

Nanotubes de carbone et catalyse hétérogène

Edmond Gravel, Daniel Bernard, Irishi N.N. Namboothiri et Éric Doris

Résumé	Les nanotubes de carbone forment une classe de matériaux en plein essor à l'instar du graphène avec lequel ils partagent de nombreuses caractéristiques. Cet article propose une introduction générale sur les formes allotropiques du carbone suivie de la description des caractéristiques structurales, des propriétés (mécaniques, électroniques, etc.) et des différentes voies de fonctionnalisation des nanotubes. Leurs applications sont ensuite abordées avec une attention particulière portée à leur emploi comme support pour la catalyse hétérogène. Pour compléter ce panorama, le lecteur pourra également se référer à un encadré consacré aux problèmes liés à la toxicité potentielle de ces nanomatériaux que certains n'ont pas hésité à comparer aux fibres d'amiante, suscitant la crainte du grand public sensible à des annonces alarmistes parfois injustifiées.
Mots-clés	Nanotube de carbone, catalyse supportée, nanoparticule, chimie organométallique, chimie verte.
Abstract	Carbon nanotubes and heterogeneous catalysis Carbon nanotubes are a class of materials that currently gather much interest, like graphene with which they share many characteristics. This article offers a general introduction to the allotropes of carbon followed by a description of the structural characteristics, the properties (mechanical, electronic, etc.), and the different techniques for the functionalization of carbon nanotubes. Their applications are then discussed with particular attention paid to their use as support for heterogeneous catalysis. To complete the picture, the reader may also refer to a box on the problems related to the potential toxicity of these nanomaterials that some did not hesitate to compare to asbestos fibers, raising fears that are likely not to be fully justified.
Keywords	Carbon nanotube, supported catalysis, nanoparticle, organometallic chemistry, sustainable chemistry.

Les différentes formes allotropiques du carbone

Le graphite et le diamant sont les deux formes les plus communes de carbone cristallin naturel (*figure 1*). Le graphite est formé d'un empilement de feuillets de graphène, eux-mêmes constitués de carbone trigonal (sp^2). Le diamant est quant à lui constitué d'atomes de carbone tétraonaux (sp^3) qui s'organisent en structures tridimensionnelles. Outre les formes naturelles, il existe également des formes allotropiques synthétiques du carbone comme le fullerène, qui a été mis en évidence accidentellement en 1985 lors d'une expérience de vaporisation laser d'un plan graphitique. Cette découverte valut l'attribution du prix Nobel de chimie à ses auteurs, Rick Smalley, Robert Curl et Harry Kroto. Quelques années plus tard, en 1991, le microscopiste japonais Sumio Iijima observe dans des suies de synthèse de fullerènes la présence de « microtubules cylindriques de carbone graphitique » : les nanotubes de carbone (NTC). Alors que leur découverte est très souvent attribuée à Iijima, Morinobu Endo, au CNRS à Orléans, fut le premier à décrire dès 1976 des structures fibrillaires appelées « vapour growth carbon fibers » (VGCF) [1].

Structure des nanotubes de carbone

La structure des NTC est aujourd'hui connue et la formation d'un nanotube peut être visualisée comme étant la

résultante de l'enroulement d'un feuillet de graphène sur lui-même. Cet enroulement conduit à un cylindre creux constitué exclusivement d'atomes de carbone hybridés sp^2 . Dans une représentation idéale, le nanotube est terminé à chacune de ses extrémités par un demi-fullerène. En fonction du nombre de feuillets enroulés en couches successives, on distingue d'une part les nanotubes simple feuillet – mono-paroi, ou « single-walled carbon nanotubes » (SWCNT) – et d'autre part les nanotubes multi-feuillets – multi-parois, ou « multi-walled carbon nanotubes » (MWCNT). La longueur des nanotubes peut atteindre plusieurs microns et leur diamètre est typiquement compris entre 1 et 2 nanomètres pour les SWCNT et quelques dizaines de nanomètres pour les MWCNT. Les techniques principales de synthèse des nanotubes de carbone impliquent soit la sublimation du graphite sous atmosphère inerte (procédés haute température), soit la décomposition d'un gaz sur un support catalytique (procédés moyenne température).

Propriétés et applications des nanotubes de carbone

Les NTC possèdent une structure particulière et un caractère unidimensionnel, ce qui leur confère des propriétés remarquables. Selon leur diamètre et leur hélicité, ils sont soit métalliques, soit semi-conducteurs (*figure 2*).

À basse température, ils ont la particularité d'être également supraconducteurs. La conductivité des nanotubes est

