds. *Synthesis* **2004**, (18) 2943–2958. <https://doi.org/10.1055/s-2004-834932>.
- (10) Pesti, J.; Larson, G. L. Tetramethyldisiloxane: A Practical Organosilane Reducing Agent. *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20* (7), 1164–1181. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00124>.
- (11) Malacea, R.; Poli, R.; Manoury, E. Asymmetric Hydrosilylation, Transfer Hydrogenation and Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Iridium Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (5–6), 729–752. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.09.033>.
- (12) Lipke, M. C.; Liberman-Martin, A. L.; Tilley, T. D. Electrophilic Activation of Silicon-Hydrogen Bonds in Catalytic Hydrosilylations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (9), 2260–2294. <https://doi.org/10.1002/anie.201605198>.
- (13) Li, B.; Sortais, J.-B.; Darcel, C. Amine Synthesis via Transition Metal Homogeneous Catalysed Hydrosilylation. *RSC Adv.* **2016**, *6* (62), 57603–57625. <https://doi.org/10.1039/C6RA10494K>.
- (14) Langkopf, E.; Schinzer, D. Uses of Silicon-Containing Compounds in the Synthesis of Natural Products. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (5), 1375–1408. <https://doi.org/10.1021/cr00037a011>.
- (15) Addis, D.; Das, S.; Junge, K.; Beller, M. Selective Reduction of Carboxylic Acid Derivatives by Catalytic Hydrosilylation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (27), 6004–6011. <https://doi.org/10.1002/anie.201100145>.
- (16) Riener, K.; Högerl, M. P.; Gigler, P.; Kühn, F. E. Rhodium-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones: Catalyst Development and Mechanistic Insights. *ACS Catal.* **2012**, *2* (4), 613–621. <https://doi.org/10.1021/cs200571v>.
- (17) Nishiyama, H.; Furuta, A. An Iron-Catalysed Hydrosilylation of Ketones. *Chem. Commun.* **2007**, (7), 760–762. <https://doi.org/10.1039/B617388H>.
- (18) Shaikh, N. S.; Junge, K.; Beller, M. A Convenient and General Iron-Catalyzed Hydrosilylation of Aldehydes. *Org. Lett.* **2007**, *9* (26), 5429–5432. <https://doi.org/10.1021/ol7021802>.
- (19) Tondreau, A. M.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. Bis(Imino)Pyridine Iron Complexes for Aldehyde and Ketone Hydrosilylation. *Org. Lett.* **2008**, *10* (13), 2789–2792. <https://doi.org/10.1021/ol800906b>.
- (20) Inagaki, T.; Phong, L. T.; Furuta, A.; Ito, J.; Nishiyama, H. Iron- and Cobalt-Catalyzed Asymmetric Hydrosilylation of Ketones and Enones with Bis(Oxazolonylphenyl)Amine Ligands. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (10), 3090–3096. <https://doi.org/10.1002/chem.200903118>.

- (21) Mimoun, H.; de Saint Laumer, J. Y.; Giannini, L.; Scopelliti, R.; Floriani, C. Enantioselective Reduction of Ketones by Polymethylhydrosiloxane in the Presence of Chiral Zinc Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (26), 6158–6166. <https://doi.org/10.1021/ja990522i>.
- (22) Bette, V.; Mortreux, A.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F. Direct Zn–Diamine Promoted Reduction of C=O and C=N Bonds by Polymethylhydrosiloxane in Methanol. *Chem. Commun.* **2003**, *3* (3), 332–333. <https://doi.org/10.1039/b210144k>.
- (23) Bette, V.; Mortreux, A.; Savoia, D.; Carpentier, J.-F. [Zinc-Diamine]-Catalyzed Hydrosilylation of Ketones in Methanol. New Developments and Mechanistic Insights. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (2–3), 289–302. <https://doi.org/10.1002/adsc.200404283>.
- (24) Das, S.; Addis, D.; Zhou, S.; Junge, K.; Beller, M. Zinc-Catalyzed Reduction of Amides: Unprecedented Selectivity and Functional Group Tolerance. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (6), 1770–1771. <https://doi.org/10.1021/ja910083q>.
- (25) Bower, S.; Kreuzer, K. A.; Buchwald, S. L. A Mild General Procedure for the One-Pot Conversion of Amides to Aldehydes. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35* (1314), 1515–1516. <https://doi.org/10.1002/anie.199615151>.
- (26) Selvakumar, K.; Harrod, J. F. Titanocene-Catalyzed Coupling of Amides in the Presence of Organosilanes To Form Vicinal Diamines. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2129–2131. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2129::AID-ANIE2129>3.0.CO;2-2](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2129::AID-ANIE2129>3.0.CO;2-2).
- (27) Laval, S.; Dayoub, W.; Pehlivan, L.; Métay, E.; Favre-Réguillon, A.; Delbrayelle, D.; Mignani, G.; Lemaire, M. Hydrosiloxane–Ti(OiPr)₄: An Efficient System for the Reduction of Primary Amides into Primary Amines as Their Hydrochloride Salts. *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52* (32), 4072–4075. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.109>.
- (28) Rendler, S.; Oestreich, M. Polishing a Diamond in the Rough: “Cu-H” Catalysis with Silanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (4), 498–504. <https://doi.org/10.1002/anie.200602668>.
- (29) Deutsch, C.; Krause, N.; Lipshutz, B. H. CuH-Catalyzed Reactions. *Chem. Rev.* **2008**, *108* (8), 2916–2927. <https://doi.org/10.1021/cr0684321>.
- (30) Lipshutz, B. Rediscovering Organocopper Chemistry Through Copper Hydride. It’s All About the Ligand. *Synlett* **2009**, *2009* (04), 509–524. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1087923>.
- (31) Chakraborty, S.; Krause, J. A.; Guan, H. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by Nickel PCP-Pincer Hydride Complexes. *Organometallics* **2009**, *28* (2), 582–586. <https://doi.org/10.1021/om800948f>.
- (32) Fontaine, F.-G.; Nguyen, R.-V.; Zargarian, D. Hydrosilylation of Alkenes and Ketones Catalyzed by Nickel(II) Indenyl Complexes. *Can. J. Chem.* **2003**, *81* (11), 1299–1306. <https://doi.org/10.1139/v03-133>.
- (33) Irrgang, T.; Schareina, T.; Kempe, R. The Development of an Enantioselective Nickel Hydrosilylation Catalyst System via Multi-Substrate Screening. *J. Mol. Catal. A.* **2006**, *257* (1–2), 48–52. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.04.002>.
- (34) Kong, Y. K.; Kim, J.; Choi, S.; Choi, S.-B. Hydrosilylation and Double Silylation of Carbonyl Compounds with 1,1'-Bis(Dimethylsilyl)Ferrocene Using Nickel- and Platinum-Catalysts. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48* (11), 2033–2036. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.01.009>.

- (35) Tran, B. L.; Pink, M.; Mindiola, D. J. Catalytic Hydrosilylation of the Carbonyl Functionality via a Transient Nickel Hydride Complex. *Organometallics* **2009**, *28* (7), 2234–2243. <https://doi.org/10.1021/om801160j>.
- (36) Díez-González, S.; Nolan, S. P. Stereoelectronic Parameters Associated with N-Heterocyclic Carbene (NHC) Ligands: A Quest for Understanding. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5–6), 874–883. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.10.004>.
- (37) McGuinness, D. S.; Saendig, N.; Yates, B. F.; Cavell, K. J. Kinetic and Density Functional Studies on Alkyl-Carbene Elimination from Pd(II) Heterocyclic Carbene Complexes: A New Type of Reductive Elimination with Clear Implications for Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (17), 4029–4040. <https://doi.org/10.1021/ja003861g>.
- (38) Becker, E.; Stingl, V.; Dazinger, G.; Puchberger, M.; Mereiter, K.; Kirchner, K. Facile Migratory Insertion of a N-Heterocyclic Carbene into a Ruthenium–Carbon Double Bond: A New Type of Reaction of a NHC Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (20), 6572–6573. <https://doi.org/10.1021/ja061454k>.
- (39) Ritleng, V.; Oertel, A. M.; Chetcuti, M. J. Half-Sandwich NHC-Nickel(II) Complexes as Pre-Catalysts for the Fast Suzuki Coupling of Aryl Halides: A Comparative Study. *Dalton. Trans.* **2010**, *39* (35), 8153. <https://doi.org/10.1039/c0dt00021c>.
- (40) Henrion, M.; Chetcuti, M. J.; Ritleng, V. From Acetone Metalation to the Catalytic α -Arylation of Acyclic Ketones with NHC–Nickel(II) Complexes. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (35), 4624–4627. <https://doi.org/10.1039/C4CC00959B>.
- (41) Kelly, R. A.; Scott, N. M.; Díez-González, S.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P. Simple Synthesis of CpNi(NHC)Cl Complexes (Cp = Cyclopentadienyl; NHC = N-Heterocyclic Carbene). *Organometallics* **2005**, *24* (14), 3442–3447. <https://doi.org/10.1021/om0501879>.
- (42) Buchowicz, W.; Koziół, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Lis, T.; Pasynekiewicz, S.; Pęcherzewska, A.; Pietrzykowski, A. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Cyclopentadienylnickel(II): Synthesis, Structure and Catalytic Activity in Styrene Polymerization. *J. Mol. Catal. A.* **2006**, *257* (1–2), 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.05.061>.
- (43) Buchowicz, W.; Wojtczak, W.; Pietrzykowski, A.; Lupa, A.; Jerzykiewicz, L. B.; Makal, A.; Woźniak, K. Synthesis, Structure, and Polymerization Activity of Cyclopentadienylnickel(II) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Selective Cross-Metathesis in Metal Coordination Spheres. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010* (4), 648–656. <https://doi.org/10.1002/ejic.200900843>.
- (44) Postigo, L.; Royo, B. N-Heterocyclic Carbene Complexes of Nickel as Efficient Catalysts for Hydrosilylation of Carbonyl Derivatives. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (14–15), 2613–2618. <https://doi.org/10.1002/adsc.201200389>.
- (45) Wei, Y.; Liu, S.-X.; Mueller-Bunz, H.; Albrecht, M. Synthesis of Triazolylidene Nickel Complexes and Their Catalytic Application in Selective Aldehyde Hydrosilylation. *ACS Catal.* **2016**, *6* (12), 8192–8200. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02269>.
- (46) Bheeter, L. P.; Henrion, M.; Brelot, L.; Darcel, C.; Chetcuti, M. J.; Sortais, J.-B.; Ritleng, V. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by an N-Heterocyclic Carbene-Nickel Hydride Complex under Mild Conditions. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354* (14–15), 2619–2624. <https://doi.org/10.1002/adsc.201200460>.
- (47) de Vries, J. G. The Heck Reaction in the Production of Fine Chemicals. *Can. J. Chem.* **2001**, *79* (5–6), 1086–1092. <https://doi.org/10.1139/v01-033>.

- (48) Tucker, C.; de Vries, J. G. Homogeneous Catalysis for the Production of Fine Chemicals. Palladium- and Nickel-Catalysed Aromatic Carbon–Carbon Bond Formation. *Top. Catal.* **2002**, *19* (1), 111–118. <https://doi.org/10.1023/A:1013841518270>.
- (49) Cole-Hamilton, D. J. Homogeneous Catalysis--New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling. *Science*. **2003**, *299*, 1702–1706. <https://doi.org/10.1126/science.1081881>.
- (50) Sommer, W. J.; Weck, M. Supported N-Heterocyclic Carbene Complexes in Catalysis. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (5–6), 860–873. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.07.004>.
- (51) Monge-Marcet, A.; Pleixats, R.; Cattoën, X.; Wong Chi Man, M. Imidazolium-Derived Organosilicas for Catalytic Applications. *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (9), 1544. <https://doi.org/10.1039/c1cy00287b>.
- (52) Ranganath, K. V. S.; Onitsuka, S.; Kumar, A. K.; Inanaga, J. Recent Progress of N-Heterocyclic Carbenes in Heterogeneous Catalysis. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (9), 2161–2181. <https://doi.org/10.1039/c3cy00118k>.
- (53) Oertel, A. M.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. J. Synthesis and Catalytic Activity in Suzuki Coupling of Nickel Complexes Bearing n-Butyl- and Triethoxysilylpropyl-Substituted NHC Ligands: Toward the Heterogenization of Molecular Catalysts. *Organometallics* **2012**, *31* (7), 2829–2840. <https://doi.org/10.1021/om201101g>.
- (54) Occhipinti, G.; Jensen, V. R.; Törnroos, K. W.; Frøystein, N. Å.; Bjørsvik, H.-R. Synthesis of a New Bidentate NHC–Ag(I) Complex and Its Unanticipated Reaction with the Hoveyda–Grubbs First Generation Catalyst. *Tetrahedron* **2009**, *65* (34), 7186–7194. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2009.05.095>.
- (55) Liu, J.; Chen, J.; Zhao, J.; Zhao, Y.; Li, L.; Zhang, H. A Modified Procedure for the Synthesis of 1-Arylimidazoles. *Synthesis* **2003**, (17), 2661–2666. <https://doi.org/10.1055/s-2003-42444>.
- (56) Oertel, A.; Ritleng, V.; Chetcuti, M. N'-Activation of N-Arylimidazoles: Facile Syntheses of N-Alkyl-N'-Aryl-imidazolium Iodides from Less Expensive Chloro Substrates. *Synthesis* **2009**, (10), 1647–1650. <https://doi.org/10.1055/s-0028-1088053>.
- (57) Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. An Improved Synthesis of Sodium and Potassium Cyclopentadienide. *Organometallics* **2003**, *22* (4), 877–878. <https://doi.org/10.1021/om0207865>.
- (58) Oertel, A. M.; Freudenreich, J.; Gein, J.; Ritleng, V.; Veiros, L. F.; Chetcuti, M. J. Intramolecular Nitrile C–H Bond Activation in Nickel NHC Complexes: A Route to New Nickelacycles. *Organometallics* **2011**, *30* (12), 3400–3411. <https://doi.org/10.1021/om200246k>.
- (59) Abernethy, C. D.; Alan H; Cowley; Jones, R. A. Reaction of Nickelocene with 1,3-Dimesitylimidazolium Chloride. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596* (1–2), 3–5. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(99\)00557-4](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(99)00557-4).
- (60) Ait Khouya, A.; Mendez Martinez, M. L.; Bertani, P.; Romero, T.; Favier, D.; Roland, T.; Guidal, V.; Bellière-Baca, V.; Edouard, D.; Jierry, L.; Ritleng, V. Coating of Polydopamine on Polyurethane Open Cell Foams to Design Soft Structured Supports for Molecular Catalysts. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (79), 11960–11963. <https://doi.org/10.1039/c9cc05379d>.
- (61) Ulm, F.; Poblador-Bahamonde, A. I.; Choppin, S.; Bellemin-Laponnaz, S.; Chetcuti, M.

