Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux

D. Sanhes

▶ **To cite this version:**

D. Sanhes. Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux. Chimie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2008. Français. NNT : . tel-00394750

HAL Id: tel-00394750
https://theses.hal.science/tel-00394750

Submitted on 12 Jun 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III – Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : Chimie Organométallique et de Coordination

Présentée et soutenue par **Delphine SANHES**
Le 4 Décembre 2008

Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux.

JURY

André VIOUX	Professeur à l'Université de Montpellier	Rapporteur
Guillermo MULLER	Professeur à l'Université de Barcelone	Rapporteur
Marie Joëlle MENU	Professeur à l'Université de Toulouse	Présidente
Montserrat GÓMEZ SIMÓN	Professeur à l'Université de Toulouse	
Emmanuelle TEUMA	Maître de Conférences à l'Université de Toulouse	

Ecole doctorale : Sciences de la Matière
Université Paul Sabatier, U. F. R. Physique Chimie Automatique
Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée
Directeur(s) de Thèse : *Montserrat GÓMEZ SIMON - Emmanuelle TEUMA*
Rapporteurs : André VIOUX - Guillermo MULLER

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier André Vioux et Guillermo Muller d'avoir accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je les remercie également pour la discussion scientifique qui a eu lieu lors de la soutenance.

Je voudrais remercier aussi Marie Joëlle Menu d'avoir présidé ce jury de thèse et d'avoir participé à la discussion en apportant des remarques et des points de vue très intéressants.

Ces travaux de recherches ont été réalisés au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée dirigé par Antoine Baceiredo. Merci de m'avoir reçue durant ces trois années de thèse.

Je remercie également Jairton Dupont pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire de Catalyse Moléculaire à l'Université Fédérale de Rio Grande do Sul à Porto Alegre (Brésil) durant trois mois. Merci pour votre sympathie, vos compétences scientifiques et tous vos conseils qui m'ont permis de mener à bien ces travaux. Je tiens également à remercier le professeur Günter Ebeling pour son encadrement, sa disponibilité et tout son savoir-faire d'organicien. Une forte pensée pour tous les membres du laboratoire, en particulier, Crestina et Alexandre ainsi que Pedro, Fernanda, Marcos, Lapis, Fabricio, Jackson, Morgana, Rodrigo…et Claudia la colocataire dont tout le monde rêve!

J'exprime toute ma reconnaissance à Montserrat Gómez et Emmanuelle Teuma, mes directrices, pour leur encadrement et pour m'avoir fait confiance dès le début de cette thèse. J'ai beaucoup apprécié de travailler à vos côtés, pour votre dynamisme, votre franchise, votre rigueur, votre soutien et disponibilité au quotidien et toutes les conversations échangées. Merci de m'avoir tant appris sur le monde des Nano et des Métaux. Je voudrais également vous remercier pour tous les bons moments passés ensemble en dehors du laboratoire. J'espère sincèrement rencontrer et croiser à nouveau des personnes comme vous dans mon futur professionnel.

Je tiens particulièrement à remercier Christian Pradel pour toutes les analyses de TEM, toutes les distributions de taille, les analyses de spectrométrie de masse, tous mes problèmes

informatiques et j'en passe…et surtout pour toutes les rigolades avec Cathy en dehors du laboratoire!

Merci à Nathalie Saffon et Heinz Gornitzka pour les structures de diffraction des rayons X. Merci beaucoup Nathalie, je te souhaite que du bonheur dans ta famille grandissante!

Je voudrais également remercier Stéphane (tant de spectres enregistrés au 500), Pierre (merci pour les conseils avant mon départ au Brésil et tu avais raison Rio c'est encore mieux en vrai!), Marc (à toujours trouver un créneau disponible pour moi) et Yannick (merci pour la punition et mon exclusion du service!) du service commun de RMN pour leurs disponibilités et leurs gentillesses.

Je remercie les personnes qui m'ont fait confiance pour les enseignements, Karin Halvorsen et Catherine Audin à l'IUT de Chimie de Castres.

Je tiens également à remercier Maryse Béziat et Marie Josée Pedussault pour tous les services rendus au quotidien et surtout pour leurs disponibilités et leurs gentillesses; Olivier et Pierre sans qui le laboratoire tournerait…moins bien! Merci pour tous les papotages et tous les bons moments en votre compagnie!

Un Grand MERCI à tous mes collègues de laboratoire, pour tous les bons moments passés à vos côtés : Colin (la zen attitude dans toute sa splendeur, bonne chance au Canada et plein de bonheur avec Yao), Aurélie (c'était très agréable de bosser avec toi, toujours de bonne humeur, bonne continuation pour ta thèse et merci pour le pastis!), Marie (toujours partante pour les soirées « déguisements » et le Badminton), Gad (continues d'écouter Ben Harper, il n'y a que ça de vrai!), Susana (si timide au départ…), Olivier (j'espère que tu finiras par avoir la place que tu mérites), Stéphanie (merci pour ta bonne humeur et bonne chance pour la suite), Sylvie (merci pour tes conseils), Pascal (le passionné de chimie…tu peux m'expliquer comment tu fais ?!), Joan (un autre biochimiste qui s'est perdu au HFA), Seb. B. (alors ça y est, tu as eu ta 70ème structure!), Omar (un libanais à la pointe de la nouvelle technologie), Eddy (rendez vous pour le prochain tournoi de pétanque…je prends des cours promis et toi ?!), Tsu (tu devrais installer ton bureau sur la coursive...pratique pour les pauses « clopes »), Nico (monsieur gaffe…attention aux robinets de la rampe), Sophie (la

seule qui peut comprendre vraiment ce que j'ai vécu à Porto Alegre), David (bon courage pour la suite et quel soulagement d'avoir un pompier au labo), Aymeric (ma relève pour le conseil de labo), Roland (quel bosseur!), Damien (fait attention à l'huile de la pompe, Sylvette ne va pas être contente et aussi ça sent pas très bon tes produits, c'est normal?!), les membres de l'équipe Symac : Stéphane (merci pour avoir accepté de travailler pour moi et avec moi, pour tous les fous rires partagés, ta bonne humeur, je te souhaite tout le bonheur du monde!), Sébastien (merci pour ta fraicheur et ta gentillesse), Ulrike (ravie de t'avoir rencontré), Angelica (toujours pétillante et quel rire communicatif…Junnnnnn, Colin!!!!), Fernando (Congratulation Docteur! nous y sommes arrivés tous les deux avec une même chef mais à des kms de distance!...très contente d'avoir croisé ton chemin), Béa (quelle voix!), Martha (une petite mexicaine qui parle très bien le français depuis son retour à Toulouse), Laura (merci pour ta bonne humeur et ton dynamisme...bonne chance pour la suite), Raluca (ma petite roumaine favorite, plein d'humour et de gaieté, toujours présente pour m'encourager et surtout qui adore comme moi plaisanter...c'est permis de rigoler ici???...ne change rien!), Mohamad (tu n'as jamais froid aux yeux dis moi?, je te souhaite beaucoup de bonheur avec ta future femme), Susanna dite Susannita (merci pour TOUT, tous tes conseils en chimie, ton soutien, ton humour et tous les fous rires...bazouka, mitraillette, morpions, choucroute...), David M. (merci pour tous les conseils dans la dernière ligne droite) et Aimée (ma libanaise préférée toujours pendue au téléphone...que de bons moments partagés, à Toulouse, à Limoges, dans l'Aveyron et peut être bientôt au Liban!!...je te souhaite plein de bonheur avec Gaby), Vivi (merci d'avoir été présente dans les moments difficiles, pour tous les fous rires et ravie de te compter parmi mes amies, je te souhaite plein de bonnes choses avec Flo et vivement que je te vois en mariée!), Mélanie (j'ai adoré tous tes commérages qui n'ont épargné personne et toutes les soirées partagées, d'ailleurs arrête de râler aux jeux de société!), Seb Marrot (ah mon ariégeois préféré, partisan de l'Asso. Sieste, toujours zen…c'était apaisant d'avoir quelqu'un comme toi dans le bureau. Que de bons moments passés à tes côtés…entre autre la fameuse découverte du Mc Do de Millau!), Mag (quel vide quand tu es partie…merci pour tout miss speed, pour ton dynamisme et ton énergie, pour toutes les soirées à essayer de refaire la vie du labo, tous les commérages et toutes les soirées à me faire démasquer au Loup Garou! Je te souhaite plein de bonheur avec Cédric) et je terminerai par remercier mes deux acolytes niçois, Isa et Jérôme, sur qui j'ai pu compter et sur qui je compte et compterai...souvenez vous du congrès à Saragosse, du bus Eurolines, des étoiles qui diffondent, du poster St Maclou, des « touss nouss » réunis ensemble aujourd'hui..., de « subséquemment », ah mais c'est fait exprès la mèche?!!!, de tous les fous

rires que ça a pu provoquer !!! Merci à vous deux, j'ai eu beaucoup de chance de tomber sur des collègues comme vous, Issa Nissa!