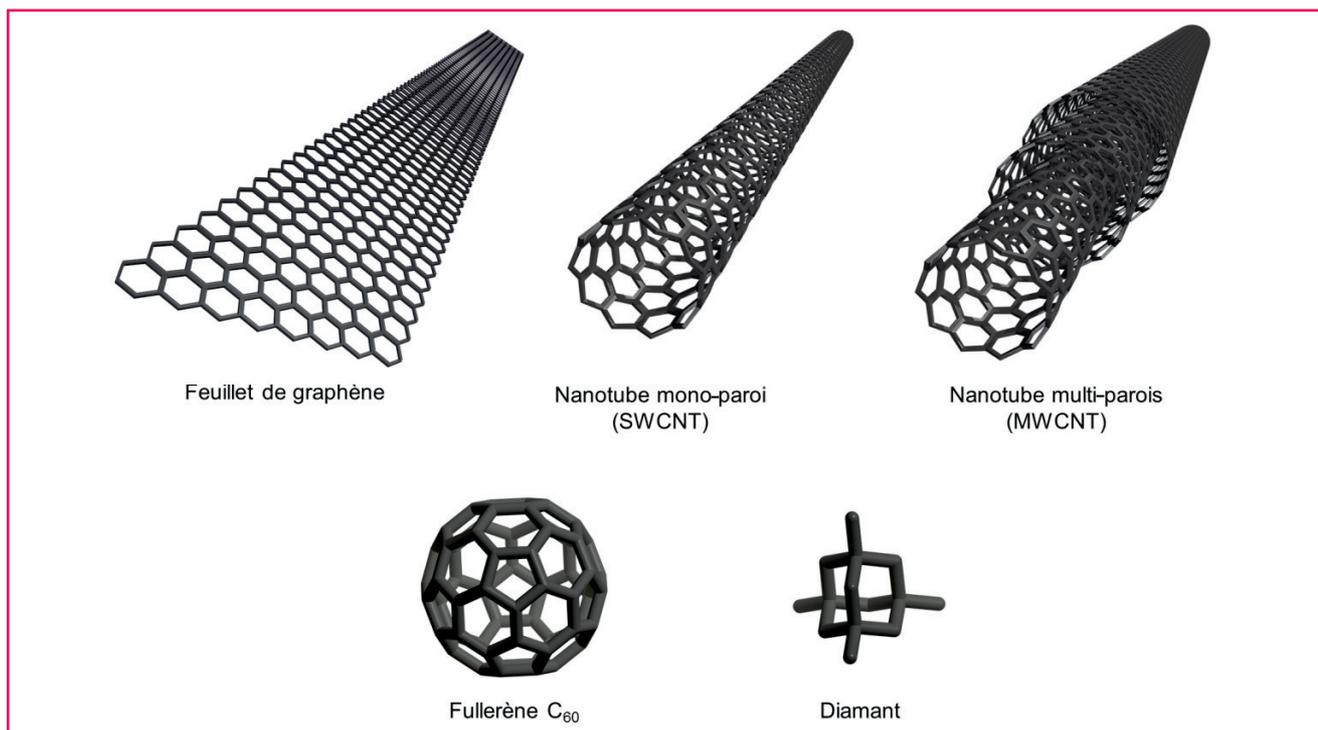


Figure 1 - Structure de différentes formes allotropes du carbone.

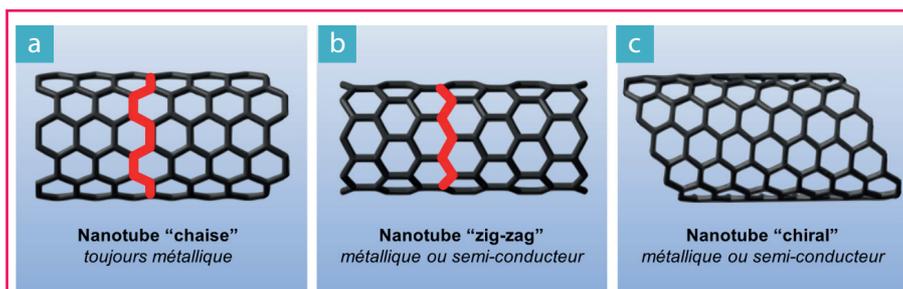


Figure 2 - Différents types de nanotubes en fonction de l'angle d'enroulement du feuillet de graphène.

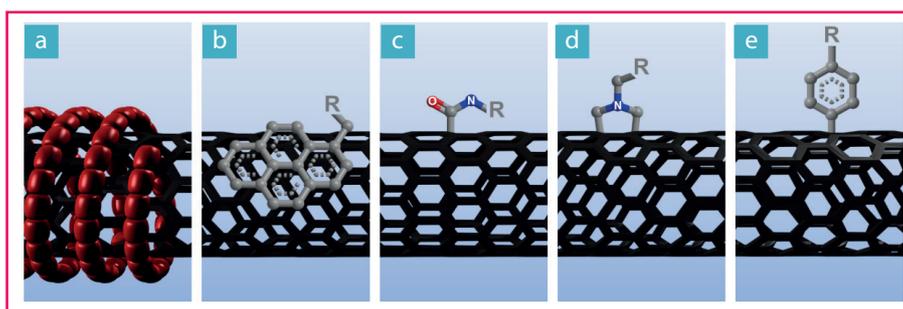


Figure 3 - Différentes approches pour la fonctionnalisation des nanotubes : a) adsorption d'un polymère ; b) interaction par pi-stacking d'un dérivé du pyrène ; c) couplage peptidique sur un groupement carboxylique de surface ; d) cycloaddition de Prato ; e) addition d'un aryle diazonium.

très sensible à l'environnement dans lequel ils « baignent » et à la présence d'espèces adsorbées à leur surface. Les nanotubes peuvent ainsi convertir des perturbations locales en signaux détectables, ce qui permet la conception de capteurs chimiques ou biologiques à base de NTC. Ils ont également déjà été intégrés dans des circuits électroniques pour la réalisation de diodes et de transistors, ou encore utilisés comme source d'électrons pour la réalisation d'écrans plats.

grands procédés de fonctionnalisation de la surface des NTC (fonctionnalisation covalente et non covalente). Les approches non covalentes sont simples à mettre en œuvre et résultent de l'adsorption en surface de polymères, de lipides ou de composées polyaromatiques *via* des interactions hydrophobes, de van der Waals ou pi-stacking (*figure 3a-b*). La fonctionnalisation covalente peut se faire quant à elle par le biais des fonctions acide carboxylique générées à la surface

Les NTC possèdent en outre des propriétés mécaniques singulières avec un module d'élasticité longitudinale d'environ 1 TPa. Cette résistance mécanique a été mise à profit pour l'assemblage de matériaux composites renforcés par des nanotubes de carbone.

Un autre champ d'application potentiel est la nanomédecine, domaine dans lequel les nanotubes sont utilisés comme plateformes pour le chargement et le transport ciblé de molécules actives dans l'organisme. Il a par exemple été montré que les NTC chargés avec du paclitaxel (molécule à activité anticancéreuse) pouvaient cibler des tumeurs solides et induire un effet thérapeutique sur des modèles animaux.