- J.; Achard, T.; Ritleng, V. Synthesis, characterization, and catalytic application in aldehyde hydrosilylation of half-sandwich nickel complexes bearing (κ^1 -C)- and hemilabile (κ^2 -C,S)-thioether-functionalised NHC ligands. *Dalton. Trans.* **2018**, 47 (47), 17134–17145. <https://doi.org/10.1039/C8DT03882A>.
- (62) *Modern Reduction Methods*. Andersson, P. G.; Munslow, I. J. Eds; Wiley-VCH: Verlag, GmbH et Co, KGaA : Weinheim, **2008**. <https://doi.org/10.1002/9783527622115>
- (63) Gladiali, S.; Alberico, E. Asymmetric Transfer Hydrogenation: Chiral Ligands and Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35 (3), 226–236. <https://doi.org/10.1039/B513396C>.
- (64) Wang, D.; Astruc, D. The Golden Age of Transfer Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2015**, 115 (13), 6621–6686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00203>.
- (65) Dub, P. A.; Ikariya, T. Catalytic Reductive Transformations of Carboxylic and Carbonic Acid Derivatives Using Molecular Hydrogen. *ACS Catal.* **2012**, 2 (8), 1718–1741. <https://doi.org/10.1021/cs300341g>.
- (66) Blaser, H.-U.; Buser, H.-P.; Coers, K.; Hanreich, R.; Jalett, H.-P.; Jelsch, E.; Pugin, B.; Schneider, H.-D.; Spindler, F.; Wegmann, A. ChemInform Abstract: The Chiral Switch of Metolachlor. The Development of a Large-Scale Enantioselective Catalytic Process. *CHIMIA* **1999**, 53 (6), 275-280. <https://doi.org/10.1002/chin.199937282>.
- (67) Tang, W.; Zhang, X. New Chiral Phosphorus Ligands for Enantioselective Hydrogenation. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (8), 3029–3070. <https://doi.org/10.1021/cr020049i>.
- (68) Xie, J.-H.; Zhu, S.-F.; Zhou, Q.-L. Transition Metal-Catalyzed Enantioselective Hydrogenation of Enamines and Imines. *Chem. Rev.* **2011**, 111 (3), 1713–1760. <https://doi.org/10.1021/cr100218m>.
- (69) Zhang, X.; Taketomi, T.; Yoshizumi, T.; Kumobayashi, H.; Akutagawa, S.; Mashima, K.; Takaya, H. Asymmetric Hydrogenation of Cycloalkanones Catalyzed by BINAP-Iridium(I)-Aminophosphine Systems. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (8), 3318–3319. <https://doi.org/10.1021/ja00061a036>.
- (70) Doucet, H.; Ohkuma, T.; Murata, K.; Yokozawa, T.; Kozawa, M.; Katayama, E.; England, A. F.; Ikariya, T.; Noyori, R. Trans-[RuCl₂(Phosphane)₂(1,2-Diamine)] and Chiral trans-[RuCl₂(Diphosphane)(1,2-Diamine)]: Shelf-Stable Precatalysts for the Rapid, Productive, and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37 (12), 1703–1707. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980703\)37:12<1703::AID-ANIE1703>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980703)37:12<1703::AID-ANIE1703>3.0.CO;2-I).
- (71) Sánchez-Delgado, R. A.; Medina, M.; López-Linares, F.; Fuentes, A. The chemistry and catalytic properties of ruthenium and osmium compounds. Part 7. Regioselective hydrogenation of cinnamaldehyde (3-phenyl-2-propenal) catalyzed by Ru and Os triphenylphosphine complexes in homogeneous solution and by meta-sulfonatophenyl-diphenyldiphosphine (TPPMS) and tris-meta-sulfonato-phenylphosphine (TPPTS) derivatives in an aqueous biphasic system. *J. Mol. Catal. A.* **1997**, 116 (1–2), 167–177. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(96\)00191-4](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(96)00191-4).
- (72) Noyori, R. Asymmetric Catalysis: Science and Opportunities (Nobel Lecture 2001). *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345 (12), 15–32. <https://doi.org/10.1002/adsc.200390002>.
- (73) Warad, I.; Al-Resayes, S.; Al-Othman, Z.; Al-Deyab, S. S.; Kenawy, E.-R. Synthesis and Spectroscopic Identification of Hybrid 3-(Triethoxysilyl)Propylamine Phosphine Ruthenium(II) Complexes. *Molecules* **2010**, 15 (5), 3618–3633. <https://doi.org/10.3390/molecules15053618>.

- (74) Noyori, R.; Ohkuma, T. Rapid, Productive and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71* (8), 1493–1501. <https://doi.org/10.1351/pac199971081493>.
- (75) Ohkuma, T.; Koizumi, M.; Doucet, H.; Pham, T.; Kozawa, M.; Murata, K.; Katayama, E.; Yokozawa, T.; Ikariya, T.; Noyori, R. Asymmetric Hydrogenation of Alkenyl, Cyclopropyl, and Aryl Ketones. RuCl₂(Xylbinap)(1,2-Diamine) as a Precatalyst Exhibiting a Wide Scope. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (51), 13529–13530. <https://doi.org/10.1021/ja983257u>.
- (76) Pekkarinen, L.; Autio, P.; Pekkarinen, A.; Andresen, A. F.; Sandström, M. Kinetics of Formation of Anhydroretinol from Retinyl Acetate in Acetic Acid, and from Retinyl Acetate and Retinol in Ethanol and Ethanol--Water Mixtures Containing Hydrogen Chloride. *Acta Chem. Scand.* **1976**, *30a*, 285–288. <https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.30a-0285>.
- (77) Henbest, H. B.; Jones, E. R. H.; Owen, T. C. Studies in the Polyene Series. Part LII. Oxidation of Vitamin A₁ and Retinene₁ by Manganese Dioxide. *J. Chem. Soc.* **1957**, 4909. <https://doi.org/10.1039/jr9570004909>.
- (78) Grosselin, J.-M. Mercier, G. Process For the Preparation of Vitamin A. US 4906795A, **1990**.
- (79) Fache, E.; Mercier, C.; Pagnier, N.; Despeyroux, B.; Panster, P. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes Catalyzed by Supported Aqueous-Phase Catalysts and Supported Homogeneous Catalysts. *J. Mol. Catal.* **1993**, *79* (1–3), 117–131. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)85095-B](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)85095-B).
- (80) Ward, D. E.; Rhee, C. K. Chemoselective Reductions with Sodium Borohydride. Aldehydes vs. Ketones. *Synth. Commun.* **1988**, *18* (16–17), 1927–1933. <https://doi.org/10.1080/00397918808068259>.
- (81) Noyori, R.; Ohkuma, T. Asymmetric Catalysis by Architectural and Functional Molecular Engineering: Practical Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of Ketones. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (1), 40–73. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010105\)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010105)40:1<40::AID-ANIE40>3.0.CO;2-5).
- (82) Warad, I. Supported and Non-Supported Ruthenium(II)/Phosphine/[3-(2-Aminoethyl)Aminopropyl]Trimethoxysilane Complexes and Their Activities in the Chemoselective Hydrogenation of Trans-4-Phenyl-3-Butene-2-Al. *Molecules* **2010**, *15* (7), 4652–4669. <https://doi.org/10.3390/molecules15074652>.
- (83) Wang, C.; Villa-Marcos, B.; Xiao, J. Hydrogenation of Imino Bonds with Half-Sandwich Metal Catalysts. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (35), 9773–9785. <https://doi.org/10.1039/c1cc12326b>.
- (84) Samec, J. S. M.; Bäckvall, J. E. Ruthenium-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Imines by Propan-2-ol in Benzene. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8* (13), 2955–2961. [https://doi.org/10.1002/1521-3765\(20020703\)8:13<2955::AID-CHEM2955>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/1521-3765(20020703)8:13<2955::AID-CHEM2955>3.0.CO;2-Q).
- (85) Ito, M.; Hirakawa, M.; Murata, K.; Ikariya, T. Hydrogenation of Aromatic Ketones Catalyzed by (η^5 -C₅(CH₃)₅)Ru Complexes Bearing Primary Amines. *Organometallics* **2001**, *20* (3), 379–381. <https://doi.org/10.1021/om000912+>.
- (86) Casey, C. P.; Johnson, J. B. Kinetic Isotope Effect Evidence for a Concerted Hydrogen Transfer Mechanism in Transfer Hydrogenations Catalyzed by [p-(Me₂CH)C₆H₄Me]Ru-(NHCHPhCHPhNSO₂C₆H₄-p-CH₃). *J. Org. Chem.* **2003**, *68* (5), 1998–2001. <https://doi.org/10.1021/jo0205457>.

- (87) Ikariya, T.; Kayaki, Y.; Koike, T.; Arita, S. Synthesis and Reactivities of Cplr Amide and Hydride Complexes Bearing C–N Chelate Ligands. *Organometallics* **2008**, No. 27, 2795–2805.
- (88) Leitner, W.; Brown, J. M.; Brunner, H. Asymmetric Catalysis. 80. Mechanistic Aspects of the Rhodium-Catalyzed Enantioselective Transfer Hydrogenation of α , β -Unsaturated Carboxylic Acids Using Formic Acid/Triethylamine (5:2) as the Hydrogen Source. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (1), 152–159. <https://doi.org/10.1021/ja00054a021>.
- (89) Saburi, M.; Ohnuki, M.; Ogasawara, M.; Takahashi, T.; Uchida, Y. Asymmetric Transfer Hydrogenation of Prochiral Carboxylic Acids Catalyzed by a Five-Coordinate Ru(II)-Binap Complex. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33 (39), 5783–5786. [https://doi.org/10.1016/0040-4039\(92\)89031-7](https://doi.org/10.1016/0040-4039(92)89031-7).
- (90) Namy, J. L.; Soupe, J.; Collin, J.; Kagan, H. B. New Preparations of Lanthanide Alkoxides and Their Catalytical Activity in Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer Reactions. *J. Org. Chem.* **1984**, 49 (11), 2045–2049. <https://doi.org/10.1021/jo00185a053>.
- (91) W ilds, A. L. Reduction with Aluminum Alkoxides. John Wiley & Sons, Inc. **2011**, 02, 178–223. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or002.05>
- (92) Noyori, R.; Hashiguchi, S. Asymmetric Transfer Hydrogenation Catalyzed by Chiral Ruthenium Complexes. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30 (2), 97–102. <https://doi.org/10.1021/ar9502341>.
- (93) Djerassi, C. The Oppenauer Oxidation. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc. 2011; pp 207–272. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or006.05>.
- (94) Birch, A. J.; Williamson, D. H. Homogeneous Hydrogenation Catalysts in Organic Synthesis. In *Organic Reactions*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA; 1976; pp 1–186. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or024.01>.
- (95) de Graauw, C. F.; Peters, J. A.; van Bekkum, H.; Huskens, J. Meerwein-Ponndorf-Verley Reductions and Oppenauer Oxidations: An Integrated Approach. *Synthesis* **1994**, 1994 (10), 1007–1017. <https://doi.org/10.1055/s-1994-25625>.
- (96) Matteoli, U.; Frediani, P.; Bianchi, M.; Botteghi, C.; Gladiali, S. Asymmetric Homogeneous Catalysis by Ruthenium Complexes. *J. Mol. Catal.* **1981**, 12 (3), 265–319. [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(81\)85035-3](https://doi.org/10.1016/0304-5102(81)85035-3).
- (97) Zassinovich, G.; Mestroni, G.; Gladiali, S. Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **1992**, 92 (5), 1051–1069. <https://doi.org/10.1021/cr00013a015>.