Je voudrais remercier aussi mes amis, à commencer par David, merci pour ton soutien et pour avoir toujours cru en moi. Grâce à cette thèse, nous avons pu découvrir le Brésil tous les deux! Laure, ma fidèle supportrice qui m'a montré la voie un an plus tôt et qui m'a toujours fait décompresser dans les moments où j'en avais le plus besoin, merci pour ton rire communicatif et ta bonne humeur, Aurélie et Julien, notamment pour avoir été présents à ma soutenance et pour tout le reste, Aurélie Marliac, Sandrine…

J'ai une énorme pensée pour Pierre qui m'a accompagné durant la dernière ligne droite. Merci pour ton écoute, ton soutien et d'avoir toujours eu les mots justes pour me rassurer.

Enfin, merci à ma famille et particulièrement à mes frères et sœurs pour m'avoir soutenu et encouragé pendant toutes ces années. Vous avez toujours été présents pour moi et surtout vous avez supporté mes coups de gueule et mon caractère. Je vous dédie ce travail et j'espère que vous serez fiers de votre petite sœur!

Résumé

Nouveaux ligands dihydroanthracène vers la formation de nanoparticules et de complexes de palladium. Etudes de leur comportement catalytique dans différents milieux.

Depuis ces vingt dernières années, les nanotechnologies représentent une aire de recherche en plein développement. En particulier, les nanoparticules métalliques ont suscité un intérêt croissant en catalyse de part leurs propriétés intermédiaires entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques. Ainsi, leur réactivité de surface peut entrainer de nouvelles sélectivités lors des synthèses de molécules d'intérêt médical, pharmaceutique ou agrochimique.

Au cours de cette thèse, une nouvelle famille de ligands chiraux polyfonctionnels dérivés du 9,10-dihydroanthracène, pour la stabilisation de nanoparticules de palladium, a été synthétisée. Les colloïdes ont été obtenus par décomposition de précurseurs organométalliques en présence de ces nouveaux ligands. Les particules de taille, de forme et de composition chimique contrôlées ont été utilisées en réaction de couplage C-C de Suzuki. Ces réactions ont été réalisées en milieux organique et liquide ionique. Aussi, la réactivité de surface a été étudiée dans l'hydrogénation et la dismutation du 1,4-cyclohexadiène. Dans l'objectif d'étudier la chimie de coordination des ligands, des complexes de palladium ont été synthétisés et complètement caractérisés. L'induction asymétrique apportée par ces ligands optiquement purs a été estimée dans des réactions asymétriques d'alkylation allylique et de couplage C-C de Suzuki.

Mots clés: Ligands dihydroanthracène / Nanoparticules / Complexes / Palladium / Couplage C-C de Suzuki / Hydrogénation / Liquide ionique.

New ligands dihydroanthracene towards the formation of palladium nanoparticules and complexes. Studies of their catalytic behavior in different solvent.

Since the 1990's, the nanotechnology represents a research filed under growing development. In particular, metal nanoparticles have incited an enormous interest in catalysis due to their frontier behaviour between classical homogeneous and heterogeneous catalysts. Thus, they can lead to new reactivity trends and in particular to obtain target compounds for medical, pharmaceutical or agrochemical purposes.

In this PhD thesis, a new family of polyfunctional chiral ligands derived from 9,10-dihydroanthracene was developed for the stabilization of palladium nanoparticles. The particles were obtained by decomposition of organometallic precursors in the presence of these new stabilizers under hydrogen atmosphere. The particles showed a reproducible size, shape and chemical composition. These materials were applied as catalytic precursors in Suzuki C-C couplings, both in organic and in ionic liquid solvents. In addition, the palladium nanocatalysts were studied in the hydrogenation and also in the dismutation of 1,4-cyclohexadiene in ionic liquid. With the aim to study the Pd coordination chemistry, three complexes were synthesized and fully characterized. The asymmetric induction induced by these compounds was evaluated in enantioselective allyl alkylation and Suzuki C-C coupling processes.

Key words: Dihydroanthracene ligands / Nanoparticles / Complexes / Palladium / Suzuki C-C coupling / Hydrogenation / Ionic liquids.

Sommaire

Abréviations……..……...……..……**1**

Introduction Générale et Objectifs **5**

Chapitre 1: Introduction Bibliographique **9**

1.1 Généralités et intérêts des nanoparticules métalliques….....….....11

1.2 Nanoparticules de métaux de transition…….....……..….....16

1.2.1 Méthodes de synthèse…….....……16

1.2.1.1 Réduction chimique de sels métalliques……16

1.2.1.2 Décomposition thermique, photochimique ou sonochimique……...…17

1.2.1.3 Réduction électrochimique……17

1.2.1.4 Synthèse par condensation de vapeurs métalliques…….…..18

1.2.1.5 Décomposition de précurseurs organométalliques……18

1.2.2 Modes de stabilisation…….....……..…19

1.2.2.1 Stabilisation électrostatique……...…19

1.2.2.2 Stabilisation stérique……...……..20

1.2.2.3 Stabilisation électrostérique……..…….23

1.3 Applications des Nanoparticules métalliques en catalyse…….....…….24

1.3.1 Hydrosilylation…….....…25

1.3.2 Oxydation…….....26

1.3.2.1 Oxydation du cyclooctane…….26

1.3.2.2 Oxydation de l'éthène……...27

1.3.2.3 Oxydation du glucose……27

1.3.3 Hydrogénation…….....……..28

1.3.3.1 Hydrogénation des oléfines……...28

1.3.3.2 Hydrogénation des arènes……..31

1.3.4 Couplage C-C…….....…34

1.3.4.1 Couplage de Heck……..34

1.3.4.2 Couplage croisé de Suzuki…….37

1.4 Catalyseurs homogènes/hétérogènes: Identification des vraies espèces actives…….....…..39

1.5 Références……...…...45

Chapitre 2: Ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène 51

2.1 Introduction……..……53
2.2 Résultats et discussion…….....…….……..57
2.2.1 Ligands à fonction dicarboxyimide……...…….....……59
2.2.1.1 Synthèse……59
2.2.1.2 Caractérisation……...60
2.2.2 Ligands à fonction amine hétérocyclique……..…….....…..67
2.2.2.1 Synthèse…….67
2.2.2.2 Caractérisation……...68
*2.2.3 Un cas particulier: Hydrogénation sélective du ligand **2** assistée par le ruthénium*…….....…..74
2.3 Partie expérimentale…….....……...…81
2.4 Références…….....….93

Chapitre 3: Nanoparticules de palladium comportant des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène. Applications en catalyse. 97

3.1 Introduction…….…….....…….99
3.2 Résultats et discussion……..…….....…….……104
3.2.1 Méthode générale de synthèse des nanoparticules…….....….104
3.2.2 Synthèse de nanoparticules à partir de précurseurs de Pd(II)…….....106
3.2.3 Synthèse de nanoparticules à partir de précurseurs de Pd(0)…….....112
3.2.4 Etude par RMN ^{1}H de la formation des PdNPs…….....……...124
3.2.5 Application en réaction de couplage C-C de Suzuki…….....……...128
3.3 Partie expérimentale…….....…….141
3.4 Références……....……153

Chapitre 4: Nanoparticules de palladium stabilisées en milieu liquide ionique. Applications en catalyse. 157