L'ensemble de ces applications requiert de pouvoir manipuler les nanotubes de carbone qui sont des espèces fortement insolubles dans la plupart des milieux liquides (solvants organiques ou aqueux). Ce problème peut être contourné par la fonctionnalisation chimique des NTC qui facilite leur dispersion, purification et caractérisation. La fonctionnalisation fournit des points d'ancrage pour le greffage de molécules d'intérêt et peut conférer de nouvelles propriétés aux nanotubes. Il existe deux

Les aspects de santé, sécurité et environnement

Comme énoncé dans cet article, la dénomination « nanotubes de carbone » recouvre une très grande diversité de structures nanocarbonées. Les feuillets de graphène constituant les parois des nanotubes de carbone (NTC) sont susceptibles de comporter des défauts, comme par exemple des cycles à cinq ou sept atomes de carbone en lieu et place des cycles à six atomes de carbone de la structure graphitique théorique. Les NTC ont une forte tendance à s'agglomérer et/ou s'agréger sous forme de fagots pour les nanotubes mono- et di-parois, en pelote pour les multi-parois « courts et flexibles » (moins de 15-20 parois). La fonctionnalisation de surface des NTC rend l'éventail de structures encore plus large. Leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques vont donc dépendre de ces différents paramètres.

Les données indiscutables (établies selon des protocoles reproductibles, répétables et reconnus à la fois par les experts scientifiques et réglementaires) en ce qui concerne la toxicité aiguë de NTC bien caractérisés sur le plan chimique et physique sont peu nombreuses. Il existe encore moins de données sur leur toxicité chronique, ainsi que sur leur écotoxicité, notamment à cause de l'absence de techniques validées pour générer des aérosols « représentatifs » d'une exposition à des NTC, préalable incontournable à toute étude de toxicité chronique par inhalation sur des rongeurs selon les lignes directrices de l'OCDE (90 jours d'exposition). De même, l'insolubilité en phase aqueuse des NTC ne permet pas de tirer des conclusions irréfutables des protocoles réglementaires quant à leurs impacts sur la faune et la flore, tant en milieu aquatique que dans les sols. Il n'existe donc pas de résultats expérimentaux permettant de conclure quant au danger des nanotubes. Les seuls résultats disponibles concernent des grades particuliers de NTC industriels, sur lesquels des études ont été réalisées suivant des protocoles réglementaires, pour constituer notamment les dossiers d'enregistrement REACH en Europe, ou de PMN aux États-Unis. Aucune étude n'a permis pour le moment de détecter un danger spécifique lié aux NTC courts et flexibles, alors que des doutes existent concernant les nanotubes longs et rigides.

A contrario, il n'est pas possible de démontrer que les NTC sont sans danger. Les résultats des études publiées sont globalement divergents et ne permettent pas de conclure d'une manière générale quant à leur dangerosité au travers d'une exposition par inhalation, par contact avec la peau ou les muqueuses, ou par ingestion. Mais le manque de données fiables n'empêche pas que certains résultats publiés soient largement médiatisés, surtout lorsqu'ils permettent de susciter des commentaires alarmistes. Il faut souligner également que l'on ne dispose pas de méthode simple et rapide de détection des NTC dans l'atmosphère, ce qui pose le problème du suivi de l'exposition aux postes de travail en laboratoire et dans les unités industrielles. L'absence de vision globale concernant les dangers des NTC et permettant d'évaluer un risque potentiel à leur exposition (continue ou accidentelle) pose un problème de prise de décision face à cette incertitude. L'application du « **principe de précaution** » est donc inévitable, en considérant que l'absence ou l'insuffisance de données sur les dangers d'une substance doit conduire à considérer que celle-ci est peut-être potentiellement dangereuse. Dans le cadre d'une approche responsable, face à ces **incertitudes** sur les **dangers**, des mesures destinées à prévenir l'**exposition** des chercheurs et des travailleurs doivent donc être mises en place. Ces mesures visent à maîtriser les **risques** lors de l'élaboration, la manipulation et l'utilisation des NTC, tout en prévenant leur dissémination dans les atmosphères de travail et dans l'environnement, et ce tout au long de leur cycle de vie. S'il n'existe pas encore aujourd'hui de réglementation spécifique aux NTC, les règlements sur les produits chimiques, les particules ultrafines et la sécurité au travail s'appliquent et s'imposent à tous les employeurs, aussi bien dans l'industrie que dans les organismes de recherche. Un certain nombre de normes internationales (ISO) couvrant notamment le domaine des particules ultrafines (submicrométriques), ainsi que des normes spécifiques aux NTC sont déjà disponibles et s'appliquent de fait. Des documents et recommandations émis par les industriels, les syndicats professionnels et les organismes de sécurité et d'hygiène au travail sont disponibles [18]. Par exemple, des fiches de données de sécurité et des guides de bonnes pratiques [19] donnent des indications et des recommandations pour manipuler d'une manière sûre les NTC en prévenant les risques de dissémination et en s'en protégeant par la mise en place de moyens matériels de protection et de procédures organisationnelles.