Chapitre IV

**Semi-hydrogénation d'alcynes à température et pression ambiante
à l'aide de catalyseurs à base de Pd/C : vers des catalyseurs
hétérogènes d'hydrogénation sur support structuré souple**

Chapitre IV

Semi-hydrogénation d'alcynes à température et pression ambiante à l'aide de catalyseurs à base de Pd/C : vers des catalyseurs hétérogènes d'hydrogénation sur support structuré souple

Table des matières

I) Introduction	128
II) Résultats et discussion.....	129
II-1) Préparation et caractérisation des catalyseurs Pd/C	129
II-1-1) Préparation de Pd _{NH3} (1%)/C (1), PdNO ₃ (1%)/C (2) par sonication	129
II-1-2) Préparation de Pd ⁰ (1%)/C (3) par imprégnation-calcination-réduction.....	129
II-1-3) Caractérisations des catalyseurs (1) et (2)	130
II-2) Tests Catalytiques.....	131
II-2-1) Semi-hydrogénation du phénylacétylène catalysée par 1, 2 et 4.....	132
II-2-2) Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysée par 1, 2 et 4.....	134
II-2-3) Semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par 1, 2, 3 et 4.....	135
II-2-4) Semi-hydrogénation du 3-hexyne : influence de la vitesse du débit de H ₂	137
II-2-5) Réutilisabilité de Pd _{NH3} (1%)/C (1) pour la semi-hydrogénation du 3-hexyne	138
II-2-6) Test de lixiviation	139
II-2-7) Caractérisation de 1 et 2 après réaction.....	139
II-3) Immobilisation de Pd _{NH3-imp} (1%)/C (5) sur une mousse à cellule ouverte de polyuréthane (OCPUF).....	140
II-3-1) Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysé par OCPUF@Pd _{NH3} /C-5	142
III) Conclusion et perspectives.....	144
IV) Partie expérimentale.....	144
IV-1) Materials and methods.....	144
IV-2) Experimental procedures	145
IV-3) Références	147

I) Introduction

Les réactions d'hydrogénation sont considérées comme une des transformations les plus importantes en chimie organique. En particulier, l'hydrogénation sélective des alcynes en alcènes constitue un véritable défi en chimie organique et est une importante réaction de l'industrie chimique.^{1,2} Les alcènes ont en effet un large panel d'applications dans l'industrie chimique depuis celles d'intermédiaires en chimie fine,³ à leur utilisation comme monomère dans la production de polymères.⁴ Leur production nécessite des catalyseurs finement calibrés capables d'hydrogéner les alcynes en alcènes tout en inhibant l'étape d'hydrogénation des alcènes en alcanes et l'isomérisation de la double liaison. Les catalyseurs à base de métaux du groupe du platine sont typiquement très actifs pour les réactions d'hydrogénation, mais souffrent souvent d'un manque de sélectivité vers les alcènes.^{5,6} Les approches utilisées pour augmenter leur chimiosélectivité reposent sur l'addition de ligands, généralement azotés, phosphorés ou soufrés,⁷⁻¹⁰ ou sur l'addition d'un deuxième métal moins actif.^{8,11-14} L'exemple le plus emblématique dans ce domaine est sans doute le catalyseur de Lindlar (1952), composé de Pd/CaCO₃, partiellement empoisonné avec des traces de plomb (PbO₂) et de quinoline. Cependant, sa désactivation et la présence de plomb constituent des gros inconvénients pour son utilisation dans des procédés écologiquement acceptables.¹⁵ La recherche de catalyseurs efficaces à basse pression de H₂, hautement sélectifs, sans ligands ou co-catalyseur qui souvent renchérissent considérablement le prix du catalyseur, et faciles à mettre en œuvre est donc toujours hautement désirable.¹⁵⁻²⁰

Durant cette dernière décennie les matériaux à base carbone ont suscité un intérêt croissant tant dans le domaine académique que dans l'industrie du fait de leurs propriétés exceptionnelles, à savoir surface spécifique élevée, inertie chimique, résistance à la corrosion, leur permettant ainsi d'être utilisés avec efficacité en tant que support de catalyseurs pour le palladium.^{21,22}

Dans ce contexte, nous avons développé, en collaboration avec le Dr. C. Pham-Huu et le Dr. H. Ba de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES – UMR 7515), des catalyseurs à base de [PdCl₂(NH₃)₄]•H₂O (1 %) ou de [Pd(NO₃)₂]•xH₂O (1 %) dispersé par simple sonication sur du noir de carbone. Cette méthode simple, rapide, à moindre coût, et sans étapes de calcination et de réduction à haute température, fournit des catalyseurs efficaces et sélectifs pour la semi-hydrogénation d'alcynes terminaux et internes dans des conditions douces. En outre, afin d'évaluer l'apport de notre support structuré souple dans une réaction gaz-liquide et de faciliter la filtration de

ces catalyseurs sous forme de poudre, nous avons étudié la possibilité de greffer directement ces catalyseurs sur des mousses OCPUF sans l'utilisation de PDA pour la semi-hydrogénation du 1-heptyne.

II) Résultats et discussion

II-1) Préparation et caractérisation des catalyseurs Pd/C

II-1-1) Préparation de Pd_{NH3}(1%)/C (1), Pd_{NO3}(1%)/C (2) par sonication

La synthèse des catalyseurs de Pd sur noir de carbone a été réalisée par simple sonication des précurseurs de Pd en présence de carbone en milieu alcoolique dilué. Ainsi, une suspension de noir de carbone dans un mélange eau-éthanol a été soumise à un procédé de sonication (50 Hz) assisté par agitation pendant 20 min à température ambiante afin d'obtenir une fine dispersion du carbone et d'induire des défauts à la surface de la matrice de carbone, puis 1 % en masse de dichlorure de tétraamminepalladium(II) monohydrate ($[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$) ou de nitrate de palladium(II) hydrate ($[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$) a été ajouté à la suspension de carbone ainsi obtenue suivi d'une nouvelle phase de sonication pendant 10 min (**Figure 1**). Le composite résultant a ensuite été séché à 110 °C pendant 5-12 h pour donner respectivement Pd_{NH3}(1%)/C (1) ou Pd_{NO3}(1%)/C (2). Les matériaux résultants ont été caractérisés par TEM.

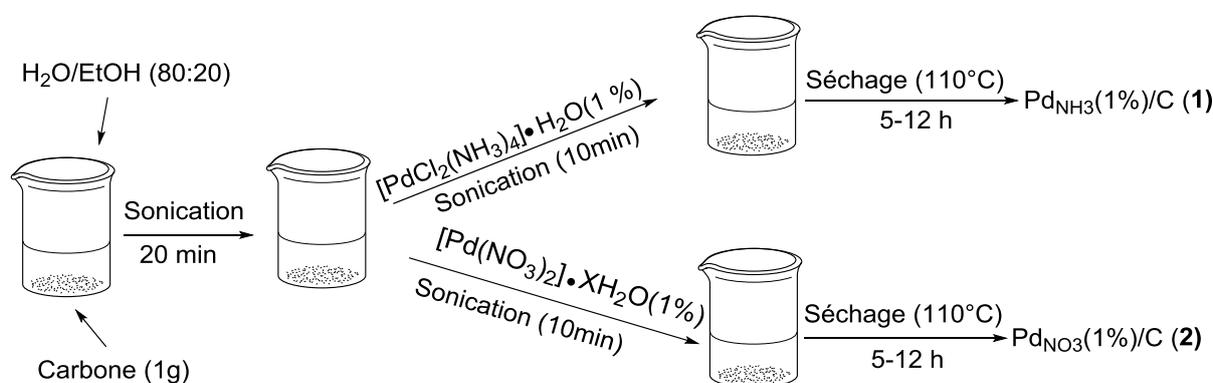


Figure 1. Préparation de Pd_{NO3}(1%)/C (1) et Pd_{NH3}(1%)/C (2) par sonication.

II-1-2) Préparation de Pd⁰(1%)/C (3) par imprégnation-calcination-réduction

Un catalyseur Pd⁰(1%)/C (3) a été préparé par une méthode d'imprégnation-calcination-réduction classique. Pour ce faire, une solution aqueuse de $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ contenant 1 % de Pd par rapport à la masse de carbone a été imprégnée sur le support selon une méthode classique d'imprégnation. Le composite ainsi obtenu a ensuite été séché à 110 °C pendant 5-12 h, soumis à un traitement thermique entre 250-350 °C sous air pendant 2 h

afin d'éliminer les résidus organiques et les impuretés, puis réduit sous atmosphère d'hydrogène (50 mL/min) à des températures comprises entre 300-450 °C pendant 1 h pour réduire le palladium sous forme d'oxydes en palladium métallique. Ce catalyseur a été utilisé à des fins de comparaison avec nos deux catalyseurs préparés par sonication, **1** et **2**, de même qu'un catalyseur disponible commercialement, Pd(10%)/C (**4**).

II-1-3 Caractérisations des catalyseurs (1) et (2)

Les deux catalyseurs préparés par sonication ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (TEM) afin de déterminer la forme du Pd sur le carbone. Les images TEM de Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) (**Figure 3**), comparées à celles du carbone soniqué (**Figure 2**), révèlent la présence de Pd sous forme de structures nanométriques d'allures variables, dispersés de manière aléatoire sur toute la surface du carbone et se superposant par endroit. Les images TEM de Pd_{NO₃}(1%)/C (**2**), quant à elles, montrent la présence de Pd, à la fois, sous forme de nanoparticules de taille moyenne de l'ordre de 20 nm, et sous forme d'agrégats de taille et structure variable dispersés sur toute la surface du matériau carboné (**Figure 4**).

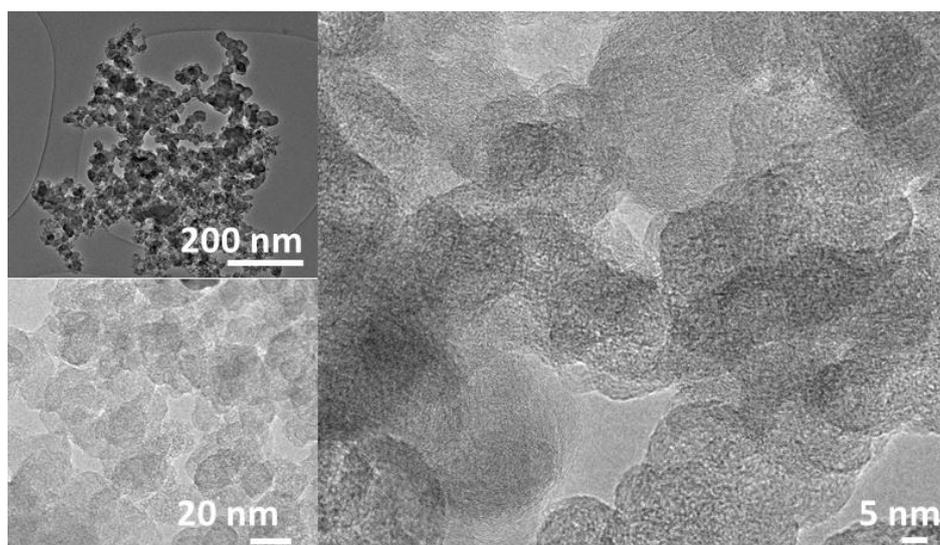


Figure 2. Images TEM du noir de carbone soniqué.

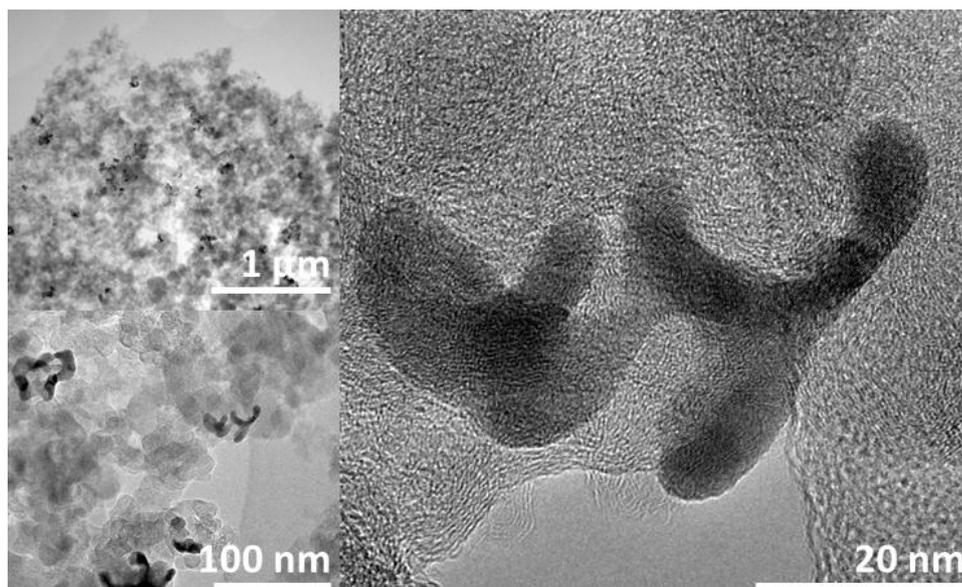


Figure 3. Images TEM de Pd_{NH₃}(1%)/C (1).

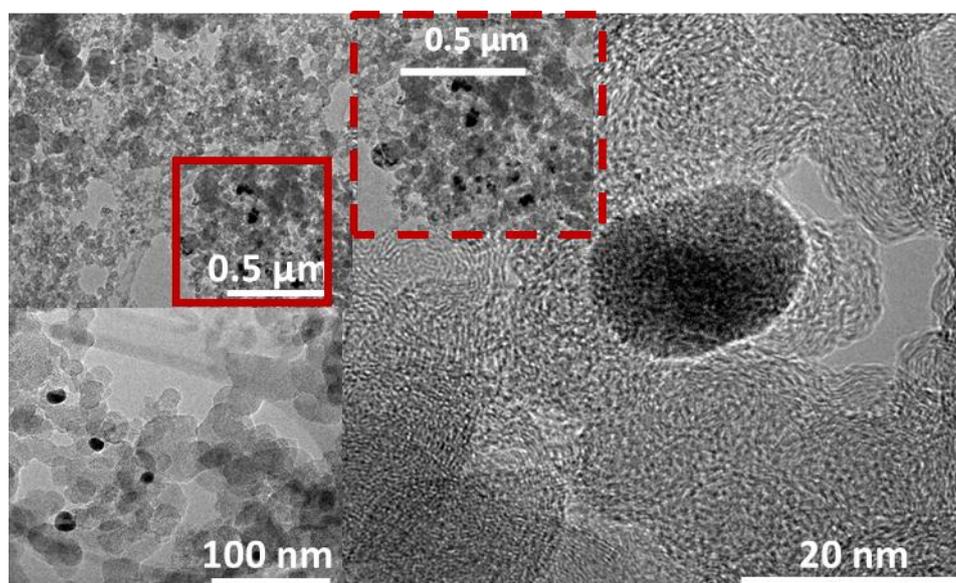


Figure 4. Images TEM de Pd_{NO₃}(1%)/C (2).

II-2) Tests Catalytiques

Les activités catalytiques de Pd_{NH₃}(1%)/C (1) et Pd_{NO₃}(1%)/C (2) ont été évaluées et comparées à celles de Pd⁰(1%)/C (3) ou de Pd(10%)/C (4) pour la semi-hydrogénation d'alcynes terminaux (phénylacétylène, 1-heptyne) et internes (3-hexyne) dans des conditions douces. Pour ce faire, dans une expérience type, le catalyseur 1, 2 ou 3 (100 mg, soit $9,40 \cdot 10^{-3}$ mmol Pd; 0,62 mol%) ou 4 (10 mg) a été activé sous flux de H₂ (5 mL/min) dans l'éthanol (20 mL) pendant 30 minutes, puis l'alcyne (1,52 mmol) a été ajouté, et la suspension agitée (600 tr/min) sous flux de H₂ (5,0 mL/min) à température ambiante jusqu'à

consommation complète de l'alcyne. L'avancement de la réaction a été suivi par chromatographie en phase gazeuse (CPG), et le dispositif expérimental utilisé est présenté **Figure 5**.