4.1 Introduction……..……..159

4.2 Résultats et discussion…… .....……..……..165

4.2.1 Synthèse de nanoparticules en milieu liquide ionique…….....…165

4.2.2.1 Synthèse du palladacycle **11**……...166

4.2.2.2 Synthèse du diméthylallène **12**……168

4.2.2 Applications en réaction d'hydrogénation…….....……169

4.2.3 Applications en réaction de dismutation…….....……175

4.4 Partie expérimentale…….....……..…178

4.5 Références…….....…..…183

Chapitre 5: Complexes de palladium comportant des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène. Applications en catalyse. 187

5.1 Introduction…….....……...…189

5.2 Résultats et discussion…….....…189

5.2.2 Synthèse et caractérisation des complexes…….....……189

5.2.3 Application en couplage C-C de Suzuki…….....…….199

5.2.3.1 Précurseur catalytique formé « *in situ* »……..199

5.2.3.2 Précurseur catalytique **C8** ……..….....205

5.2.4 Application en catalyse énantiosélective……..…….....……208

5.2.4.1 Couplage C-C de Suzuki asymétrique…….208

5.2.4.2 Alkylation allylique asymétrique……212

5.3 Partie expérimentale…….....…….216

5.4 Références…….....……...…..223

Conclusions et Perspectives 227

Annexes 235

Abréviations

Ac : Acétate

am : Anhydride maléïque

BF_4 : Tétrafluroborate

BMI : 1-Butyl-3-MéthylImidazolium

BSA : *N*,*O*-Bis(triméthylsilyl)acétamide

COD : Cyclo-1,5-octadiène

COT : Cyclo-1,3,5-octatriène

CPG : Chromatographie en Phase gazeuse

dba : Dibenzylidène acétone

DFT : Density Functional Theory

DOSY : Diffusion Ordered SpectroscopY

DRX : Diffraction des Rayons X

EXAFS : Extended X-Ray Absorption Fine Structure ou Spectroscopie d'adsorption X

HPLC : Chromatographie Liquide Haute Performance

IR : InfraRouge

MET : Microscopie Electronique en Transmission

nbd : Norbornadiène

NPs : Nanoparticules

NTf_2 = $N(CF_3SO_2)_2$: *N*-bis(Triflurométhanesulfonyl)amide

PAMAM : Poly(AMidoAMine)

PdNPs : Nanoparticules de Palladium

PF_6 : Hexafluoroborate

PPI : Poly(Propylène Imine)

PVA : Poly(VinylAlcool)

PVE : Poly(VinylEther)

PVP : Poly(*N*-Vinyl-2-Pyrrolidone)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SAXS : Small Angle X-ray Scattering

SM : Spectrométrie de Masse

TOF : TurnOver Frequency

UV/vis. : Ultraviolet visible

XPS : X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Introduction Générale et Objectifs

Au cours de ces vingt dernières années, les nanomatériaux ont suscité un intérêt croissant dans le domaine de la catalyse de part leurs propriétés intermédiaires entre les catalyseurs homogènes (état moléculaire) et hétérogènes classiques (état massif). En effet, leur taille comprise entre 1 et 10 nm leur confère une surface spécifique très importante et donc potentiellement un nombre de sites actifs élevé pour la transformation de substrats. Aussi, les nanoparticules de métaux de transition sont solubles à la fois en milieux non conventionnels comme l'eau, les liquides ioniques ou le CO_2 supercritique et en milieu organique. Plus récemment, il a été montré que ces nanocatalyseurs possédaient non seulement une réactivité de surface mais pouvaient être considérés comme des réservoirs d'espèces moléculaires catalytiquement actives. C'est ainsi que leurs applications se sont considérablement accrues, en particulier dans les réactions de couplage C-C et d'hydrogénations des oléfines.

Cependant, les particules nanométriques sont uniquement stables d'un point de vue cinétique et tendent à s'agglomérer vers la formation de métal massif. Afin d'éviter cette agrégation l'utilisation d'un agent stabilisant s'impose. Le choix de ces stabilisants, présents à la surface métallique, permet d'une part de contrôler la taille, la forme, la composition de surface et d'autre part de moduler la sélectivité chimique de ces nanoparticules dans les réactions catalytiques.

Dans ce contexte, les objectifs sont variés et seront abordés dans les différents chapitres de cette thèse.

- Dans un **premier chapitre** d'introduction bibliographique, nous présenterons les intérêts et les applications des particules métalliques en catalyse.

- **Dans un deuxième chapitre**, nous aborderons la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle famille de ligands polyfonctionnels dérivés du 9,10-dihydroanthracène en tant qu'agents stabilisants de nanoparticules de palladium. Ces composés organiques ont été choisis pour leur squelette anthracényl rigide et leurs groupements donneurs (amines, alcools, diphosphites) capables d'interagir avec la surface métallique.

- **Dans un troisième chapitre,** nous décrirons la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de palladium (NPs) par décomposition de différents précurseurs organométalliques en présence de ces nouveaux ligands. Leurs effets sur la stabilité, le contrôle de la taille, de la forme et de la composition de surface des particules seront étudiés. Les meilleurs systèmes colloïdaux, homogènes en taille et en forme ($\phi < 10$ nm) seront alors testés comme catalyseurs en réaction de couplage C-C croisé de Suzuki, en milieu organique et en milieu liquide ionique.

- **Dans un quatrième chapitre,** nous présenterons les applications des NPs de palladium stabilisées par des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène ainsi que par un ligand ionophilique dérivé de la 2,2'-bipyridine comme catalyseurs des réactions d'hydrogénation et de dismutation du 1,4-cyclohexadiène. Ce travail a été développé au laboratoire du Prof. Jairton Dupont à l'Université Fédérale de Rio Grande do Sul à Porto Alegre (Brésil).

- **Dans un cinquième chapitre**, nous aborderons l'étude de la chimie de coordination moléculaire de ces nouveaux ligands. Pour cela, nous décrirons la synthèse et la caractérisation de complexes de palladium ainsi que leurs applications en réaction de couplage C-C de Suzuki. De plus, l'induction asymétrique apportée par ces ligands optiquement purs sera estimée dans des réactions énantiosélectives d'alkylation allylique et de couplage croisé de Suzuki.

Chapitre 1

Introduction Bibliographique

1.1 Généralités et intérêts des nanoparticules métalliques

L'intérêt porté aux matériaux de taille nanométrique s'est particulièrement accru au cours des vingt dernières années dans les domaines tels que la chimie,[1,2,3] la physique, l'électronique,[4,5] l'optique,[6] le magnétisme[7] ou encore la biologie.[8]

Une nanoparticule est constituée de plusieurs atomes métalliques de dimension nanométrique dont le diamètre varie entre 1 et 100 nm. Les termes de colloïdes et de clusters sont souvent reportés dans la littérature. Les nanoclusters présentent, à l'état solide, une étroite distribution de taille (1-10 nm) alors que les colloïdes en solution ont un diamètre moyen supérieur à 10 nm et une distribution de taille large.[9,10] Les colloïdes peuvent être associés à une grande diversité de composés à savoir les suspensions de polymères, les émulsions constituées de molécules amphiphiles dans l'eau ou en milieu organique et les dispersions de particules inorganiques.[11] Le terme de colloïde a été employé pour la première fois, en 1861, par Graham suite à l'observation de la lente sédimentation et de l'état non-cristallin de ce qui s'apparentait à des solutions aqueuses de chlorures d'argent ou d'or insolubles dans l'eau.[12] Quelques années auparavant, en 1857, Faraday réalisa la première synthèse de colloïdes d'or par réduction d'une solution de tétrachloroaurate ($AuCl_4^-$) en milieu alcoolique.[13] A cette époque, les colloïdes étaient principalement utilisés en tant que pigments pour les céramiques.