Les moyens de prévention recommandés pour prévenir toute émission, et donc tout risque d'exposition des personnes travaillant avec des NTC lors de leur élaboration, de leur manipulation, de leur conditionnement et de leur transport, de leur transformation, ainsi que toute opération qui pourrait conduire à leur aérosolisation et ainsi à leur dissémination dans l'atmosphère (par exemple l'ouverture d'un conditionnement non sécurisé après transport) consistent à :

- 1) utiliser des réacteurs de production et de transformation permettant que les NTC restent confinés dans les installations, par exemple en utilisant des procédés de production fonctionnant à pression atmosphérique ou négative ;
- 2) limiter les quantités de NTC disponibles sous forme de poudre dans un local ou un stockage donné ;
- 3) privilégier l'utilisation de formulations (solides ou liquides), afin de prévenir la manipulation de NTC sous forme de poudre dans des locaux où le risque de dissémination ne serait pas maîtrisé ;
- 4) sécuriser les locaux pour la manipulation de NTC sous forme de poudre en mettant en place : i) des équipements de protection collective (atmosphères ventilées avec extraction à la source et traitement des effluents gazeux par incinération ou filtration, collecte et traitement des effluents aqueux, gestion spécifique des déchets, sas et vestiaires séparés équipés de dispositifs de nettoyage spécifiques, comme des douches, etc.) ; ii) des équipements de protection individuelle (combinaisons jetables, masques anti-poussières, masques à air frais, gants, lunettes, voire combinaisons étanches avec apport d'air frais, etc.) ;
- 5) collecter et traiter spécifiquement les rejets et les déchets ;
- 6) conditionner les NTC dans des containers dédiés et sécurisés ;
- 7) limiter l'accès aux locaux dédiés aux NTC aux seules personnes dûment habilitées et autorisées ;
- 8) définir des procédures de travail et d'intervention, notamment pour les opérations d'entretien des installations et de nettoyage des locaux ;
- 9) analyser les postes de travail afin d'optimiser leur configuration ;
- 10) contrôler régulièrement l'application des moyens et des procédures de prévention par des audits ;
- 11) informer et former les personnes concernées ;
- 12) impliquer les instances représentatives du personnel, en commençant par le CHSCT du site, le médecin du travail et l'ingénieur sécurité ;
- 13) mettre en place un suivi médical spécifique avec registre d'exposition et dossier médical pour assurer une parfaite traçabilité des salariés, permanents ou temporaires.

L'ensemble de ces mesures de prévention et de protection doit être actualisé de manière continue et peut être amené à évoluer en fonction de l'acquisition des connaissances sur la toxicité potentielle des nanotubes de carbone.

des NTC suite à un traitement oxydant des nanotubes. Ces groupements carboxyles servent de point d'accroche à des molécules d'intérêt *via* des réactions de couplage (figure 3c). La fonctionnalisation covalente peut également se faire par la génération d'espèces hautement réactives dans le milieu (radicaux, carbènes, nitrènes ou ylures⁽¹⁾) qui viennent s'ajouter à la surface du nanotube et introduire des sites fonctionnels (figure 3d-e).

Bien que les nanotubes de carbone soient prometteurs dans de nombreux domaines, leur utilisation est actuellement considérée avec un peu d'appréhension en raison des risques potentiels pour l'environnement et la santé. La similarité structurale de certains types de NTC (tubes longs de

gros diamètres exempts de défauts structurels) avec les fibres d'amiante génère quelques craintes. De nombreux groupes de recherche tentent d'évaluer les risques pouvant être associés à une exposition aux nanotubes, mais les résultats des différentes études restent contradictoires. Il y a donc aujourd'hui une suspicion quant à la toxicité potentielle de ce matériau et il apparaît nécessaire de prendre des mesures préventives utiles pour la manipulation des NTC (voir encadré).

Pour illustrer les applications potentielles des nanotubes de carbone, nous allons aborder ci-après leur utilisation dans le domaine de la catalyse. En effet, ils sont étudiés depuis quelques années comme supports de catalyseurs métalliques nanoparticulaires.

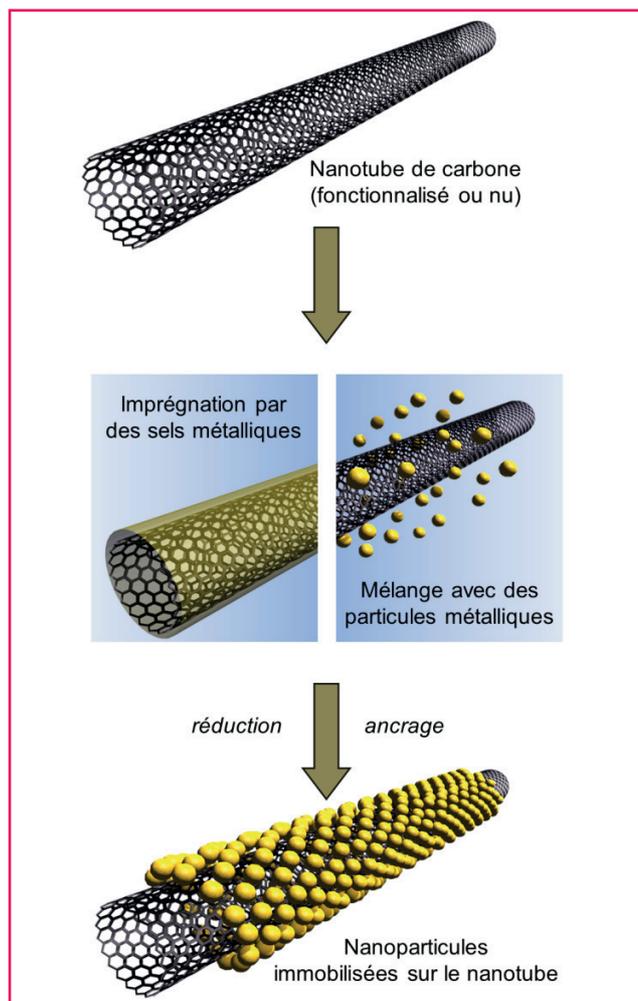


Figure 4 - Immobilisation des nanoparticules métalliques à la surface des nanotubes de carbone.

Nanotubes de carbone et catalyse

De nombreux exemples de nanoparticules métalliques supportées sur nanotubes de carbone ont été décrits dans la littérature pour des applications en catalyse hétérogène. Nous passerons ici en revue l'utilisation de nanohybrides construits par assemblage de certains métaux nobles sur des NTC pour des applications en synthèse organique. Quelques exemples choisis de réactions catalysées sont présentés ci-après.