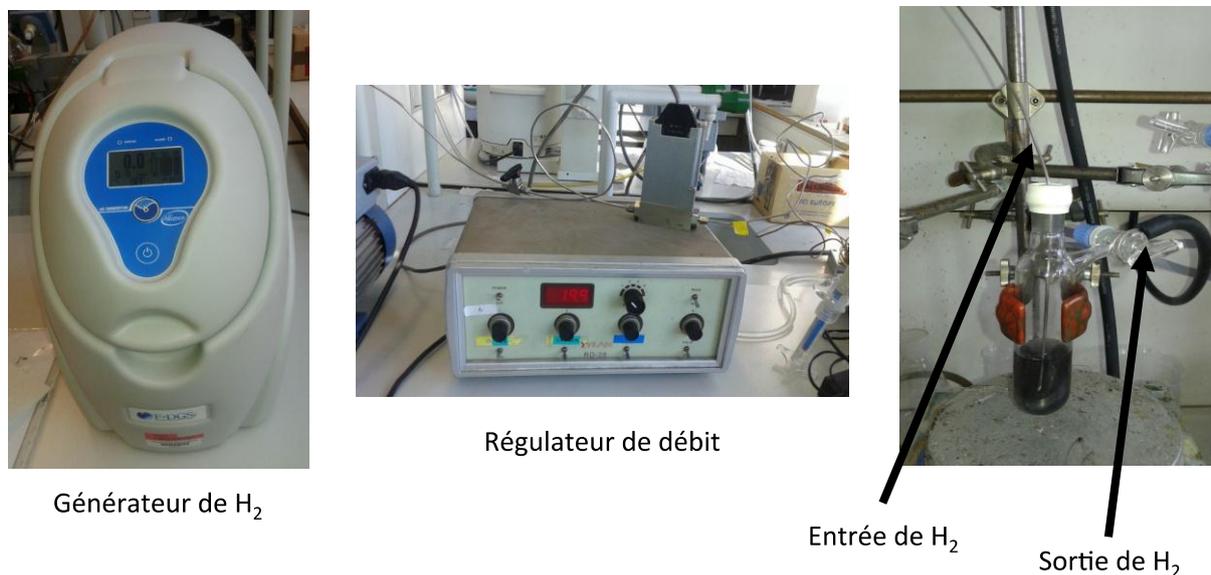


Figure 5. Dispositif expérimental utilisé pour la semi-hydrogénation des alcynes.

II-2-1) Semi-hydrogénation du phénylacétylène catalysée par **1**, **2** et **4**

La semi-hydrogénation du phénylacétylène, qui est une réaction de grande importance industrielle étant donnée la nécessité d'éliminer ce dernier des plants de production de polystyrène afin d'éviter l'empoisonnement des catalyseurs de polymérisation,¹⁵ a été étudiée avec Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) (**Figure 6A**) et Pd_{NO₃}(1%)/C (**2**) (**Figure 6B**). Une conversion de 98 % avec une sélectivité de 96 % en styrène, soit un rendement de 94%, ont été obtenus avec le catalyseur **1** après 55 min de réaction (TOF = 172 h⁻¹) (**Tableau 1, entrée 1**). Le catalyseur **2** convertit complètement le phénylacétylène en 50 min de réaction (TOF = 194 h⁻¹) avec une sélectivité de 92 % en styrène (**entrée 2**). La différence d'activité/sélectivité entre ses deux catalyseurs semble donc minime avec ce substrat malgré la différence de morphologie et de taille des particules de Pd. De façon satisfaisante dans les deux cas, la production d'éthylbenzène ne débute réellement qu'une fois que le phénylacétylène a presque totalement été consommé. On note toutefois que la perte de sélectivité qui en résulte est 25% plus rapide pour **2** que pour **1** (**Tableau 1**). Ces résultats se comparent de façon avantageuse à ceux décrits par Cazorla-Amoros *et al.* avec des catalyseurs à base de Pd(1%) sur noir de carbone, charbon actif ou nanotubes de carbone, préparés par imprégnation de nanoparticules colloïdales de palladium générées selon la bien plus longue et plus coûteuse méthode de réduction par le solvant à partir de Pd(OAc)₂, et qui

nécessitent 30 mL/min de H₂ à 50 °C pour une sélectivité proche de 96%.^{23,24} Par contre, le catalyseur commercial **4** permet d'observer une conversion de 96 % avec une sélectivité de 95 % en styrène après seulement 30 min de réaction (TOF = 310 h⁻¹), mais avec une perte de sélectivité également presque deux fois supérieure une fois le phénylacétylène consommé (**Figure 6C; Tableau 1, entrée 3**), ce qui peut s'expliquer par une densité de sites actifs par unité de surface bien supérieure puisque la concentration massique en palladium est de 10% avec ce dernier.

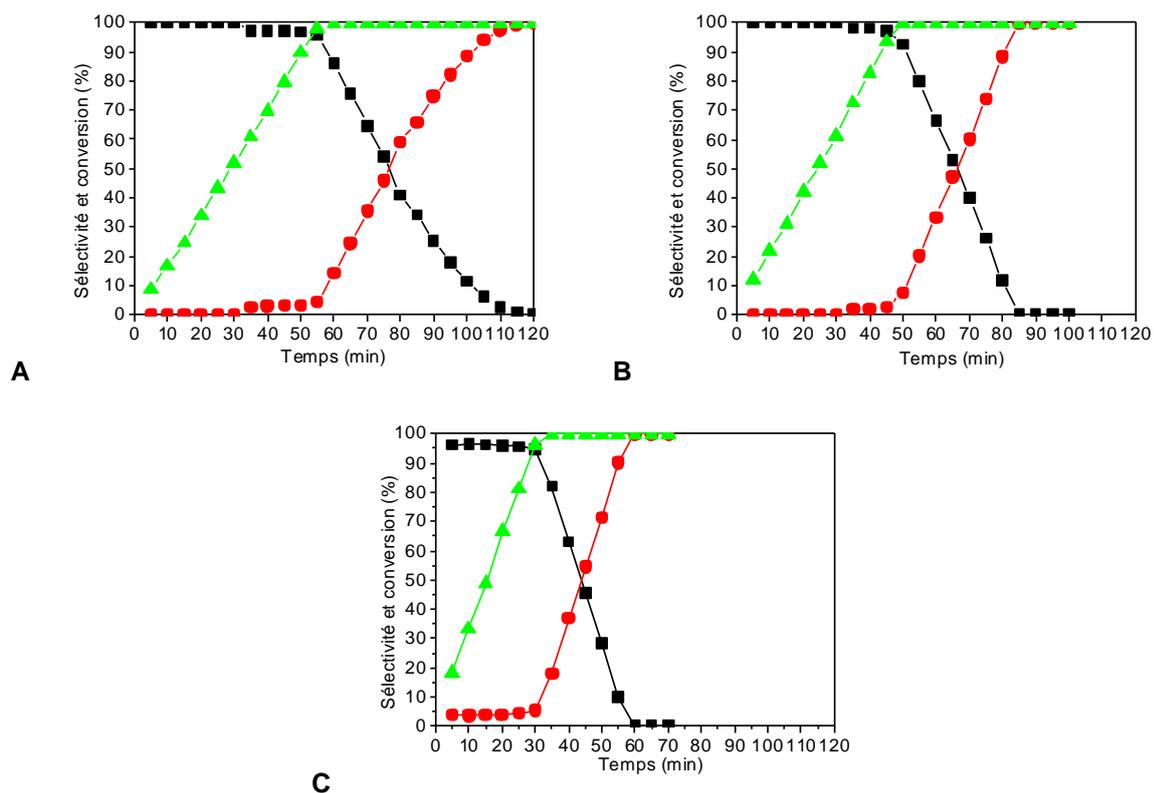
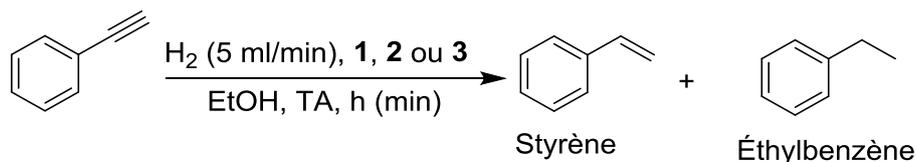


Figure 6. Semi-hydrogénation du phénylacétylène : (A) catalysée par **1**, (B) catalysée par **2** et (C) catalysée par **4**. En vert la conversion du phénylacétylène, en noir la sélectivité en styrène, et en rouge la sélectivité en éthylbenzène.

Tableau 1. Semi-hydrogénation du phénylacétylène catalysée par **1**, **2** et **4**.^a

Entrée	Catalyseur	Temps (min)	Conversion (%) ^c	Sélectivité (%) ^{c,d}	Rendement (%)	TOF (h ⁻¹) ^e	Pente sélectivité ^f
1	1	55	98	96	94	172	0,09
2	2	50	100	92	92	194	0,13
3 ^b	4	30	96	95	91	310	0,17

^a Conditions réactionnelles: Pd(1%)/C (100 mg, $9,40 \times 10^{-3}$ mmol. Pd; 0,618 mol%) est activé par H₂ (5,0 mL/min) dans 20 mL d'EtOH à température ambiante pendant 30 min, puis le phénylacétylène (1,52 mmol) est additionné et le milieu est agité sous flux de H₂ (5,0 mL/min) pendant 70-120 min à température ambiante. ^b 10 mg de Pd/C ont été introduits pour avoir 1 % de Pd dans le milieu réactionnel. ^c Conversions et sélectivités ont été déterminées par CPG. ^d Sélectivité en styrène. ^e Valeurs TOF calculées à partir des conversions maximales observées à un certain temps réactionnel. ^f Les pentes de perte de sélectivité en styrène ont été déterminées à partir des courbes de tendance.

II-2-2) Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysée par **1**, **2** et **4**

L'activité et la sélectivité des catalyseurs **1**, **2** et **4** ont ensuite été évaluées pour la semi-hydrogénation d'un alcyne terminal simple tel que le 1-heptyne dans les mêmes conditions que pour le phénylacétylène. Le catalyseur Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) permet d'observer une conversion totale avec une sélectivité de 93 % en 1-heptène en 50 min de réaction (**Figure 7A; Tableau 2, entrée 1**). Le catalyseur Pd_{NO₃}(1%)/C (**2**) quant à lui permet de convertir à 98 % le 1-heptyne en 45 min de réaction avec une sélectivité de 94 % (**Figure 7B; Tableau 2, entrée 2**). Dans les deux cas, une fois le 1-heptyne consommé, la chute de la sélectivité est beaucoup plus drastique que dans le cas du phénylacétylène en raison de la concomitance de l'hydrogénation du 1-heptène en heptane et de son isomérisation en 2- et 3-heptène (**Figure 7A et B**). De façon satisfaisante dans ce cas, le catalyseur commercial Pd(10%)/C (**4**) ne permet qu'une sélectivité de 74 % pour une conversion de 99 % en 40 min de réaction (**Figure 7C; Tableau 2, Entrée 2**), et s'avère donc nettement moins sélectif que Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) et Pd_{NO₃}(1%) (**2**).

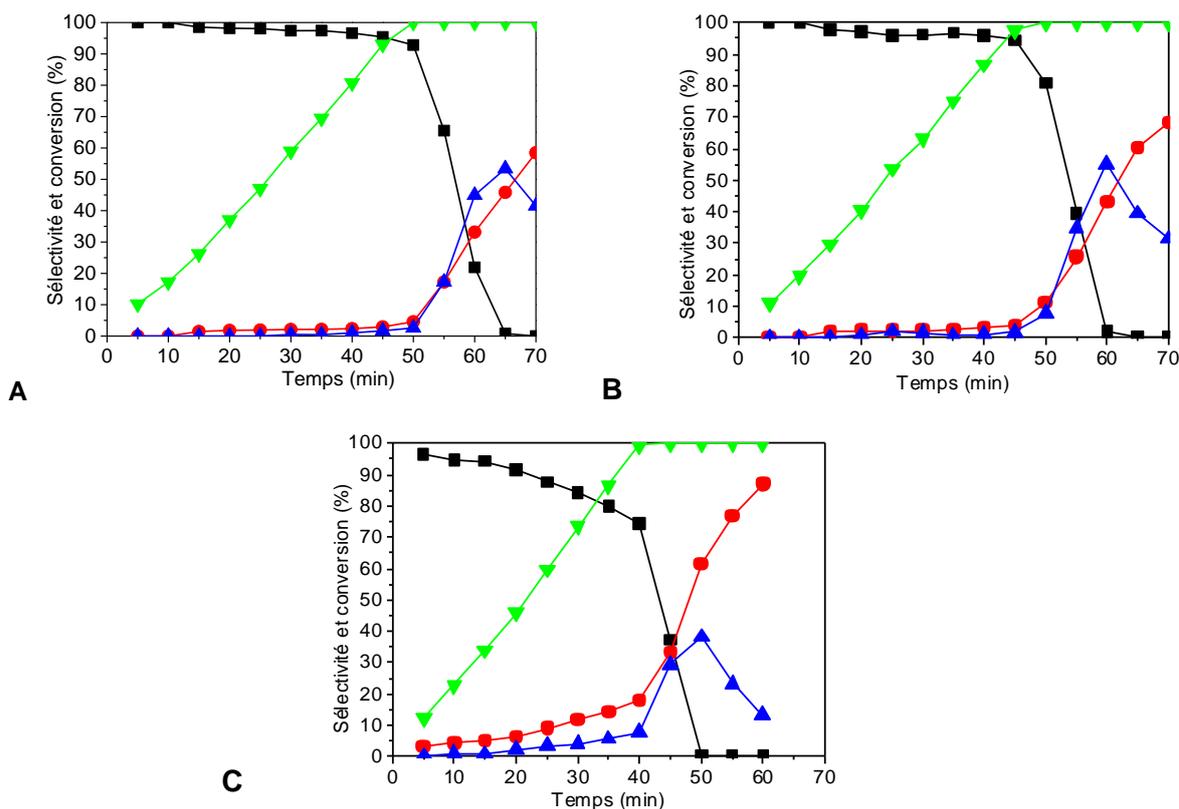
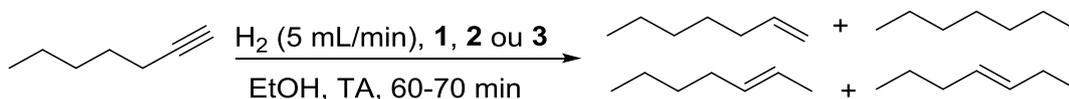


Figure 7. Semi-hydrogénation du 1-heptyne : (A) Catalysée par 1, (B) Catalysée par 2, et (C) Catalysée par 4. En vert la conversion de 1-heptyne, en noir la sélectivité en 1-heptène, en rouge la sélectivité en heptane et en bleu la sélectivité en 2- et 3-heptène.