Depuis, la communauté scientifique s'est beaucoup intéressée à ces espèces nanométriques en raison de leurs propriétés physiques et chimiques situées à la frontière entre l'état moléculaire et l'état massif.[1] Schmid démontre que lorsqu'une particule métallique, ayant des propriétés de métal massif, est réduite à la taille de quelques douzaines ou même quelques centaines d'atomes, la densité électronique des états dans les bandes de valence et de conductivité diminue. De ce fait, les propriétés électroniques sont considérablement modifiées et la séparation entre les bandes augmente quand la taille du matériel diminue.[7] La densité quasi-continue des états électroniques est remplacée par un niveau discret d'énergie au sein des nanoparticules.

D'un point de vue structural, les clusters métalliques présentent une géométrie régulière donnant lieu à des polyèdres (connus sous le nom de clusters à « magic number ») (Table 1.1).[1] Ils sont formés par un empilement compact de couches successives d'atomes métalliques autour d'un simple atome. La Table 1.1 montre une représentation idéalisée de clusters possédant une géométrie cuboctahédrique. Le nombre total d'atomes, par couche, est donnée par l'équation: $10\ \upsilon^2 + 2$ où υ représente la énième couche ($\upsilon > 0$). Il est intéressant de noter que plus le nombre d'atomes métalliques dans le cluster augmente et plus le pourcentage d'atomes à la surface diminue.

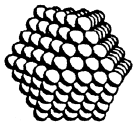
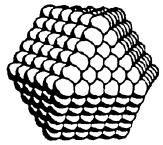
Clusters « Magic Number »					
Nombre de couches (υ)	1	2	3	4	5
Nombre total d'atomes	13	55	147	309	561
Nombre d'atomes dans la couche ($10\ \upsilon^2 + 2$)	12	42	92	162	252
Pourcentage des atomes en surface	92%	76%	63%	52%	45%

Table 1.1 Représentation de clusters à structure cuboctahédrique indiquant le pourcentage des atomes en surface en fonction de la taille des clusters.

Concernant la formation des nanoparticules métalliques, il existe deux approches de synthèse (Figure 1.1). D'une part, la méthode physique de dissociation dite « top-down » consiste à fragmenter un métal massif en espèces de taille nanométrique. D'autre part, la méthode chimique d'association dénommée « bottom-up » est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques. Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres.

Les principaux inconvénients de l'approche physique pour des applications en catalyse sont : *1)* la distribution de taille relativement large et *2)* l'absence de contrôle de la composition chimique des clusters. Par contre, la préparation chimique permet un contrôle de la taille, de la composition et de la forme des particules métalliques.[14]

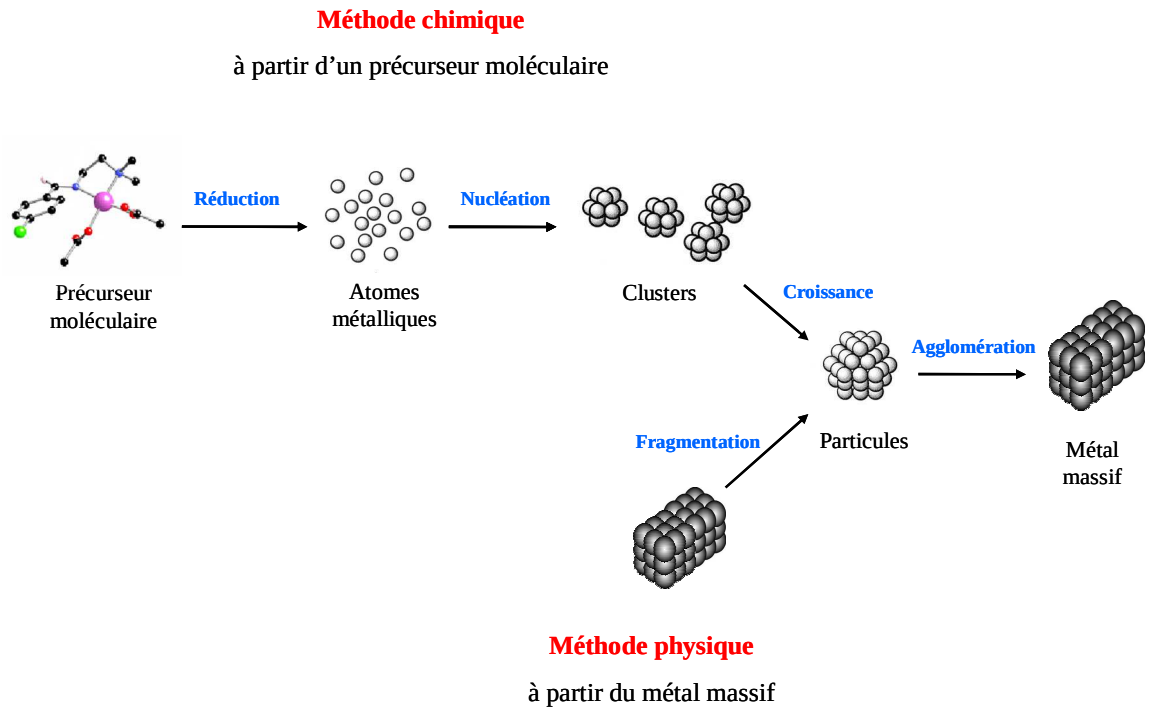


Figure 1.1 Les deux principales voies de préparation des nanoparticules métalliques.

En ce qui concerne la méthode « bottom-up », différentes études ont été réalisées dans l'objectif de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique. Les premiers résultats ont été reportés par le groupe de Turkevitch proposant un mode de formation reproductible de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurate par le citrate de sodium.[15,16,17] Le mécanisme proposé pour l'obtention des particules comporte trois étapes, la nucléation, la croissance et enfin l'agglomération.

Par la suite, des études thermodynamiques et cinétiques ont permis de compléter cette première hypothèse.[18,19] Le mécanisme est illustré dans le Schéma 1.1. Le sel métallique est réduit pour donner des atomes métalliques de valence zéro qui entrent en collision en solution avec des ions, atomes ou clusters afin de former un noyau stable irréversible. Le diamètre de ces noyaux dépend de la force des liaisons métal-métal et de la différence entre les potentiels d'oxydo-réduction du sel métallique et de l'agent réducteur utilisé.[20] Au cours de cette étape de nucléation, aucun contrôle chimique n'est exercé. Il s'agit d'un phénomène purement cinétique. Par contre, l'étape de croissance est influencée par la présence d'agents stabilisants.

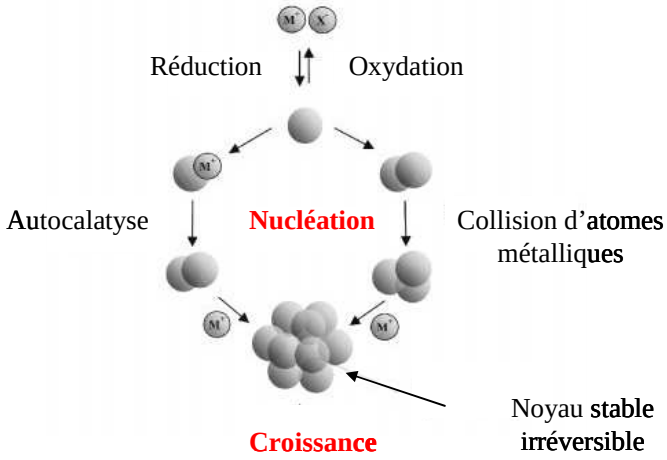


Schéma 1.1 Mécanisme de formation des colloïdes par réduction d'un sel métallique.

Plus récemment, Finke a proposé une nouvelle approche mécanistique, pour la formation de nanoclusters de métaux de transition, basée sur des expériences cinétiques. La méthode consiste à suivre l'activité catalytique de particules d'Ir(0) formées *in situ* pendant la réaction d'hydrogénation du cyclohexène; ces clusters sont stabilisés par le sel d'ammonium du polyoxoanion de tungstène et de nobium, $(NBu_4)_9(P_2W_{15}Nb_3O_{62})$.[21,22,23,24] Cette méthodologie a été ensuite exploitée pour d'autres métaux à état d'oxydation plus élevé tels que Pd(II), Pt(IV), Ru(III), Rh(III), Ag(I), Au(II), Cu(II) et Ir(II). Un mécanisme en trois étapes a été mis en évidence dans lequel la première étape de nucléation est lente et continue, la deuxième plus rapide correspond à une croissance autocatalytique de surface, suivie d'une

agglomération moléculaire. La croissance autocatalytique de surface commence après la formation de noyaux d'Ir(0) de taille « critique ». Une fois que ces clusters possèdent la taille correspondante à la formation d'un cluster à « magic number », ils atteignent une stabilité thermodynamique associée à un maximum de liaisons métal-métal au niveau des atomes de la surface.