Les NTC présentent différentes caractéristiques qui en font de bons candidats en tant que support pour la catalyse hétérogène :

- ils sont très stables, aussi bien d'un point de vue chimique, thermique que mécanique ;
- de par leur inertie chimique, ils n'interfèrent pas avec la transformation à catalyser ;
- leur très grande surface spécifique permet une exposition maximale du catalyseur métallique au milieu réactionnel ;
- leur surface peut être fonctionnalisée à façon pour leur conférer les propriétés (notamment d'affinité envers le métal catalytique) requises pour leur utilisation ;
- leurs propriétés électroniques peuvent permettre, au cours du processus catalytique, de stabiliser les états d'oxydation supérieurs transitoires des métaux qu'ils portent ;
- le catalyseur supporté peut facilement être recyclé à la fin de la réaction.

L'immobilisation de nanoparticules de catalyseurs à la surface des nanotubes de carbone peut se faire selon différentes approches qui offrent chacune un contrôle variable de la distribution et de la taille des particules (figure 4). L'ancrage des particules métalliques peut s'opérer en deux temps par l'introduction de groupes fonctionnels sur les parois des nanotubes (traitement oxydant ou fonctionnalisation chimique) et le dépôt des nanoparticules préformées sur ces surfaces activées. D'autres approches consistent à introduire des groupements fonctionnels sur les nanotubes pour créer des sites préférentiels de nucléation d'ions métalliques (processus d'imprégnation) avant leur réduction *in situ*. Ce procédé peut également être utilisé pour le chargement de la cavité interne des nanotubes de carbone. Les nanohybrides construits par l'assemblage des nanoparticules de métaux nobles sur NTC peuvent être utilisés dans différents types d'applications qui incluent les piles à combustible/l'électrocatalyse, dans des biocapteurs, mais également dans des transformations catalytiques de substrats organiques.

Des nanoparticules de métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt et Au) ont toutes fait l'objet d'assemblages avec des nanotubes de carbone [2]. Tous les hybrides obtenus ont été appliqués à la catalyse de réactions organiques, à l'exception de ceux contenant de l'osmium. Des réactions d'oxydation ou de réduction de substrats plus ou moins complexes forment une très large majorité des transformations étudiées.

Nous détaillons ci-après l'utilisation d'hybrides à base de nanoparticules de platine en nous appuyant sur quelques exemples de réactions de réduction, puis présentons l'utilisation d'assemblages à base d'or dans des réactions d'oxydation. Enfin, est abordée l'utilisation de nanoparticules de palladium sur nanotubes de carbone pour des réactions de couplage organométallique.

Hybrides métal-nanotube dans des réactions de réduction : cas des assemblages Pt-NTC

Sous ses formes « conventionnelles », le platine est très largement utilisé (à l'instar du palladium) pour la catalyse de réductions de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome. Il en découle qu'une grande majorité des études publiées sur l'activité catalytique de nanoparticules de platine immobilisées sur NTC traitent de réactions d'hydrogénation. Le premier hybride Pt-SWCNT a été décrit par Yao en 2001. Les nanoparticules de platine ont été obtenues par réduction de K_2PtCl_4 dans l'éthylène glycol et utilisées pour l'hydrogénation sélective de 3-méthyl-2-buténal en 3-méthyl-2-buténol sans affecter la double liaison (figure 5) [3].

Des nanoparticules de platine ont également été assemblées sur des nanotubes recouverts d'acide polyacrylique et utilisées dans la réduction du citral. Même si une conversion efficace d'environ 90 % est obtenue, les sélectivités pour le citronellal (31 %), l'isopulégol (29 %) et le citronellol (26 %) restent variables (figure 6) [4].

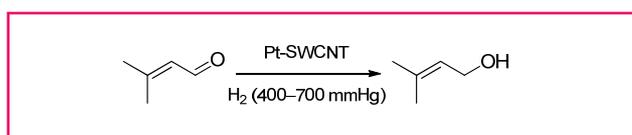
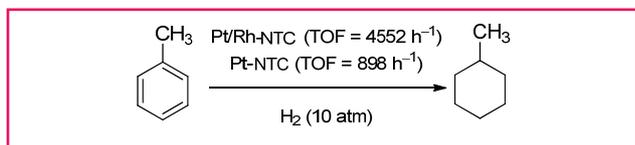
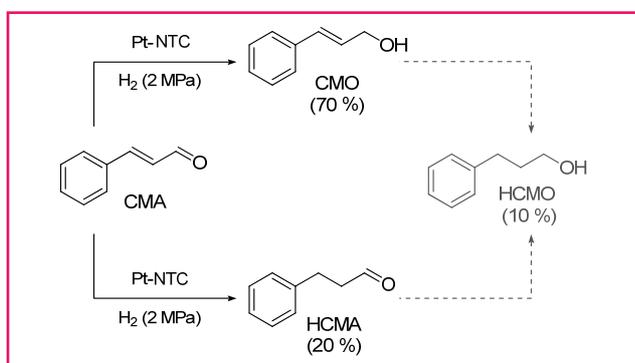
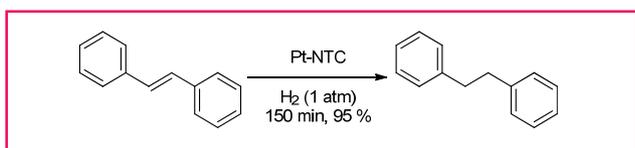
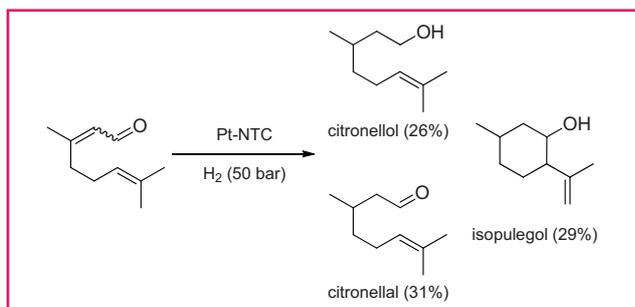