Tableau 2. Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysée par 1, 2 et 4.^a



Entrée	Catalyseur	Temps (min)	Conversion (%) ^c	Sélectivité (%) ^{c,d}	Rendement (%)	TOF (h ⁻¹) ^e	Pente sélectivité ^f
1	1	50	100	93	93	194	0,31
2	2	45	98	94	92	211	0,32
3 ^b	4	40	99	74	73	240	0,37

^a Conditions réactionnelles : Pd(1%)/C (100 mg, 9,40 x 10⁻³ mmol. Pd; 0,618 mol%) est activé par H₂ (5,0 mL/min) dans 20 mL d'EtOH à température ambiante pendant 30 min, puis le 1-heptyne (1,52 mmol) est additionné et le milieu est agité sous flux de H₂ (5,0 mL/min) pendant 60-70 min à température ambiante. ^b 10 mg de Pd/C ont été introduits pour avoir 1 % de Pd dans le milieu réactionnel. ^c Conversions et sélectivités ont été déterminées par CPG. ^d Sélectivité en 1-heptène. ^e Valeurs TOF calculées à partir des conversions maximales observées à un certain temps réactionnel. ^f Les pentes de perte de sélectivité en 1-heptène ont été déterminées à partir des courbes de tendance.

II-2-3) Semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par 1, 2, 3 et 4

L'activité des systèmes catalytiques **1-4** a enfin été étudiée pour la semi-hydrogénation de l'alcyne interne, 3-hexyne, dans les mêmes conditions que pour les alcynes précédents (**Figure 8**). De manière satisfaisante, le catalyseur Pd_{NH3}(1%) (**1**) a permis de convertir

totallement le 3-hexyne avec une sélectivité de 98 % en 3-hexène après 50 min de réaction (TOF = 194 h⁻¹) (**Figure 8A; Tableau 3, entrée 1**). Dans le même temps, Pd_{NO₃}(1%) (**2**) donne une conversion de 99 % avec une sélectivité de 97 % (TOF = 192 h⁻¹) (**Figure 8B; Tableau 3, entrée 2**). A l'inverse des cas précédents le catalyseur **1** montre ici une diminution plus rapide de la sélectivité une fois l'alcyne consommé. De façon satisfaisante à nouveau, le catalyseur commercial Pd(10%)/C (**4**) ne permet qu'une sélectivité de 87 % pour une conversion de 99 % dans les mêmes conditions (**Figure 8C; Tableau 3, entrée 3**). Enfin, l'activité catalytique Pd⁰(1%)/C (**3**), préparé par imprégnation-calcination-réduction, a aussi été étudiée pour cette réaction. Contre toute attente, ce dernier se montre légèrement moins actif que **1** et **2** (TOF = 176 h⁻¹) qui n'ont pas été réduits au préalable, mais montre une sélectivité du même ordre (**Figure 8D, Tableau 3, entrée 4**).

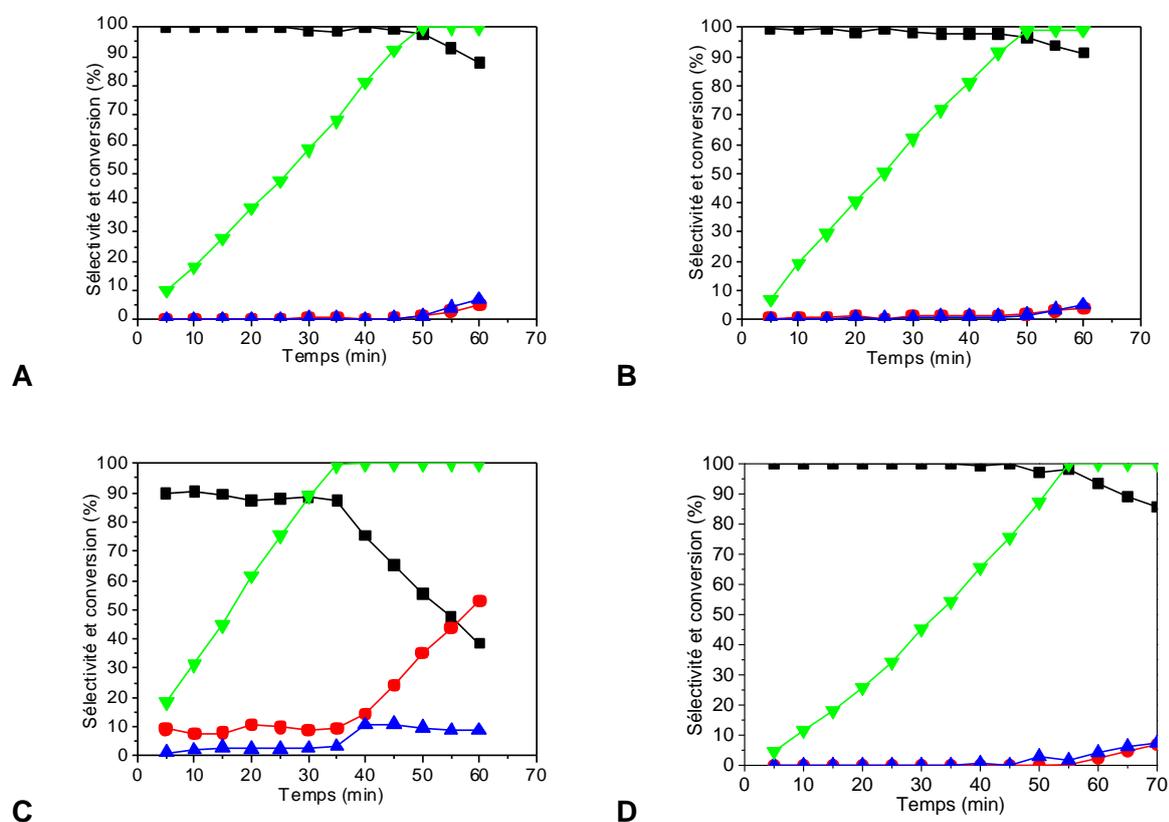
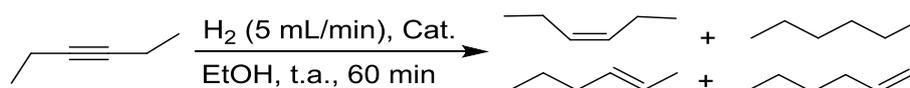


Figure 8. Semi-hydrogénation du 3-hexyne : (A) Catalysée par **1**, (B) Catalysée par **2**, (C) Catalysée par **4** et (D) Catalysée par **3**. En vert la conversion du 3-hexyne, en noir la sélectivité en 3-hexène, en rouge la sélectivité en hexane et en bleu la sélectivité en 1- et 2-hexène.

Tableau 3. Semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par **1**, **2**, **3** et **4**.

Entrée	Catalyseur	Temps (min)	Conversion (%) ^c	Sélectivité (%) ^{c,d}	Rendement (%)	TOF (h ⁻¹) ^e	Pente sélectivité ^f
1	1	50	100	98	98	194	0,048
2	2	50	99	97	96	192	0,027
3 ^b	4	35	99	87	86	274	0,096
4 ^c	3	55	100	98	98	176	0,042

^a Conditions réactionnelles : Pd(1%)/C (100 mg, 9,40 x 10⁻³ mmol. Pd; 0,618 mol%) est activé par H₂ (5,0 mL/min) dans 20 mL d'EtOH à température ambiante pendant 30 min, puis le 3-hexyne (1,52 mmol) est additionné et le milieu est agité sous flux de H₂ (5,0 mL/min) pendant 60 min à température ambiante. ^b 10 mg de Pd/C ont été introduits pour avoir 1 % de Pd dans le milieu réactionnel. ^c Conversions et sélectivités ont été calculées par CPG. ^d Sélectivité en 3-hexène. ^e Valeurs TOF calculées à partir des conversions maximales observées à un certain temps réactionnel. ^f Les pentes de perte de sélectivité en 3-hexène ont été déterminées à partir des courbes de tendance.

A la vue des résultats obtenus avec ces 3 alcynes, il apparaît clairement qu'outre leur mode de préparation économe en atomes et en énergie, ne faisant appel ni à des additifs utilisés dans les méthodes de réductions par le solvant,^{23,24} ni aux hautes températures utilisées dans les méthodes d'imprégnation-calcination-réduction, les catalyseurs préparés par sonication, **1** et **2**, présentent des avantages en termes de sélectivité par rapport à **4** et d'activité par rapport à **3**. En outre, même s'il est difficile d'établir clairement une hiérarchie entre ces derniers étant donné la variabilité des résultats selon les substrats, le catalyseur **1** présentant des agrégats nanométriques de Pd de structure variable semble globalement légèrement moins actif mais plus sélectif que **2**. La sélectivité étant un critère primordial, nous avons poursuivi le reste de notre étude uniquement avec **1**.

II-2-4) Semi-hydrogénation du 3-hexyne : influence de la vitesse du débit de H₂

En premier lieu, nous avons ensuite étudié l'influence de la vitesse du débit de H₂ sur la réaction de semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par Pd_{NH3}(1%)/C (**1**) dans des conditions par ailleurs similaires. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 9** et résumés **Tableau 4**. Si, passer de 5 à 2,5 mL de H₂ par minute n'affecte que relativement peu la vitesse de réaction (entrées 1 et 2), passer de 5 à 13 mL/min permet une accélération de la cinétique de l'ordre de 25% sans affecter la sélectivité (entrées 2 et 3). Ainsi, un débit de 13 mL/min de H₂ semblerait être le choix idéal.

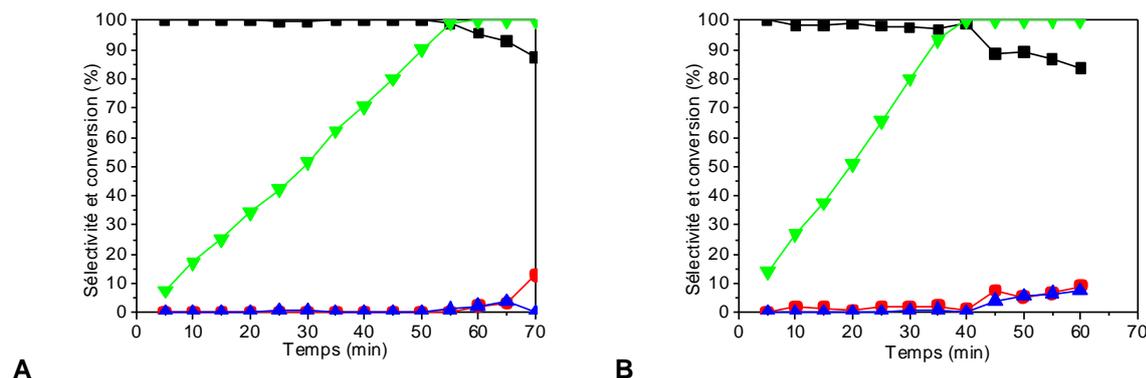


Figure 9. Semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) sous flux de H₂ de (A) 2,5 mL/min et (B) 13,0 mL/min. En vert la conversion du 3-hexyne, en noir la sélectivité en 3-hexène, en rouge la sélectivité en hexane et en bleu la sélectivité en 1- et 2-hexène.

Tableau 4. Semi-hydrogénation du 3-hexyne catalysée par Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) en fonction de la vitesse de débit de H₂.^a

Entrée	H ₂ (mL/min)	Temps (min)	Conversion (%) ^b	Sélectivité (%) ^{b,c}	Rendement (%)	TOF (h ⁻¹) ^d	Pente sélectivité ^f
1	2,5	55	99	99	98	175	0,037
2	5,0	50	100	98	98	194	0,048
3	13,0	40	100	99	99	245	0,032

^a Conditions réactionnelles: Pd(1%)_{NH₃}/C (**1**) (100 mg, 9,40 x 10⁻³ mmol. Pd; 0,618 mol%) est activé par H₂ (2,5 ; 5,0 ou 13,0 mL/min) dans 20 mL d'EtOH à température ambiante pendant 30 min, puis le 3-hexyne (1,52 mmol) est additionné et le milieu est agité sous flux de H₂ (2,5 ; 5,0 ou 13,0 mL/min) pendant 60-70 min à température ambiante. ^b Conversions et sélectivités ont été calculées par CPG. ^c Sélectivité en 3-hexène. ^d Valeurs TOF calculées à partir des conversions maximales observées à un certain temps réactionnel. ^f Les pentes de perte de sélectivité en 3-hexène ont été déterminées à partir des courbes de tendance.