Dernièrement, des modifications ont été apportées par ce même groupe de recherche à partir d'études réalisées sur des nanoparticules de Pt(0) en présence d'un mauvais agent stabilisant. Un mécanisme plus général en quatre étapes a alors été envisagé (Schéma 1.2). Ce dernier comporte une double autocatalyse mettant en jeu: *1)* une nucléation lente et continue, *2)* une croissance rapide autocatalytique de surface, *3)* une agglomération bimoléculaire et *4)* une étape d'agglomération autocatalytique entre les particules de cœur, petites et grandes.[25,26]

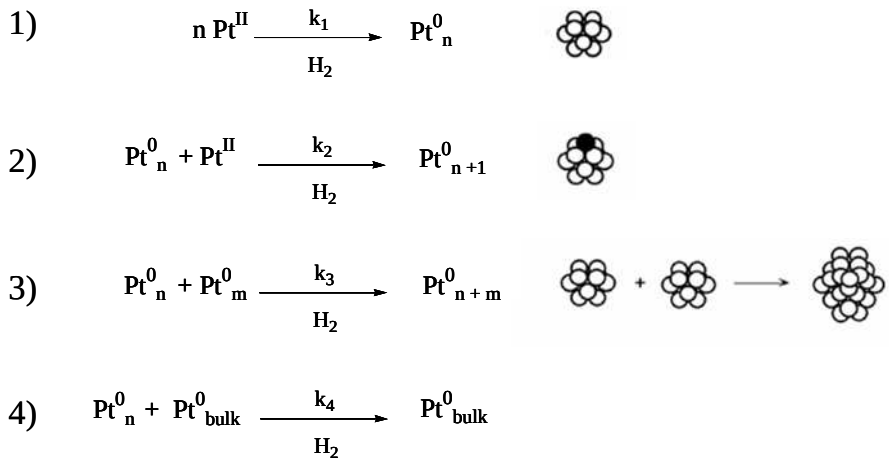


Schéma 1.2 Mécanisme en quatre étapes doublement autocatalytique proposé par Finke.

Ces mécanismes de formation démontrent que les colloïdes métalliques ne sont pas stables d'un point de vue cinétique et qu'ils ont tendance à s'agréger vers le métal massif. Cette agglomération est un processus non désiré entrainant la perte des propriétés physico-chimiques et nanométriques associées aux particules. Ainsi, l'utilisation d'agents stabilisants

capables d'interagir avec la surface est nécessaire afin de limiter ces phénomènes d'agrégation.[3,11]

1.2 Nanoparticules de métaux de transition

1.2.1 Méthodes de synthèse

Parmi les deux approches de synthèse des nanoparticules, nous nous intéresserons uniquement à la voie chimique « bottom-up ». Celle-ci permet, comme indiqué précédemment, un meilleur contrôle de la taille, de la forme et de la composition chimique de la surface des clusters par rapport à la voie physique « top-down ».
Les colloïdes synthétisés en phase liquide par la méthode chimique peuvent être dispersés en milieu liquide ou immobilisés sur un support solide. Dans ce rapport, seules les particules en suspension seront abordées. Les cinq principales méthodes chimiques de préparation des colloïdes en suspension décrites dans la littérature sont: *1)* la réduction chimique de sels métalliques, *2)* la décomposition thermique, photochimique ou sonochimique, *3)* la réduction électrochimique, *4)* la synthèse par condensation de vapeurs métalliques et *5)* la décomposition de complexes organométalliques.

1.2.1.1 Réduction chimique de sels métalliques

Cette technique est la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules de métaux de transition.[27] Les principaux agents réducteurs employés sont les hydrures, le borohydrure de sodium, les citrates, les alcools, l'hydrogène moléculaire et le monoxyde de carbone. Les agents stabilisants classiques sont les polymères (PVA, PVP ou PVE)[28] et plus récemment les dendrimères (PAMAM).[29]

1.2.1.2 Décomposition thermique, photochimique ou sonochimique

Ces méthodes consistent en la décomposition de sels métalliques ou de complexes organométalliques en leur état de valence zéro par thermolyse,[30] photolyse[31,32,33] ou réduction sonochimique.[34]

1.2.1.3 Réduction électrochimique

La voie de synthèse électrochimique, largement développée par le groupe de Reetz, consiste en la dissolution oxydative d'une anode afin de former des ions métalliques qui vont ensuite être réduits à la cathode.[35,36] L'agglomération des atomes métalliques en présence d'un sel d'ammonium quaternaire servant à la fois d'électrolyte et d'agent stabilisant permet d'obtenir des nanoparticules stabilisées par effet électrostatique (Figure 1.2).

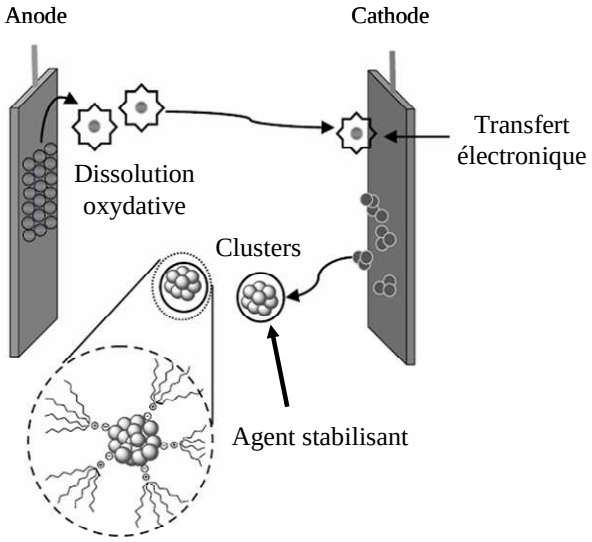


Figure 1.2 Synthèse de nanoparticules métalliques par la voie électrochimique

1.2.1.4 Synthèse par condensation de vapeurs métalliques

Ce mode de préparation des particules consiste à décomposer des composés métalliques relativement volatils sous pression réduite et à les co-condenser à basse température en présence de vapeurs de solvants organiques. Les colloïdes vont croître lorsque le mélange métal/solvant gelé reviendra à température ambiante.[37]

1.2.1.5 Décomposition de précurseurs organométalliques

Cette méthode de synthèse a été développée par le groupe de Chaudret. Elle consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique sous atmosphère réductrice soit de dihydrogène soit de monoxyde de carbone et en présence d'agents stabilisants (Schéma 1.3).[38,39] Les principaux agents stabilisants sont des ligands organiques ou des polymères. De nombreux précurseurs ont été utilisés comme par exemple le $[Ni(COD)_2]$, le $[Ru(COD)(COT)]$, le $[Pd_2(dba)_3]$, le $[Pt_2(dba)_3]$...

$$x\,[M]_{précurseur} + y\,S \xrightarrow[Solvant]{H_2 \text{ ou } CO} [M_xS_y]_{coll}$$

M = Métal
S = Stabilisant

Schéma 1.3 Synthèse de nanoparticules métalliques par décomposition d'un précurseur organométallique.

Le principal avantage de cette méthode est l'obtention de particules de petite taille (ϕ < 10 nm) possédant une forme et une composition chimique de la surface bien définies. Une bonne reproductibilité des synthèses des clusters est également obtenue par ce mode de préparation.

