

# Catalyseurs basiques obtenus par greffage de solides carbonés pour la condensation de Knoevenagel entre le furfural et le malononitrile

Minrui Xu,<sup>1</sup> Frédéric Richard,<sup>1</sup> Matthieu Corbet,<sup>2</sup> Philippe Marion,<sup>2</sup> Jean-Marc Clacens<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP UMR 7285, Université de Poitiers, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 9, France.

<sup>2</sup>Solvay R&I center of Lyon, 85 rue des Frères Perret BP 62 69192 Saint Fons, France.

Les applications des catalyseurs homogènes sont généralement limitées dans les procédés chimiques industriels car des déchets massifs sont produits et la séparation des catalyseurs avec les matières premières et les produits n'est pas pratique pendant les processus de production industrielle. En conséquence, l'hétérogénéisation de catalyseurs homogènes sur des supports solides a souvent été étudiée et s'est révélée plus prometteuse pour les applications industrielles.<sup>1,2</sup> Néanmoins, non seulement la synthèse fastidieuse du procédé de post-immobilisation, mais également les faibles charges de catalyseur et les faibles rendements qui en résultent contribuent au coût élevé des catalyseurs supportés.<sup>3,4</sup> Pour remédier à la déficience de la catalyse assistée, les scientifiques ont travaillé sur la fonctionnalisation directe du support solide via la construction de liaisons covalentes. Parmi les approches de fonctionnalisation à l'étude, la chimie du diazonium développée par Griess<sup>5</sup> devient de plus en plus populaire et attractive car cette méthode permet de greffer différentes fonctions organiques sur différents supports solides.<sup>6</sup> Nous rapportons ici la fonctionnalisation spontanée de matériaux carbonés en greffant différents groupes aminophényles (phénylimidazole; N, N, diméthylaniline, aniline, phénylmorpholine) via la chimie du diazonium, pour obtenir des catalyseurs basiques (Schéma 1). Afin de confirmer la

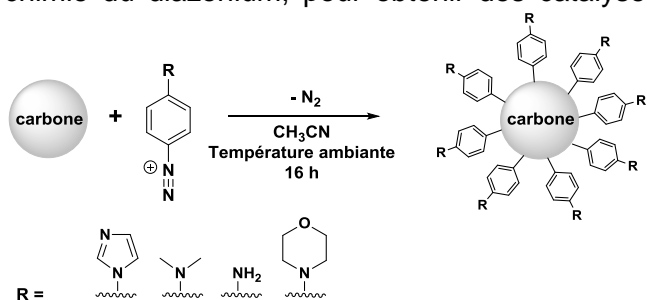


Schéma 1 :Voie de réaction schématique pour greffer des groupes aminophényle sur des matériaux carbonés

de Knoevenagel entre le furfural et le malononitrile dans des conditions douces conduisant au FMMN et à l'eau. Les rendements en FMMN obtenus en présence de ces catalyseurs solides sont toujours très proches de ceux obtenus avec des catalyseurs homogènes (Figure 1). De plus, l'activité catalytique de ces solides basiques est bien corrélée à la valeur de pKa simulée par COSMOTermX. La stabilité du solide basique le plus actif avec le groupement phénylimidazole a également été évaluée.

présence d'espèces azotées après la procédure de greffage, les solides ont été caractérisés par plusieurs techniques (analyse élémentaire; infrarouge; SEM-EDS, XPS). Par exemple, l'analyse IR a permis de mettre en évidence la présence d'espèces fonctionnalisées par du phénylimidazole (i.e. Darco-0.5IM); l'XPS permettant de prouver le greffage. L'utilité et l'efficacité de ces nouveaux solides basiques sont illustrées dans la condensation

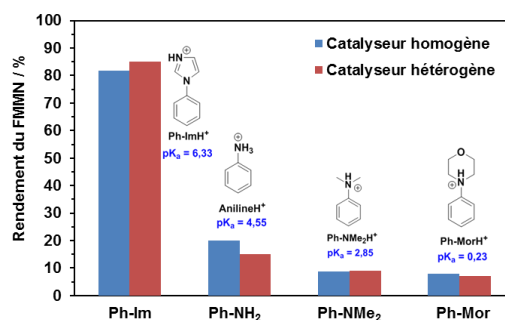


Figure 1 : Activité catalytique des solides basiques fonctionnalisés comparés au catalyseur homogène correspondant; et leurs pKa dans DMSO simulé par COSMOTermX

- [1] C. E. Song and S. Lee, Chem. Rev. 102 (2002) 3495–3524.
- [2] M. Benaglia, A. Puglisi and F. Cozzi, Chem. Rev. 103 (2003) 3401–3430.
- [3] A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373–2420.
- [4] J. Lu and P. H. Toy, Chem. Rev. 109 (2009) 815–838.
- [5] S. V. Heines, J. Chem. Educ. 35 (1958) 187.
- [6] B. D. Assresahegn, T. Brousse and D. Bélanger, Carbon 92 (2015) 362–381.