II-2-5 Réutilisabilité de Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) pour la semi-hydrogénation du 3-hexyne

La désactivation progressive des catalyseurs au fil de leurs réutilisations est un phénomène couramment observé dans les procédés hétérogènes liquide-solide en raison notamment de la lixiviation possible de la phase active, à la fois lors des réactions et lors des phases de récupération et de lavage. Afin de tester la réutilisabilité de Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**), trois runs consécutifs ont été réalisés pour la semi-hydrogénation du 3-hexyne dans les conditions du **Tableau 3**. Après chaque run, la poudre de **1** a été séparée de la solution par centrifugation (5000 tr/min pendant 8 min), lavée/centrifugée à l'éthanol (3 x 20 mL) afin de désorber les produits adsorbés sur le carbone, et séchée à 100 °C pendant 1 h. Le catalyseur **1** s'est avéré également actif pendant les 3 runs, fournissant le 3-hexène avec une sélectivité moyenne de 97 % et des conversions variant entre 98 et 100 % après 50 min de réaction (**Figure 10**). Ces résultats mettent en évidence l'efficacité de notre système catalytique sans perte d'activité pendant au moins 3 cycles catalytiques.

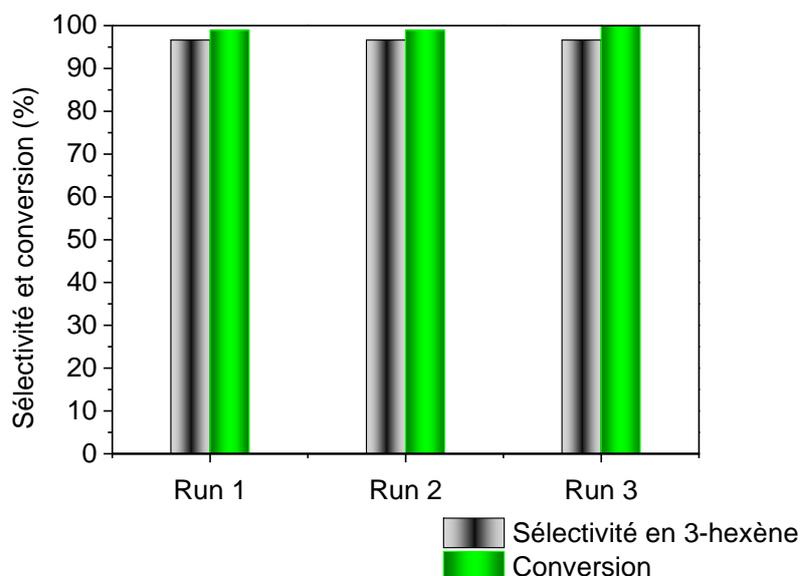


Figure 10. Test de réutilisabilité de **1** pour la semi-hydrogénation du 3-hexyne. Conditions réactionnelles : **1** (100 mg, $9,40 \times 10^{-3}$ mmol. Pd; 0,618 mol%) est activé par H_2 (5,0 mL/min) dans 20 mL d'EtOH à température ambiante pendant 30 min, puis le 3-hexyne (1,52 mmol) est additionné et le milieu est agité sous flux de H_2 (5,0 mL/min) pendant 50 min à température ambiante. Conversion et sélectivités ont été déterminées par CPG.

II-2-6) Test de lixiviation

En complément de l'étude de réutilisabilité, un test de lixiviation a été effectué pour exclure la perte d'espèces actives de **1** dans le milieu réactionnel. Ainsi, après le troisième run (**Figure 10**), la poudre **1** a été séparée de la solution de la réaction, puis un nouvel équivalent de 3-hexyne (1,52 mmol) a été ajouté au milieu réactionnel, qui a alors été remplacé sous H_2 (5 mL/min) à température ambiante. Aucune conversion supplémentaire n'a été observée, ce qui montre l'absence de lixiviation de métal actif dans la solution après 3 runs consécutifs.

II-2-7) Caractérisation de **1** et **2** après réaction

Les catalyseurs **1** et **2** utilisés pour la semi-hydrogénation de phénylacétylène ont été ré-analysés par microscopie électronique en transmission (TEM) afin de vérifier s'ils conservent leur morphologie après usage. Le Pd de **1** reste dispersé de façon aléatoire sur la surface du carbone avec des particules d'allure et de taille similaires à celles observées pour le catalyseur fraîchement synthétisé (**Figure 3**), confirmant ainsi sa stabilité. Quant à elles, les images TEM de **2** révèlent toujours la présence de petits agrégats et de nanoparticules. Ces dernières semblent néanmoins légèrement plus petites désormais (**Figure 4**).

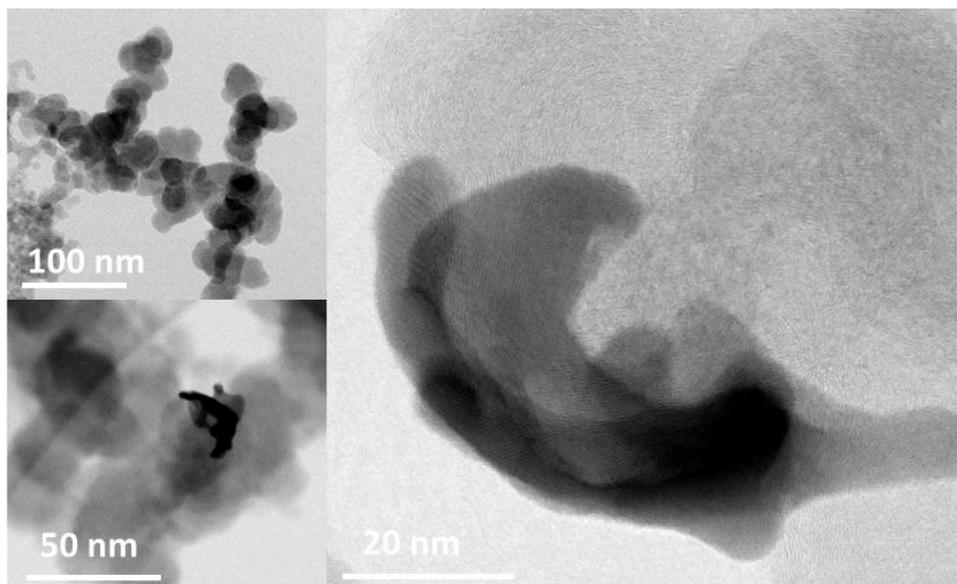


Figure 11. Images TEM de **1** après la semi-hydrogénation du phénylacétylène.

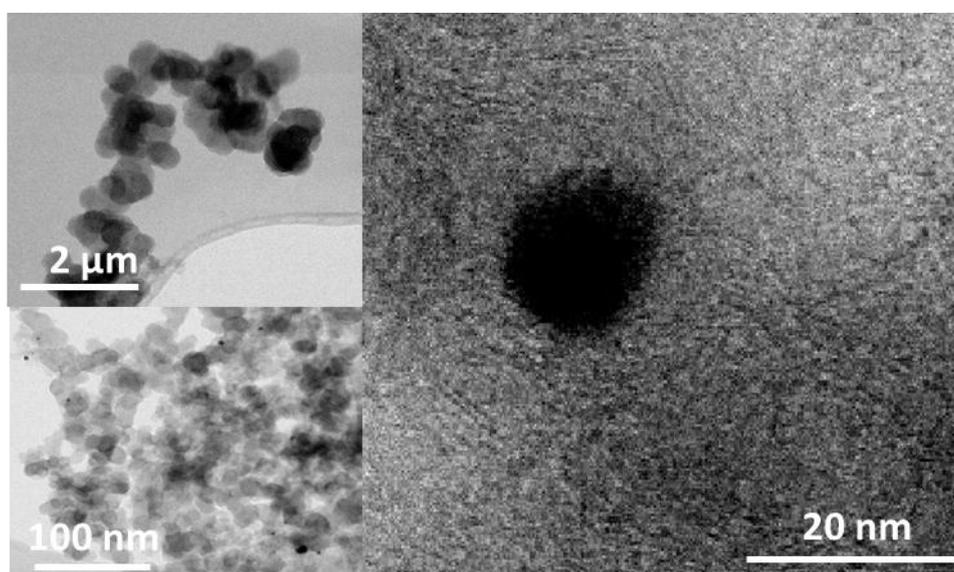


Figure 12. Images TEM de **2** après la semi-hydrogénation du phénylacétylène.

II-3) Immobilisation de Pd_{NH₃-imp}(1%)/C (**5**) sur une mousse à cellule ouverte de polyuréthane (OCPUF)

Suite à ces résultats prometteurs obtenus avec **1**, nous avons décidé d'immobiliser ce nouveau catalyseur à base de Pd/C sur notre support structuré souple OCPUF@PDA afin (i) d'obtenir un catalyseur hétérogène qui soit plus facile à retirer du milieu réactionnel qu'une poudre, et (ii) de tirer profit de la structure avantageuse des mousses pour les réactions gaz/liquide/solide.

Nous présentons ici des résultats préliminaires obtenus avec un catalyseur Pd_{NH₃-imp}/C (**5**), préparé de façon analogue à **1** et **2**, c'est à dire sans étape de calcination/réduction, mais par simple imprégnation, et dont l'étude de l'activité pour la semi-hydrogénation du 3-hexyne – 100 % de conversion en 65 min avec une sélectivité de 93 % – a révélé des performances inférieures à celles de **1** et **2** (cf. **Tableau 3, entrée 1 et 2**).

Toutes nos tentatives d'immobilisation de **5** sur OCPUF@PDA se sont soldées par des échecs, probablement en raison de l'impossibilité pour les catéchols de la polydopamine de faire des liaisons hydrogènes, du π-π stacking, des liaisons covalentes ou de coordination avec du C (cf. **Figure 6, Chapitre I**).²⁵ En conséquence, nous avons étudié la possibilité de le greffer directement sur des mousses OCPUF sans l'utilisation de PDA. De façon satisfaisante, le matériau OCPUF@Pd_{NH₃}/C-**5** a pu être obtenu par simple immersion d'OCPUF dans une suspension de Pd_{NH₃-imp}(1%)/C **5** (200 mg) en présence de TRIS (10 mM) dans un mélange eau/éthanol (5:1) agitée à 600 tr/min pendant 24 h à température ambiante, suivie d'un séchage à l'étuve à 110 °C pendant 10 min, d'une succession de trois lavages à l'eau et d'un nouveau séchage à 110 °C pendant 10 min (**Figure 13**). L'analyse d'OCPUF@Pd_{NH₃}/C-**5** par ICP-AES a révélé une teneur en Pd de 0,110 g ± 0,008 g/kg.



Figure 13. Fonctionnalisation d'OCPUF par **5**.

La mousse OCPUF fonctionnalisée par **5** a également été caractérisée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Les images MEB révèlent la présence d'importants dépôts de matière sous forme de croûtes sur la surface de la mousse (**Figure 14**). Ceci confirme, avec les résultats d'ICP-AES, la possibilité de fonctionnaliser directement une mousse d'OCPUF avec un catalyseur de type Pd/C.

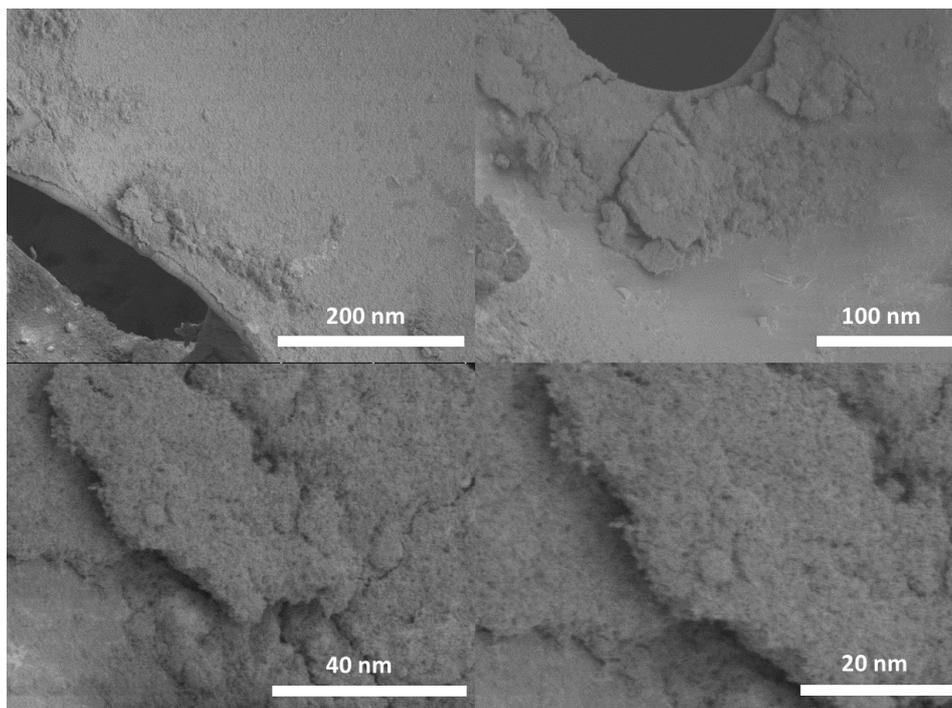


Figure 14. Images MEB d'OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5 avec différents agrandissements.

La mousse OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5 a aussi été caractérisée par Spectroscopie de Photoélectrons induits par Rayons X (XPS). Cependant, le signal de Pd n'a pas été observé étant donné la faible quantité de Pd greffée sur la mousse OCPUF.

II-3-1) Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysé par OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5

L'activité catalytique d'OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5 a été évaluée pour la semi-hydrogénation du 1-heptyne en utilisant le montage présenté **Figure 5**. De façon satisfaisante, sous un flux de H₂ de 13 mL/min, le 1-heptène a été obtenu avec 99 % de rendement après 25 h de réaction à température ambiante en présence d'une charge catalytique de seulement 0,06 mol% (**Figure 15**). Ainsi, les produits d'isomérisations du 1-heptène, observés avec **1**, **2** ou **4**, ne sont ici pas observés, même plusieurs heures après la réaction, ce qui montre l'exceptionnelle sélectivité d'OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5, et promet des résultats très intéressants avec OCPUF@Pd_{NH₃}/C-1.