1.2.2 Modes de stabilisation

La stabilité des particules en solution résulte d'un équilibre entre les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques répulsives. En l'absence de ces forces répulsives opposées aux forces de Van der Waals, les colloïdes s'agrègent pour donner le métal massif. Il existe trois types de stabilisation des nanoparticules: *1)* la stabilisation électrostatique par des anions et des cations adsorbés à la surface, *2)* la stabilisation stérique par de larges molécules encombrées comme les polymères ou les ligands et *3)* la stabilisation électrostatique combinant les effets stériques et électrostatiques.[3,11]

1.2.2.1 Stabilisation électrostatique

Des ions adsorbés à la surface métallique tels que les halogénures, les carboxylates ou les polyoxoanions en solution aqueuse et leurs contre-anions respectifs, forment une double couche ionique autour de la particule à l'origine d'une stabilisation électrostatique (Figure 1.3). Il se crée ainsi une répulsion coulombienne entre les clusters métalliques. Si le potentiel électrique associé est suffisamment grand, alors la répulsion électrostatique empêche l'agglomération des particules.[9] Cependant, ce mode de stabilisation est influencé par la force ionique ou thermique pouvant entraîner un changement de la double couche ionique.[11]

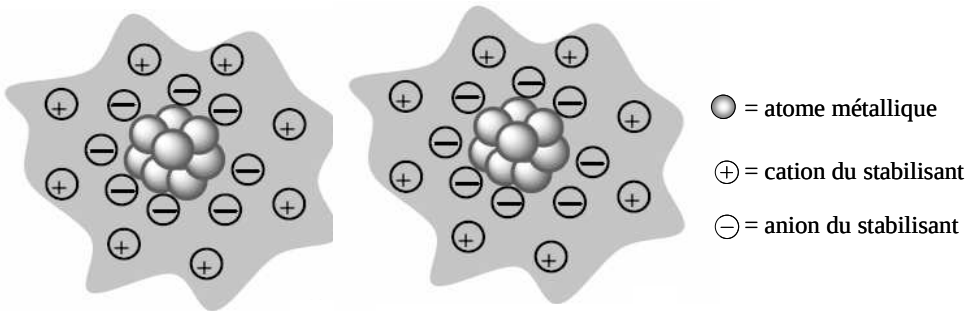


Figure 1.3 Représentation schématique de la stabilisation électrostatique de nanoparticules.

Les méthodes de synthèse des particules stabilisées de façon électrostatique utilisent principalement des sels comme agents stabilisants et plus récemment des liquides ioniques ont été largement utilisés.[40,41,42]

Par exemple, des nanoparticules de palladium dispersées en milieu liquide ionique [BMI][PF_6] (BMI = 1-Butyl-3-MéthylImidazolium) ont été préparées dans notre équipe à partir de différents précurseurs tels que [$PdCl_2$(COD)], $PdCl_2$, et [Pd_2dba_3] et en absence de base de Lewis.[43] Des analyses par MET montrent l'influence du précurseur sur l'organisation et la morphologie des clusters et donc sur la stabilisation électrostatique. Ces particules possèdent une bonne activité dans la réaction de couplage C-C de Suzuki et peuvent être réutilisées jusqu'à dix fois sans perte significative de leur activité. D'autre part, le groupe de Reetz a synthétisé des particules de Pd, de 3 nm de diamètre moyen, et des particules bimétalliques de Pd/Ni par une voie électrochimique en présence des sels de bromures de tétrabutylammonium.[40] Ces suspensions colloïdales montrent de très bonnes activités dans la réaction de couplage C-C de Heck entre l'iodobenzène et l'acrylate de butyle.

1.2.2.2 Stabilisation stérique

L'adsorption de macromolécules, comme les polymères, les oligomères ou les dendrimères, à la surface des particules forme une couche protectrice (Figure 1.4). Cette dernière empêche l'agglomération des particules de deux manières différentes: *1)* le mouvement est restreint dans l'espace inter-particule causant une diminution de l'entropie et une augmentation de l'énergie libre et *2)* la forte concentration d'agents stabilisants dans cet espace empêche les deux couches de s'interpénétrer.[11]

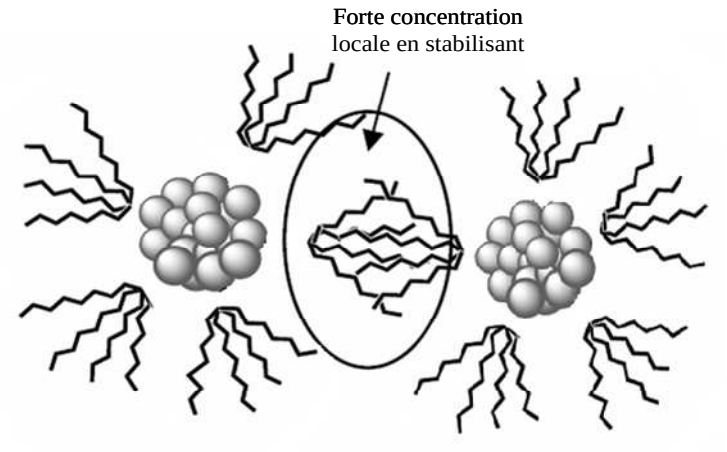


Figure 1.4 Représentation schématique de la stabilisation stérique de nanoparticules.

Les polymères fréquemment rencontrés et utilisés pour créer une barrière stérique entre les particules sont le poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP), le poly(vinylalcool) (PVA), le poly(vinyléther) (PVE) ou les cyclodextrines (Figure 1.6).[44,45,46,47]

Plus récemment, au sein de notre équipe, des nanoparticules de Pd, Pt et Rh ont été stabilisées par de nouveaux polymères fonctionnalisés du Gantrez ou poly(méthyl vinyl éther-co-anhydride maléïque), polymère commercial.[48]

Aussi, les dendrimères,[28,49,50,51] macromolécules possédant une architecture tridimensionnelle branchée, sont également proposés pour la stabilisation ou l'encapsulation des nanoclusters. Les principaux dendrimères décrits dans la littérature sont le poly(propylène imine) (PPI) et le poly(amidoamine) (PAMAM) (Figure 1.5).

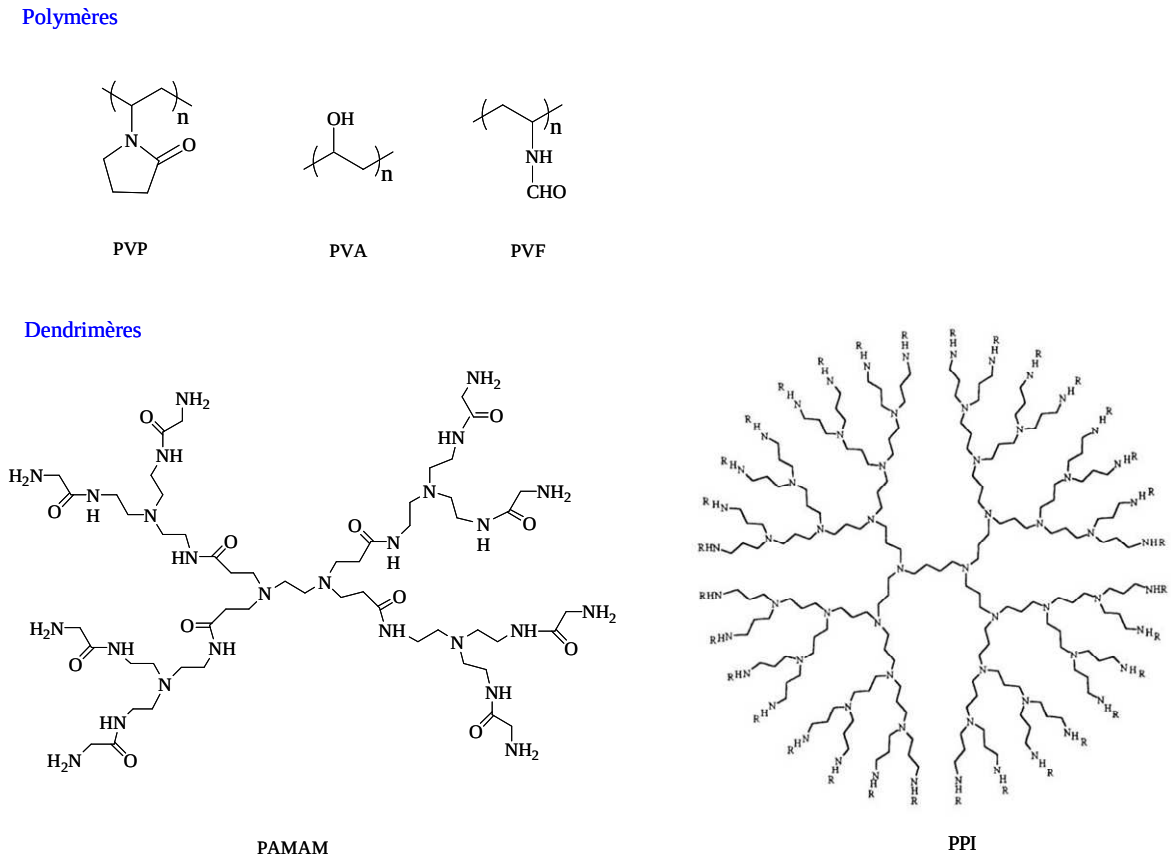


Figure 1.5 Structures classiques de polymères et dendrimères.