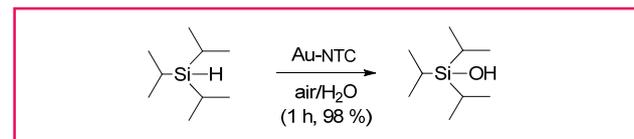
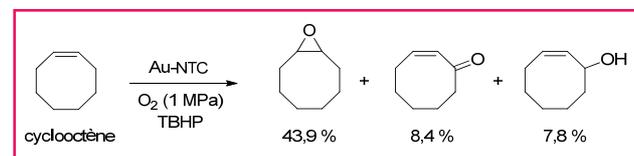
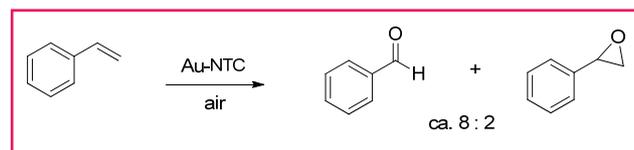
Figure 5 - Hydrogénation du 3-méthyl-2-buténal par un hybride Pt-SWCNT.



Un autre assemblage, obtenu par réduction *in situ* de sels de platine en présence de nanotubes de carbone, a été étudié pour l'hydrogénation de dérivés du styrène. Les auteurs ont mis en évidence que le catalyseur Pt-NTC était six fois plus actif que du Pt/C pour la réduction du *trans*-stilbène (figure 7) [5].

Les hybrides Pt-NTC ont également fait l'objet d'études pour la réduction du cinnamaldéhyde (CMA). Par exemple, Liu a montré que la sélectivité de cette réaction vis-à-vis de l'alcool cinnamique (CMO) ou de l'hydrocinnamaldéhyde (HCMA) était variable selon la taille du support carboné (figure 8) [6]. Cet effet a été attribué à la variabilité des propriétés électroniques des NTC selon leur diamètre qui impacte l'efficacité des transferts électroniques du nanotube vers le platine.

La réduction de cycles aromatiques par hydrogénation catalytique sur Pt-NTC a été étudiée, notamment par l'équipe de Wai [7]. Le catalyseur hybride a été assemblé par dispersion de nanotubes multi-parois dans une solution d'ions Pt^{2+} en présence d'un complexe réducteur borane-morpholine. Le nanohybride Pt-NTC a ensuite été utilisé dans la réduction



douce (température ambiante) du toluène en méthylcyclohexane. Même si les rendements de conversions sont bons, une meilleure activité catalytique a été obtenue en associant le platine au rhodium. Dans ce cas, une valeur de « turn over frequency » cinq fois supérieure à celle du platine seul a été mesurée (figure 9).

Hybrides métal-nanotube dans des réactions d'oxydation : cas des assemblages Au-NTC

L'or métallique a longtemps été considéré comme une espèce très peu réactive en catalyse. Cependant, la donne a changé avec l'avènement des nanotechnologies qui ont permis la préparation de particules d'or de taille nanométrique aux propriétés catalytiques remarquables. Les nanoparticules d'or supportées sur nanotubes de carbone ont été étudiées dans la catalyse d'un certain nombre de processus chimiques, en particulier dans des réactions d'oxydation. Il a par exemple été montré que des particules de 1,1 nm de diamètre supportées sur NTC pouvaient être utilisées pour l'oxydation catalytique du styrène en benzaldéhyde et époxystyrène en utilisant l'oxygène de l'air comme source d'oxydant (figure 10) [8].

Des assemblages Au-NTC ont également été impliqués dans l'oxydation du cyclooctène en présence d'hydroperoxyde de *tert*-butyle sous pression d'oxygène (figure 11) [9]. Les auteurs de cette étude ont montré que la sélectivité de la réaction vis-à-vis de l'époxyde dépendait à la fois de la quantité d'hydroperoxyde et de la taille des nanoparticules d'or.

Des chercheurs de l'Université de Toulouse ont étudié la conversion du monoxyde de carbone en CO_2 par des catalyseurs de type Au-NTC [10]. Ils ont mis en évidence une meilleure activité des particules supportées sur des nanotubes dont la structure avait été modifiée par incorporation d'atomes d'azote. Des assemblages d'or sur NTC ont aussi été mis à profit dans l'oxydation de silanes, mêmes très encombrés (figure 12), en silanols [11].

Ces mêmes assemblages ont été exploités pour l'oxydation sélective d'alcools primaires en aldéhydes ou acides

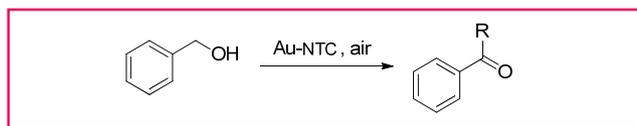


Figure 13 - Oxydation de l'alcool benzylique. En absence d'eau, R = H ; en présence d'eau, R = OH.

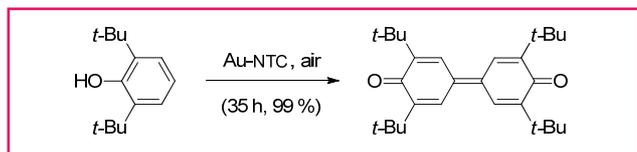


Figure 14 - Couplage oxydant d'un phénol disubstitué.