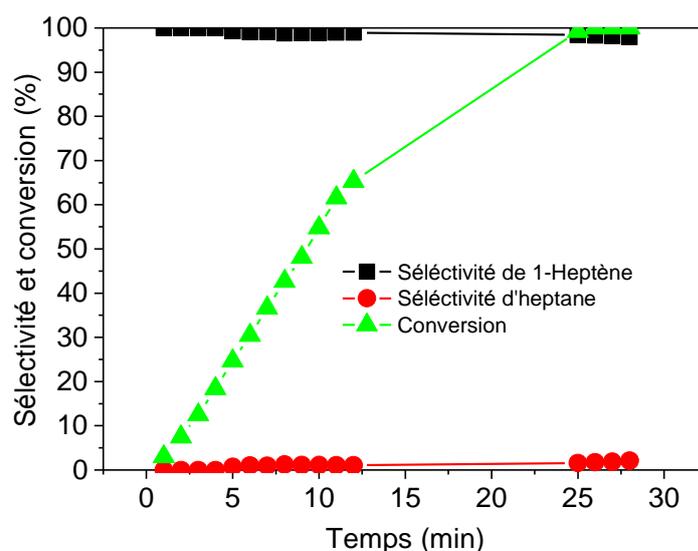


Figure 15. Semi-hydrogénation du 1-heptyne catalysée par OCPUF@Pd_{NH3}/C-5. En vert la conversion du 1-heptyne, en noir la sélectivité en 1-heptène, en rouge la sélectivité en heptane.

Le matériau catalytique OCPUF@Pd_{NH3}/C-5 récupéré après la réaction a été analysé par MEB. Les images montrent toujours la présence d'importants dépôts de matière sur la surface d'OCPUF (**Figure 16**), mais leur morphologie a considérablement changé. Ils sont désormais plus petits, de taille plus homogène, et semblent mieux accrochés à la mousse.

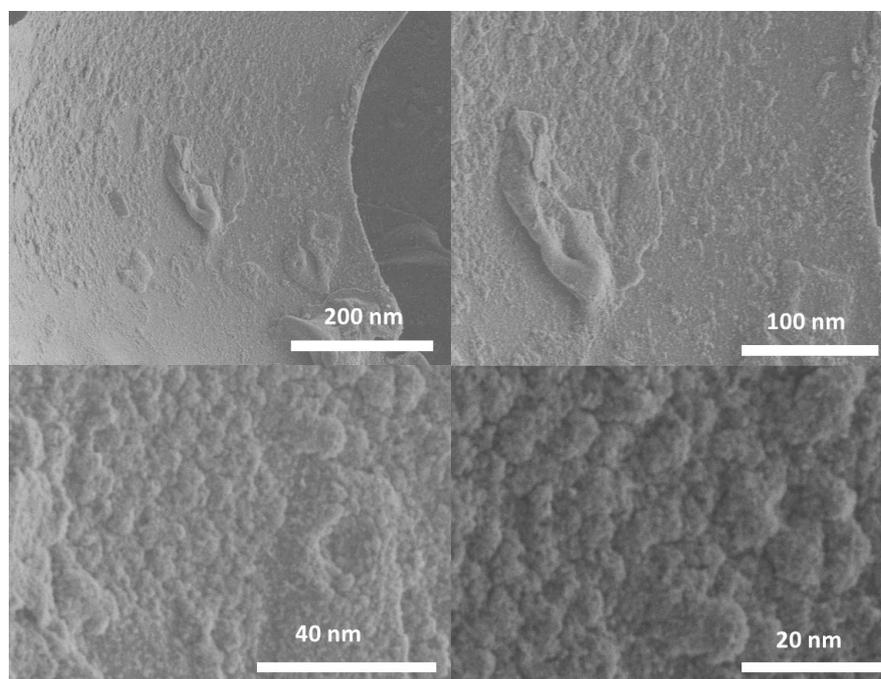


Figure 16. Images MEB d'OCPUF@Pd_{NH3}/C-5 après réaction avec différents agrandissements.

Des tests de réusabilité et de lixiviation restent à réaliser pour déterminer si le greffage du matériau Pd/C est suffisamment robuste pour éviter la perte de matériaux catalytique dans le milieu réactionnel.

III) Conclusion et perspectives

En résumé, nous avons étudié la semi-hydrogénation d'alcynes terminaux et internes par des catalyseurs à base de Pd dispersé sur carbone (Pd/C) par sonication. De façon remarquable, les matériaux catalytiques obtenus à partir de précurseurs du Pd(II) se sont avérés actifs et très sélectifs à température ambiante sous flux de H₂ sans réduction préalable à haute température. De plus, ces catalyseurs sont réutilisables au moins trois fois sans perte d'activité ni lixiviation. Nous avons aussi démontré la possibilité de greffer ces catalyseurs de type Pd/C, directement sur une mousse OCPUF et avons étudié son activité pour la semi-hydrogénation du 1-heptyne. Les résultats obtenus montrent une excellente sélectivité (99% de sélectivité avec 100% de conversion !) dans des conditions très douces. Les résultats préliminaires obtenus avec OCPUF@Pd_{NH3}/C-5 sont très prometteurs, et après avoir confirmé l'absence de lixiviation avec ce dernier, il conviendra de fonctionnaliser la mousse OCPUF avec le catalyseur 1, le plus réactif et le plus sélectif, avec pour objectif d'optimiser les conditions réactionnelles, d'établir sa réutilisabilité, et de déterminer son activité et sa sélectivité avec divers alcynes.

IV) Partie expérimentale

IV-1) Materials and methods

Commercial compounds were used as received. Polyurethane open cells foams (20 PPI) were purchased from FoamPartner. TRIS base (99.9+% - T1503), 3-hexyne (99% - 306894), phenylacetylene (98% - 11,770-6), palladium 10 Wt.% on active carbon (Pd/C(10%)) (20,569-9), [PdCl₂(NH₃)₄]•H₂O (≥99.9% - 323438), [Pd(NO₃)₂]•xH₂O (98.8% - 11035) and Black carbon were purchased from Sigma-Aldrich. 1-Heptyne (99% - A11130) was purchased from Alfa Aesar.

Scanning electron microscopy (SEM) images were recorded with a Hitachi SU8010 FE-SEM microscope at 1 kV at room temperature. No metallization of the samples was done, but their borders were covered with a metallic tape to evacuate the excess of charge.

Transmission electron microscopy (TEM) images were recorded on a JEOL 2100 F working at 200 kV accelerated voltage and a point-to-point resolution of 0.1 nm. The samples

were dispersed by ultrasounds in an ethanol solution for 5 min and a drop of the solution was deposited on a copper grid covered with a holey carbon membrane for observation.

Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) measurements were performed by the Plateforme Analytique of the Institut Pluridisciplinaire Hubert Curien (UMR CNRS 7178), Strasbourg, France.

X-ray photoelectron (XPS) spectra were acquired on a Thermo Fischer ThermoVG Multilab ESCA3000 under ultra-high vacuum, the baseline was subtracted from the spectra, calibration was performed by adventitious carbon at 284.8 eV and data were analyzed by CASAXPS version 2.3.15 software

Aliquots (50 μ L) of the reaction medium were withdrawn at regular time intervals, diluted with ethanol (3 mL), filtered through a Celite pad and then analyzed by gas chromatography (GC) on a Varian 3800 CX equipped with a PONA column and a Flame Ionization Detector (FID). The retention times of the reagents and products were calibrated by using pure components diluted in an ethanol solution. The conversion and product distribution were calculated from the GC results.

IV-2) Experimental procedures

Preparation of the carbon support

1 g of carbon black was added in 100 mL of H₂O/EtOH (80:20) and subjected to a sonication process (80 watt, 50 Hz) assisted by mechanical stirring at 250 rpm for 20 min. The resulting carbon material was characterized by TEM (**Fig. 2**).

Preparation of Pd_{NH₃}(1%)/C (1) and Pd_{NO₃}(1%)/C (2)

[PdCl₂(NH₃)₄]•H₂O or [Pd(NO₃)₂]•xH₂O (with a Pd load of 1% relative to the mass of carbon) was added to the previously prepared carbon suspension and subjected to sonication (80 watt, 50 Hz) for 10 minutes. The thus obtained composite was dried at 110 °C for 5-12h to give Pd_{NH₃}(1%)/C (1) or Pd_{NO₃}(1%)/C (2), respectively. 1 and 2 were characterized by TEM (**Fig. 3 and 4**).

Preparation of Pd⁰(1%)/C (3)

An aqueous solution containing [PdCl₂(NH₃)₄]•H₂O (with a Pd load of 1% relative to the mass of carbon) was impregnated on the carbon bulk using classical wet impregnation process and the obtained composite was dried at 110 °C for 5 h-12 h, subjected to a heat

treatment between 250-350 °C under air for 2 h, and reduced under a hydrogen atmosphere (50 mL/min) at 300-450 °C for 1 h.

Preparation of Pd_{NH₃-imp}(1%)/C (5)

[PdCl₂(NH₃)₄] \cdot H₂O (with a Pd load of 1% relative to the mass of carbon) was added to a carbon black suspension (1g) in 100 mL of H₂O/EtOH (80:20) and subjected to stirring at 250 rpm at room temperature for 10 minutes. The thus obtained composite was then dried at 110 °C for 5-12 h.

Functionalization of OCPUF with Pd_{NH₃-imp}(1%)/C (5)

A sample of OCPUF (336 mg) was washed in 120 mL of vigorously stirred water/ethanol (5:1) and dried at room temperature for a few minutes. The foam was then immersed in a suspension of TRIS (10 mM) and **5** (200 mg) in 120 mL of water/ethanol (5:1). The mixture was stirred at room temperature at 600 rpm for 24 h, then the foam was removed from the reaction medium, oven dried at 110 °C for 10 min, washed with water (3 x 120 mL) and dried again at 110 °C for 10 min to give OCPUF@Pd_{NH₃}/C-**5** (349 mg). The resulting foam, OCPUF@Pd_{NH₃}/C-**5**, was characterized by SEM (**Figure 14**) and ICP-AES (mean Pd content of 0,110 g \pm 0,008 g/kg).

General procedures for the catalytic tests

Semi-hydrogenation of alkynes catalyzed by 1-4

100 mg (9.40 x 10⁻³ mmol. Pd; 0.618 mol%) of **1**, **2**, or **4** or 10 mg of **3** was activated by H₂ (2.5, 5.0 or 13.0 mL/min) in 20 mL of ethanol at room temperature for 30 min. The alkyne (1.52 mmol) was then added and the medium was stirred under a flow of H₂ (2.5, 5.0 or 13.0 mL/min) for T(min) at room temperature. The kinetics of the semi-hydrogenation reactions were followed by removing aliquots (50 μ L) of the reaction medium at regular time intervals, diluting them with ethanol (3 mL), filtering them through a Celite pad, and subjecting them to GC analysis (see **Figures 6-9**).

Reusability procedure

After each run, the catalytic powder **1** was separated from the liquid by centrifugation at 5000 rpm during 8 min, washed-centrifuged with ethanol (3 x 20 mL), dried in the oven at 110 °C for 1 h, and re-used as described above under a 5 mL/min H₂ flow (see **Figure 10**).

Leaching test

After the third run of the reusability test, the powder **1** was separated from the reaction solution by centrifugation at 5000 rpm during 8 min. 3-Hexyne (1.52 mmol) was then added to the recovered solution and the medium was stirred under a flow of H₂ (5.0 mL/min) for 20 min at room temperature. No additional conversion observed.

Semi-hydrogenation of 1-heptyne catalyzed by OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5

OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5 was activated by H₂ (13.0 mL/min) in 20 mL of ethanol at room temperature for 30 min, then 1-heptyne was added and the medium was stirred under a flow of H₂ (13.0 mL) for 28 h. The kinetics of the semi-hydrogenation reactions were followed by removing aliquots (50 µL) of the reaction medium at regular time intervals, diluting them with ethanol (3 mL), filtering them through a Celite pad, and then subjecting them to GC analysis (**Figure 15**).

IV-3) Références

- (1) Blaser, H.-U.; Schnyder, A.; Steiner, H.; Rössler F.; Baumeister, P. *The Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, pp. 3284–3308
- (2) Heller, D.; de Vries, A. H.; de Vries, J. G. *The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, eds. J. G. de Vries and C. J. Elsevier, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, vol. 3, pp. 1483–1516
- (3) Sheldon, R. A.; van Bekkum, H. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH: Weinheim, **2001**.
- (4) Trotuş, I.-T.; Zimmermann, T.; Schüth, F. Catalytic Reactions of Acetylene: A Feedstock for the Chemical Industry Revisited. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (3), 1761–1782. <https://doi.org/10.1021/cr400357r>.
- (5) Kyriakou, G.; Boucher, M. B.; Jewell, A. D.; Lewis, E. A.; Lawton, T. J.; Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; Sykes, E. C. H. Isolated Metal Atom Geometries as a Strategy for Selective Heterogeneous Hydrogenations. *Science* **2012**, *335* (6073), 1209–1212. <https://doi.org/10.1126/science.1215864>.
- (6) Teschner, D.; Borsodi, J.; Wootsch, A.; Revay, Z.; Havecker, M.; Knop-Gericke, A.; Jackson, S. D.; Schlögl, R. The Roles of Subsurface Carbon and Hydrogen in Palladium-Catalyzed Alkyne Hydrogenation. *Science* **2008**, *320* (5872), 86–89. <https://doi.org/10.1126/science.1155200>.