Le terme de stabilisation stérique peut être également utilisé pour décrire la formation et la stabilisation de colloïdes métalliques par des ligands organiques du fait de leurs propriétés de coordination vis-à-vis des métaux. Les ligands couramment employés sont les phosphines,[52,53] les thiols,[54,55] les amines,[56,57] les oxazolines[58,59] ou plus récemment des dérivés du norbornène.[60] Le choix du ligand dépend de l'application pour laquelle sont destinées les particules. Pour des applications catalytiques, les molécules organiques ne doivent pas être introduites en trop large excès afin de ne pas bloquer complètement les sites actifs de la surface métallique. Aussi, les ligands thiols, en raison de l'importante affinité du soufre avec les métaux de transition, en particulier avec les métaux de la droite du tableau périodique, peuvent devenir des poisons pour les systèmes catalytiques.

1.2.2.3 Stabilisation électrostérique

Cette approche permet de combiner les effets stériques et électrostatiques pour éviter l'agrégation des particules en solution. Ce mode de stabilisation a été proposé par le groupe de Finke pour la préparation de clusters de rhodium et d'iridium en présence de composés tels que les $(NBu_4)_9(P_2W_{15}Nb_3O_{62})$ présentant un cation ammonium encombré et un polyoxoanion (Figure 1.6).[61]

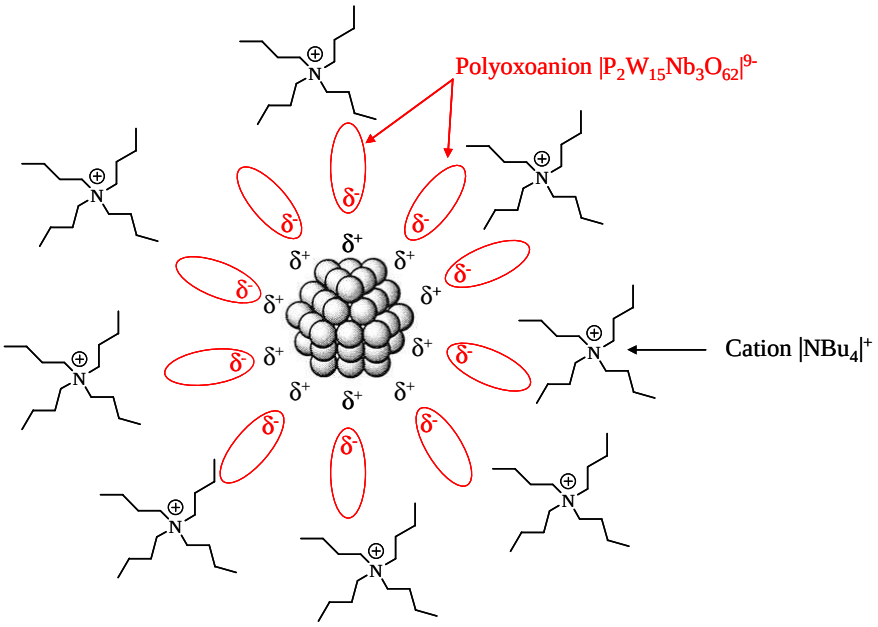


Figure 1.6 Représentation schématique de nanoparticules (Rh, Ir) stabilisées par le polyoxoanion $(P_2W_{15}Nb_3O_{62})^{9-}$.

L'autre alternative est l'utilisation de surfactants ioniques ou tensioactifs.[62] Ces molécules possèdent un groupement polaire génèrant une répulsion électrostatique et une longue chaîne latérale lipophile créant une stabilisation stérique. Les surfactants les plus reportés dans la littérature sont les halogénures de tétraalkylammonium, NR_4X. Reetz et al. décrivent une méthode de synthèse permettant de contrôler la taille et la forme de colloïdes de Pd et de Ni en présence de tétra-*n*-octylammonium possédant différents contre-anions, comme

l'acétate, le carboxylate, le glycolate, le lactate, le tartrate, le gluconate.[35,63,64] Aussi, le groupe de Patin utilise des bromures d'hydroxyalkylammonium pour la préparation de particules de Rh en solution aqueuse.[65] Les résultats indiquent que la stabilisation électrostatique n'est efficace qu'avec des surfactants comportant au minimum 16 atomes de carbones dans leur chaîne hydrophobe.

1.3 Applications des nanoparticules métalliques en catalyse

Une des principales applications des nanoparticules métalliques reste la catalyse.[66,67,68] Ces nanomatériaux solubles en milieu aqueux ou organiques présentent une réactivité de surface leur attribuant des propriétés intermédiaires entre les catalyseurs hétérogènes et homogènes. De plus, leur petite taille comprise entre 1 et 10 nm leur confère une surface spécifique très importante et donc potentiellement un nombre de sites actifs élevé disponibles pour la transformation de substrats.[1,11] Leur haute sélectivité peut être modulée par le choix des agents stabilisants présents à leur surface. Aussi, au cours de ces dernières années, les particules de métaux de transition ont connu un intérêt grandissant qui met en évidence la nécessité de contrôler leur taille, leur forme, leur organisation et la nature des espèces chimiques à leur surface.[1] Pour cela, des critères permettant de distinguer les nanoclusters par rapport aux colloïdes traditionnels ont été proposé par Finke.[2] Ces particules sont généralement: *1)* de taille comprise entre 1 et 10 nm, *2)* isolables et redissolvables, *3)* solubles dans les solvants organiques ou aqueux et *4)* de composition en surface bien définie. De plus, leurs distributions de taille sont étroites, leurs surfaces « propres » et leurs synthèses reproductibles ainsi que leurs comportements catalytiques.

Les nanoparticules préformées et dispersées dans un milieu liquide ont été utilisées dans un très grand nombre de réactions telles que l'hydrosilylation,[69,70] l'oxydation,[71,72] et l'hydrogénation d'oléfines.[73,74] Néanmoins, ces catalyseurs ont prouvé aussi être efficaces

dans les réactions de couplage C-C[75] et d'hydrogénation d'arènes.[42,66] Les réactions énantiosélectives catalysées par ces systèmes seront abordées dans le chapitre 3.

1.3.1 Hydrosilylation

La réaction d'hydrosilylation est une voie très importante dans la préparation des silicones, polymères retrouvés dans une grande variété de matériaux de la vie courante comme par exemple les colles, les matières plastiques, les additifs anti-moussants pour les lessives et les cosmétiques et les matériels médicaux (Schéma 1.4).

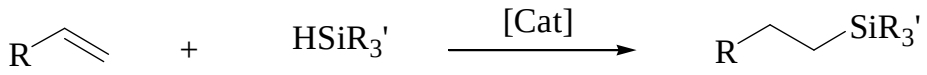


Schéma 1.4 Réaction d'hydrosilylation catalysée par des systèmes de Co, Ni, Pd ou Pt.