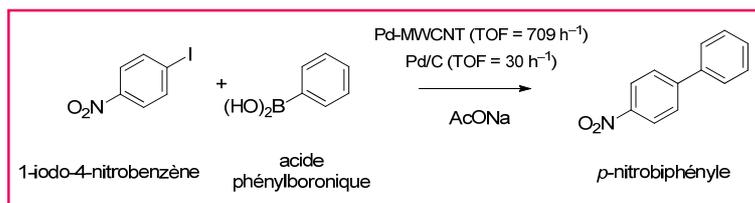


Figure 15 - Exemple de couplage de Suzuki.

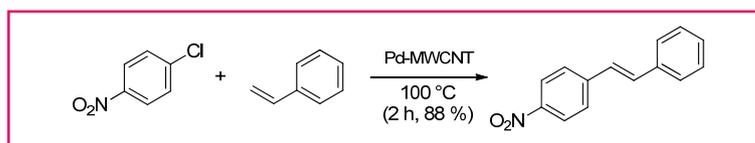


Figure 16 - Exemple de couplage de Heck avec un aryle chloré.

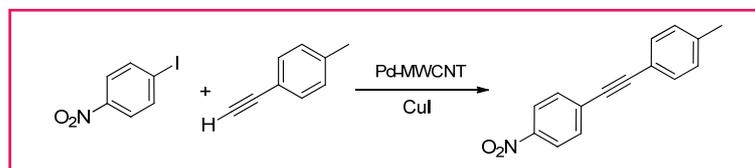


Figure 17 - Exemple de couplage de Sonogashira.

carboxyliques, selon des conditions opératoires (figure 13) [12]. De même, l'assemblage Au-NTC catalyse très efficacement l'oxydation d'alcools secondaires en cétones.

L'oxydation de composés dérivés de phénols a également été réalisée, permettant dans certains cas le couplage oxydant de phénols polysubstitués en dimères correspondants (figure 14) [13].

Hybrides métal-nanotube dans des réactions de couplage : cas des assemblages Pd-NTC

Le palladium est l'un des catalyseurs métalliques les plus polyvalents et les plus utilisés pour un large éventail de réactions telles que la formation de liaisons carbone-carbone et carbone-hétéroatome, ou pour des réactions d'oxydation et de réduction. Par exemple, le palladium sur charbon (Pd/C) est le catalyseur le plus commun pour la réduction de composés organiques à la fois au laboratoire et dans l'industrie. L'efficacité du système catalytique est due à la forte dispersion du métal à la surface du carbone ce qui augmente l'exposition

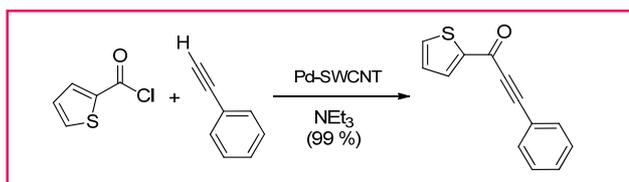


Figure 18 - Couplage de type acyl-Sonogashira.

à des molécules de substrat. Par rapport aux autres métaux, le palladium offre notamment l'avantage de la douceur des procédés et de la compatibilité avec divers groupes fonctionnels. Cette popularité du palladium a conduit au développement de systèmes à base de particules de Pd supportées sur NTC. En plus de réactions d'oxydation ou de réduction, les hybrides Pd-NTC sont utilisés pour la catalyse de réactions de couplage organométalliques de type Suzuki, Heck et Sonogashira. Par exemple, l'équipe de Wai a montré que des nanoparticules de Pd supportées sur nanotubes multi-parois pouvaient catalyser de façon efficace le couplage du 1-iodo-4-nitrobenzène avec l'acide phénylboronique en présence d'acétate de sodium (figure 15) [14]. Les performances de ce catalyseur sont plus de vingt fois supérieures à celles du Pd/C commercial.

Des nanotubes fonctionnalisés par des dendrimères ont été utilisés pour ancrer des particules de palladium [15]. Ces assemblages ont ensuite été impliqués dans la catalyse de réactions de couplage de Heck entre des aromatiques halogénés et des dérivés du styrène. De très bons rendements ont été obtenus avec les aryles iodés, mais également avec les bromés et les chlorés qui sont classiquement beaucoup moins réactifs dans ces types de couplages (figure 16).

Un autre assemblage Pd-NTC a été décrit par l'équipe de Sokolov pour la catalyse de couplages organométalliques de Sonogashira entre le 1-iodo-4-nitrobenzène et le 4-éthynyltoluène en présence d'iodure de cuivre (figure 17) [16]. D'excellents rendements ont pu être obtenus dans des temps très courts sous chauffage modéré (50 °C) et les auteurs ont montré que le catalyseur pouvait être récupéré facilement et réutilisé sans que son efficacité ne soit diminuée.

Un hybride de palladium sur nanotubes mono-paroi, décrit par l'équipe de Mandal, a également été utilisé pour catalyser le couplage de chlorures d'acyles avec des acétyléniques vrais, qui constitue une variante du couplage de Sonogashira (figure 18) en [17]. Les ynones correspondantes ont été obtenues avec d'excellents rendements (> 99 %) à température ambiante en présence d'une base faible (triéthylamine).

Conclusion

L'efficacité des nanoparticules de métaux nobles supportées sur nanotube de carbone résulte de la convergence nanométrique des catalyseurs et de leurs supports. Une compréhension fine de la synergie entre le nanotube et la nanoparticule pourrait conduire dans un avenir proche à l'obtention d'assemblages encore plus performants. Même si ces formulations connaissent un essor rapide, l'utilisation de nanohybrides métal-NTC pour la catalyse hétérogène n'en est encore qu'à ses balbutiements. Cependant, en raison de la demande croissante en catalyseurs et de la flambée des prix des métaux nobles, il semble raisonnable de penser que ces catalyseurs hybrides seront sous peu disponibles commercialement.