- (7) Chen, T.; Rodionov, V. O. Controllable Catalysis with Nanoparticles: Bimetallic Alloy Systems and Surface Adsorbates. *ACS Catal.* **2016**, *6* (6), 4025–4033. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00714>.
- (8) Kruppe, C. M.; Krooswyk, J. D.; Trenary, M. Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene in the Presence of a Carbonaceous Surface Layer on a Pd/Cu(111) Single-Atom Alloy. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8042–8049. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02862>.
- (9) Da Silva, F. P.; Fiorio, J. L.; Rossi, L. M. Tuning the Catalytic Activity and Selectivity of Pd Nanoparticles Using Ligand-Modified Supports and Surfaces. *ACS Omega* **2017**, *2* (9), 6014–6022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00836>.
- (10) Zhao, Y.; Fu, G.; Zheng, N. Shaping the Selectivity in Heterogeneous Hydrogenation by Using Molecular Modification Strategies: Experiment and Theory. *Catal. Today* **2017**, *279*, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.017>.
- (11) Vilé, G.; Albani, D.; Almora-Barrios, N.; López, N.; Pérez-Ramírez, J. Advances in the Design of Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenation. *ChemCatChem* **2016**, *8* (1), 21–33. <https://doi.org/10.1002/cctc.201501269>.
- (12) López, N.; Vargas-Fuentes, C. Promoters in the Hydrogenation of Alkynes in Mixtures: Insights from Density Functional Theory. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (10), 1379–1391. <https://doi.org/10.1039/C1CC14922A>.
- (13) Markov, P. V.; Bragina, G. O.; Rassolov, A. V.; Baeva, G. N.; Mashkovsky, I. S.; Murzin, V. Y.; Zubavichus, Y. V.; Stakheev, A. Y. Pd–Cu Catalyst Prepared from Heterobimetallic PdCu₂(OAc)₆: An XRD-EXAFS Study and Activity/Selectivity in the Liquid-Phase Hydrogenation of a C≡C Bond. *Mendeleev Commun.* **2016**, *26* (6), 502–504. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.014>.
- (14) Zhao, M.; Ji, Y.; Wang, M.; Zhong, N.; Kang, Z.; Asao, N.; Jiang, W.-J.; Chen, Q. Composition-Dependent Morphology of Bi- and Trimetallic Phosphides: Construction of Amorphous Pd–Cu–Ni–P Nanoparticles as a Selective and Versatile Catalyst. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9* (40), 34804–34811. <https://doi.org/10.1021/acsmi.7b08082>.
- (15) Uberman, P. M.; Costa, N. J. S.; Philippot, K.; Carmona, R.; Dos Santos, A. A.; Rossi, L. M. A Recoverable Pd Nanocatalyst for Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes: Hydrogenation of Benzyl-Propargylamines as a Challenging Model. *Green Chem.* **2014**, *16* (10), 4566–4574. <https://doi.org/10.1039/C4GC00669K>.

- (16) Lu, Y.; Feng, X.; Takale, B. S.; Yamamoto, Y.; Zhang, W.; Bao, M. Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes to Alkenes by Using an Unsupported Nanoporous Palladium Catalyst: No Leaching of Palladium into the Reaction Mixture. *ACS Catal.* **2017**, *7* (12), 8296–8303. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02915>.
- (17) Venkatesan, R.; Pechtl, M. H. G.; Scholten, J. D.; Pezzi, R. P.; Machado, G.; Dupont, J. Palladium Nanoparticle Catalysts in Ionic Liquids: Synthesis, Characterisation and Selective Partial Hydrogenation of Alkynes to Z-Alkenes. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (9), 3030. <https://doi.org/10.1039/c0jm03557b>.
- (18) Delgado, J. A.; Benkirane, O.; Claver, C.; Curulla-Ferré, D.; Godard, C. Advances in the Preparation of Highly Selective Nanocatalysts for the Semi-Hydrogenation of Alkynes Using Colloidal Approaches. *Dalton. Trans.* **2017**, *46* (37), 12381–12403. <https://doi.org/10.1039/C7DT01607G>.
- (19) Vilé, G.; Albani, D.; Nachtegaal, M.; Chen, Z.; Dontsova, D.; Antonietti, M.; López, N.; Pérez-Ramírez, J. A Stable Single-Site Palladium Catalyst for Hydrogenations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (38), 11265–11269. <https://doi.org/10.1002/anie.201505073>.
- (20) Akchurin, T. I.; Baibulatova, N. Z.; Grabovskii, S. A.; Talipova, P. P.; Galkin, E. G.; Dokichev, V. A. Alkene Hydrogenation over Palladium Supported on a Carbon–Silica Material. *Kinet. Catal.* **2016**, *57* (5), 586–591. <https://doi.org/10.1134/S0023158416050025>.
- (21) Zhang, B.-T.; Zheng, X.; Li, H.-F.; Lin, J.-M. Application of Carbon-Based Nanomaterials in Sample Preparation: A Review. *Anal. Chim. Acta* **2013**, *784*, 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.03.054>.
- (22) Su, D. S.; Perathoner, S.; Centi, G. Nanocarbons for the Development of Advanced Catalysts. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (8), 5782–5816. <https://doi.org/10.1021/cr300367d>.
- (23) Domínguez-Domínguez, S.; Berenguer-Murcia, A.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, Á. Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Metallic Nanoparticles Containing Noble Metals. *J. Catal.* **2006**, *243* (1), 74–81. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.027>.
- (24) Domínguez-Domínguez, S.; Berenguer-Murcia, Á.; Pradhan, B. K.; Linares-Solano, Á.; Cazorla-Amorós, D. Semihydrogenation of Phenylacetylene Catalyzed by Palladium Nanoparticles Supported on Carbon Materials. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112* (10), 3827–3834. <https://doi.org/10.1021/jp710693u>.

- (25) Saiz-Poseu, J.; Mancebo-Aracil, J.; Nador, F.; Busqué, F.; Ruiz-Molina, D. The Chemistry behind Catechol-Based Adhesion. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2019**, *58* (3), 696–714. <https://doi.org/10.1002/anie.201801063>.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les objectifs de cette thèse, réalisés dans le cadre d'un projet de recherche ANR PRCE (POLYCATPUF - ANR-16-CE07-0030-01) en collaboration avec l'entreprise Adisseo, portaient sur l'utilisation de mousses de polyuréthane à cellules ouvertes comme supports structurés souples pour catalyseurs hétérogènes à sites uniques et multiples, en particulier pour deux des étapes clés de la synthèse de la vitamine A, à savoir la réduction du rétinol en rétinol et son acylation. Un chapitre introductif (**Chapitre I**) a permis de présenter ces objectifs, le contexte ainsi que les principaux résultats obtenus ultérieurement avec des mousses de polyuréthanes enrobées d'une fine couche de polydopamine, inspirée du principe d'adhésion des moules et utilisée comme primer d'adhésion pour des fonctionnalisations.

Dans le **chapitre II**, le greffage covalent d'un dérivé de la DMAP comportant un bras trialkoxysilane sur une mousse OCPUF@PDA a été présenté, ainsi que la caractérisation complète par RMN CP-MAS ^{29}Si , ICP-AES, MEB et EDX du matériau résultant, OCPUF@PDA@DMAP, et son application comme catalyseur réutilisable pour l'acétylation des alcools (10 exemples). Le matériau catalytique obtenu peut être utilisé jusqu'à 5 fois sans perte d'activité, ni lixiviation, ni modification de ses propriétés mécaniques. Le greffage covalent de l'organocatalyseur a été démontré sans ambiguïté par RMN CP-MAS ^{29}Si . De façon satisfaisante, ce nouveau catalyseur s'est avéré performant, facile d'utilisation et recyclable au moins cinq fois sans perte d'efficacité pour l'acétylation du rétinol en acétate de rétinol dans des conditions similaires à celles utilisées par Adisseo (0,57 M, 30 °C). La cinétique de la réaction (19 h au lieu de 3 h) est cependant encore six fois plus lente que celle de la réaction en milieu homogène, mais ceci devrait pouvoir être amélioré avec une vitesse d'agitation supérieure et/ou avec l'utilisation d'un réacteur optimisé pour l'emploi de ces mousses.

Dans le **chapitre III**, de façon analogue au dérivé de la DMAP trialkoxysilylé, deux complexes organométalliques de nickel comportant des ligands NHC trialkoxysilylés ont été greffés sur une mousse OCPUF@PDA et caractérisés par RMN CP-MAS ^{29}Si , ICP-AES et MEB. Les catalyseurs supportés résultants, OCPUF@PDA@Ni-**4** ou -**5**, se sont avérés catalytiquement actifs pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Ces résultats établissent la possibilité de greffer également des complexes organométalliques à la surface des mousses OCPUF@PDA. Cependant, ces derniers se sont montrés non réutilisables du fait de la dégradation de l'espèce organométallique greffée en fin de réaction, ce qui a rendu caduque l'étude de la réduction du rétinol avec ces derniers.

Mettant à profit la preuve de concept établie avec DMAP-TES et les complexes Ni(NHC), le greffage d'un complexe de type trans-[RuCl₂(P)₂(N)₂] comportant un bras alcoxysilane sur OCPUF@PDA a été ensuite réalisé afin d'étudier l'hydrogénation sélective des aldéhydes en alcools. Le matériau catalytique obtenu, OCPUF@PDA@Ru-6, caractérisé par RMN CP-MAS ²⁹Si, RMN MAS ³¹P, ICP-AES et MEB s'est montré actif pour hydrogénation directe du benzaldéhyde dans des conditions douces – flux de H₂ de 13mL/min à 35 °C – ainsi que pour son pour hydrogénation par transfert à température ambiante. Ces résultats très encourageants permettent d'envisager dans un avenir proche l'étude de la réduction du rétinol (complexe RHQ) avec ce nouveau support catalytique structuré.

Enfin, dans le **chapitre IV**, des catalyseurs préparés par simple dispersion de précurseurs de Pd(II) sur du noir de carbone par sonication en milieu hydro-alcoolique, et caractérisés par microscopie électronique en transmission, ont été étudiés pour la semi-hydrogénation d'alcynes terminaux et internes. De façon remarquable, les matériaux catalytiques obtenus, Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**) et Pd_{NO₃}(1%)/C (**2**), se sont avérés actifs et très sélectifs à température ambiante sous flux de H₂ sans étape préalable de calcination-réduction à haute température. De plus, la possibilité de greffer ces catalyseurs de type Pd/C directement sur une mousse OCPUF a été démontrée avec un matériau analogue préparé par simple imprégnation d'un de [PdCl₂(NH₃)₄].H₂O sur du noir de carbone, et de façon satisfaisante, la mousse OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5 résultante s'est avérée active et très sélective pour la semi-hydrogénation du 1-heptyne dans des conditions très douces. Ces derniers résultats sont très prometteurs, et après avoir confirmé l'absence de lixiviation et la réutilisabilité d'OCPUF@Pd_{NH₃}/C-5, il conviendra de fonctionnaliser une mousse d'OCPUF avec le catalyseur Pd_{NH₃}(1%)/C (**1**), le plus réactif et le plus sélectif, d'optimiser les conditions réactionnelles, et déterminer son activité et sa sélectivité avec divers alcynes.

Mousses de polyuréthane à cellules ouvertes : supports structurés pour catalyseurs hétérogènes à sites uniques et multiples

Résumé

Dans cette thèse, nous proposons un support catalytique structuré souple à base de mousses de polyuréthane à cellules ouvertes (OCPUF). Ces mousses, qui présentent des propriétés de transport avantageuses pour les processus continus, sont à la fois légères, flexibles et mécaniquement résistantes. Elles peuvent être recouvertes d'une couche adhésive de polydopamine (PDA), qui permet leur fonctionnalisation sans altérer leurs propriétés mécaniques et de transport, grâce notamment à la présence de groupements catéchols. Un organocatalyseur dérivé de la N,N-diméthylaminopyridine (DMAP) et une série de complexes organométalliques de nickel et de ruthénium, comportant tous un bras alcoxyasilane, ont ainsi pu être greffés via un processus de silanisation jamais décrit avec la PDA. Les mousses résultantes se sont toutes révélées catalytiquement actives. En particulier, OCPUF@PDA@DMAP s'est avérée très efficace et réutilisable pour l'acétylation des alcools, y compris celle du rétinol (vitamine A). Les mousses résultant du greffage des complexes organométalliques, OCPUF@PDA@Ni et OCPUF@PDA@Ru, se sont montrées actives, respectivement, pour l'hydrosilylation et l'hydrogénation du benzaldéhyde, démontrant ainsi la polyvalence de notre approche pour le greffage covalent de catalyseurs moléculaires. Enfin, la semi-hydrogénation d'alcynes internes et terminaux a été étudiée à l'aide de catalyseurs hétérogènes de type Pd(1%)/C préparés par une simple méthode de sonication en milieu hydroalcoolique sans étape de calcination-réduction à haute température. Ces catalyseurs fournissent très sélectivement les alcènes désirés, et des résultats préliminaires montrent la possibilité de les greffer sur les OCPUF sans utiliser la PDA.

Mots-clés : support catalytique structuré souple, polydopamine, polyuréthane, acétylation, hydrosilylation, hydrogénation

Abstract

In this thesis, we propose a soft structured catalytic support based on open cell polyurethane foams (OCPUF). These foams, which present advantageous transport properties for continuous processes, are light, flexible and mechanically resistant. Inspired by a biomimetic approach based on the mussels' adhesion principle, OCPUF foams can be efficiently coated with an adhesive layer of polydopamine (PDA) that will allow their functionalization without altering their mechanical and transport properties, thanks to the presence of catechol groups. An organocatalyst derived from N,N-dimethylaminopyridine (DMAP) and a series of ruthenium and nickel organometallic complexes, all bearing an alkoxysilane arm, have thus been covalently grafted via a silanization process never reported with PDA. The resulting foams were all catalytically active. In particular, OCPUF@PDA@DMAP proved highly efficient and reusable for the acetylation of alcohols, including that of retinol (vitamin A). The foams derived from the grafting of the organometallic complexes, OCPUF@PDA@Ni and OCPUF@PDA@Ru, proved to be active for the hydrosilylation and hydrogenation of aldehydes, respectively, thus demonstrating the versatility of our approach for the covalent grafting of molecular catalysts. Finally, the semi-hydrogenation of internal and terminal alkynes was studied with heterogeneous catalysts of the type Pd(1%)/C that were prepared by a simple sonication method in hydroalcoholic medium without calcination-reduction steps at high temperatures. These catalysts provided the desired alkenes very selectively, and preliminary results show the possibility to graft them on OCPUF foams without using PDA.

Keywords: soft structured catalytic support, polydopamine, polyurethane, acetylation, hydrosilylation, hydrogenation