Edmond Gravel, Irishi N.N. Namboothiri et Éric Doris remercient le Centre franco-indien pour la promotion de la recherche avancée (CEFIPRA) – Indo-French Centre for the Promotion of Advanced Research (IFCPAR) – pour son soutien financier (Projet no.4705-1). Le Service de Chimie Bioorganique et de Marquage (SCBM) appartient au Laboratoire d'Excellence en Recherche sur le Médicament et l'Innovation Thérapeutique (ANR-10-LABX-0033-LERMIT).

Note et références

- (1) La réaction de Prato, par exemple, met en jeu la cycloaddition 1,3-dipolaire d'un ylure d'azométhane sur le réseau sp^2 des nanotubes de carbone.
- [1] Monthieux M., Kuznetsov V.L., Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?, *Carbon*, **2006**, *44*, p. 1621.
- [2] John J., Gravel E., Namboothiri I.N.N., Doris E., Advances in carbon nanotube-noble metal catalyzed organic transformations, *Nanotechnol. Rev.*, **2012**, *1*, p. 515.
- [3] Lordi V., Yao N., Wei J., Method for supporting platinum on single-walled carbon nanotubes for a selective hydrogenation catalyst, *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, p. 733.
- [4] Asedegbega-Nieto E., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I., Modification of the stereoselectivity in the citral hydrogenation by application of carbon nanotubes as support of the Pt particles, *Carbon*, **2006**, *44*, p. 804.
- [5] Onoe T., Iwamoto S., Inoue M., Synthesis and activity of the Pt catalyst supported on CNT, *Catal. Commun.*, **2007**, *8*, p. 701.
- [6] Liu Z.T., Wang C.X., Liu Z.W., Lu J., Selective hydrogenation of cinnamaldehyde over Pt-supported multi-walled carbon nanotubes: insights into the tube-size effects, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2008**, *344*, p. 114.
- [7] Pan H.B., Wai C.M., Facile sonochemical synthesis of carbon nanotube-supported bimetallic Pt-Rh nanoparticles for room temperature hydrogenation of arenes, *New J. Chem.*, **2011**, *35*, p. 1649.
- [8] Alves L., Ballesteros B., Boronat M., Cabrero-Antonino J.R., Concepción P., Corra A., Correa-Duarte M.A., Mendoza E., Synthesis and stabilization of subnanometric gold oxide nanoparticles on multiwalled carbon nanotubes and their catalytic activity, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 10251.
- [9] Li B., He P., Yi G., Lin H., Yuan Y., Performance of gold nanoparticles supported on carbon nanotubes for selective oxidation of cyclooctene with use of O_2 and TBHP, *Catal. Lett.*, **2009**, *133*, p. 33.
- [10] Castillejos E., Chico R., Bacsa R., Coco S., Espinet P., Pérez-Cadenas M., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I., Serp P., Selective deposition of gold nanoparticles on or inside carbon nanotubes and their catalytic activity for preferential oxidation of CO, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, p. 5096.
- [11] John J., Gravel E., Hagège A., Li H., Gacoin T., Doris E., Catalytic oxidation of silanes by carbon nanotube-gold nanohybrids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, p. 7533.
- [12] Kumar R., Gravel E., Hagège A., Li H., Jawale D.V., Verma D., Namboothiri I.N.N., Doris E., Carbon nanotube-gold nanohybrids for selective catalytic oxidation of alcohols, *Nanoscale*, **2013**, *5*, p. 6491.
- [13] Jawale D.V., Gravel E., Geertsen V., Li H., Shah N., Namboothiri I.N.N., Doris E., Aerobic oxidation of phenols and related compounds using carbon nanotube-gold nanohybrid catalysts, *ChemCatChem*, **2014**, *6*, p. 719.
- [14] Pan H.B., Yen C.H., Yoon B., Sato M., Wai C.M., Recyclable and ligandless Suzuki coupling catalyzed by carbon nanotube-supported palladium nanoparticles synthesized in supercritical fluid, *Synthetic Commun.*, **2006**, *36*, p. 3473.
- [15] Nabid M.R., Bide Y., Rezaei S.J.T., Pd nanoparticles immobilized on PAMAM-grafted MWCNTs hybrid materials as new recyclable catalyst for Mizoroki-Heck cross-coupling reactions, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**, *406*, p. 124.
- [16] Sokolov V.I., Rakov E.G., Bumagin N.A., Vinogradov M.G., New method to prepare nanopalladium clusters immobilized on carbon nanotubes: a very efficient catalyst for forming carbon-carbon bonds and hydrogenation, *Fuller. Nanotub. Car. N.*, **2010**, *18*, p. 558.
- [17] Santra S., Ranjan P., Bera P., Ghosh P., Mandal S.K., Anchored palladium nanoparticles onto single walled carbon nanotubes: efficient recyclable catalyst for N-containing heterocycles, *RSC Adv.*, **2012**, *2*, p. 7523.
- [18] Les nanomatériaux, sécurité au travail, AFSSET, juillet **2008**.
- [19] Guide de bonnes pratiques nanomatériaux et HSE, Union des Industries Chimiques (UIC), mars **2009**.



E. Gravel



E. Doris



D. Bernard



I.N.N. Namboothiri

Edmond Gravel et Éric Doris (auteur correspondant) sont chercheurs au CEA¹.

Daniel Bernard exerce au CEA². Il est président du comité Nanotechnologies des Ingénieurs et Scientifiques de France et président de la Commission de Normalisation AFNOR X457 Nanotechnologies.

Irishi N.N. Namboothiri est professeur à l'Indian Institute of Technology de Bombay (IITB)³.

¹ iBiTec-S/SCBM/LMT, Bât. 547, CEA Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette. Courriels : edmond.gravel@cea.fr ; eric.doris@cea.fr

² CEA, Direction de la Recherche technologique, Plateforme NanoSécurité, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble Cedex 9. Courriel : daniel.bernard@cea.fr

³ Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay, Mumbai 400 076 (Inde). Courriel : irishi@chem.iitb.ac.in