De nombreux complexes moléculaires de Co, Ni, Pd et Pt utilisés en catalyse homogène sont connus pour être actifs dans la réaction d'hydrosilylation. Cependant, des études réalisées par le groupe de Lewis montrent que le procédé commence après une période d'induction durant laquelle une suspension colloïdale de nanoparticules est formée.[69,76] En effet, des observations par MET démontrent la présence de particules générées par réduction de complexes organométalliques ou des sels tels que le $[PtCl_2(COD)]$, $PtCl_4$ ou $[Pt(COD)_2]$ par les hydroxysilanes. Cette étape semble être une étape clé dans le mécanisme réactionnel puisque la réaction ne se produit pas en absence d'espèces colloïdales. Aussi, des expériences mécanistiques permettent de déterminer les effets électroniques des substituants portés à la fois par l'oléfine et par les silanes sur la vitesse de la réaction.[76] Les groupements électro-attracteurs sur les dérivés silylés favorisent l'addition des oléfines sur le métal ou sur les silanes et à l'inverse les oléfines comportant des groupements électro-donneurs augmentent la vitesse d'hydrosilylation. De plus, l'oxygène semble jouer le rôle de co-catalyseur de la réaction par formation d'un complexe métallique stable et électrophile qui facilite l'attaque de l'oléfine.

Par ailleurs, Schmid utilise des nanoparticules bimétalliques de Pd/Pt et Au/Pt supportées sur alumine pour réaliser l'hydrosilylation de l'oct-1-ène en présence de l'hexaméthyltrisiloxane.[77] Le système catalytique donne lieu à de très bonnes sélectivités en bis(triméthylsiloxy)octaméthylsilane quel que soit le système catalytique utilisé. Les colloïdes récupérés par une filtration du support peuvent être réutilisés six fois sans une diminution significative de leur activité.

1.3.2 Oxydation

Par comparaison avec d'autres processus catalytiques, peu d'exemples de réactions d'oxydation catalysées par des nanoparticules de métaux de transition sont décrits dans la littérature.

1.3.2.1 Oxydation du cyclooctane

La réaction d'oxydation du cyclooctane par le *tert*-butylhydroperoxyde (tBHP) catalysée par des colloïdes de Fe et de Ru a été étudiée (Schéma 1.5).[71,78]

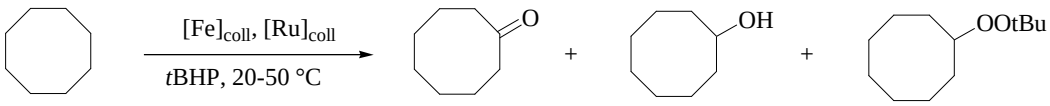


Schéma 1.5 Réaction d'oxydation du cyclooctane catalysée par des nanoparticules de fer ou de ruthénium.

Différentes conditions expérimentales sont utilisées, soit des particules de Fe stabilisées dans des micelles inverses soit des particules de Ru dispersées en milieu biphasique eau/solvant organique. Le cyclooctane forme la phase organique alors que les clusters de Ru

sont présents dans la phase aqueuse. Le cyclooctanol et la cyclooctanone sont les produits majoritairement obtenus. Dans le cas du système biphasique, le catalyseur est facilement recyclé et réutilisé plusieurs fois sans perte significative de son activité.

1.3.2.2 Oxydation de l'éthène

Le groupe de Toshima utilisent des particules d'Ag stabilisées par le PVP ou le polyacrylate de sodium pour l'oxydation de l'éthène (Schéma 1.6).[72,79]

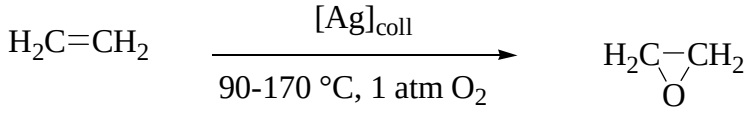
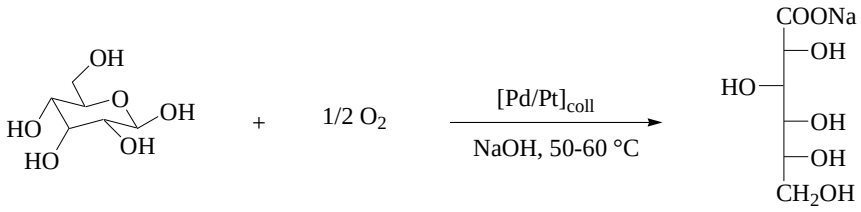


Schéma 1.6 Réaction d'oxydation de l'éthène catalysée par des nanoparticules d'argent.

Les colloïdes d'Ag stabilisés par le polyacrylate de sodium présentent une meilleure stabilité thermique à l'origine de leur meilleure activité dans la réaction d'oxydation à 170 °C sous atmosphère d'oxygène et d'éthène. Par ailleurs, l'addition d'ions métalliques de Cs(I) ou de Re(VII) comme additifs augmente l'activité des catalyseurs.

1.3.2.3 Oxydation du glucose

La réaction d'oxydation du glucose est principalement réalisée par voie enzymatique afin d'obtenir le D-gluconate de sodium, composé largement présent dans les additifs et les surfaces métalliques (Schéma 1.7).



D-glucose D-gluconate de sodium

Schéma 1.7 Réaction d'oxydation du D-glucose catalysée par des nanoparticules bimétalliques de palladium et de platine.

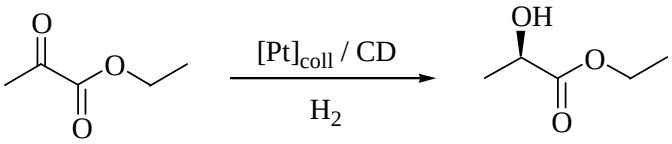
Le groupe de Bönnemann a étudié cette réaction en utilisant des colloïdes bimétalliques de Pd/Pt adsorbés sur du charbon.[80] Ces particules sont synthétisées par co-réduction de sels tels que $PdCl_2$ et $PtCl_2$ en présence d'halogénure de tétraalkylammonium comme agent stabilisant et sont immobilisées sur charbon. Des études comparatives montrent de meilleures activité et sélectivité du catalyseur par rapport au catalyseur de Degussa (Pd/Pt sur charbon). Une sélectivité en D-gluconate de sodium de 99.8% est obtenue après 4 h de réaction à 50 °C. Les auteurs proposent l'effet positif du surfactant ionique présent à la surface des particules bimétalliques qui empêche un empoisonnement de la surface et qui augmente ainsi l'activité catalytique. Aussi, cette meilleure stabilité du catalyseur permet de le récupérer par filtration et de le réutiliser jusqu'à 11 fois sans une diminution significative de leur activité.

1.3.3 Hydrogénation

1.3.3.1 Hydrogénation des oléfines

La réaction d'hydrogénation des alcènes catalysée par des nanoparticules de métaux de transition est largement décrite dans la littérature. De nombreuses oléfines sont répertoriées telles que les alcènes aliphatiques et cycliques, les diènes aliphatiques et cycliques, les alcools allyliques…

Un exemple de réaction d'hydrogénation énantiosélective catalysée par des nanoparticules a été décrit simultanément et indépendamment par les groupes de Bönnemann et de Bradley. Il s'agit de la réduction du pyruvate d'éthyle catalysée par des nanoparticules de Pt (Schéma 1.8).[73,81]



CD : Dihydrocinchonidine

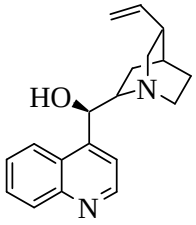


Schéma 1.8 Hydrogénation énantiosélective du pyruvate d'éthyle catalysée par des nanoparticules de platine.

Bönnemann et al. utilisent des colloïdes de Pt en présence d'un ligand chiral, la dihydrocinchonidine. Les clusters sont synthétisés par réduction du précurseur $PtCl_4$ à l'acide formique en présence d'agent stabilisant. Les résultats montrent que l'activité et la sélectivité du catalyseur sont indépendantes de la taille des particules. De très bons excès énantiomériques vers la formation du (*R*)-éthyllactate sont obtenus (75-85%). Aussi, des études comparatives réalisées avec des catalyseurs de Pt supportés sur alumine indiquent une meilleure sélectivité (ee > 90%) mais le système colloïdal est plus actif.

Dans le cas des études réalisées par Bradley, les colloïdes de Pt sont préparés à partir du complexe H_2PtCl_6 dans le méthanol et sont protégés par le PVP puis modifiés par la dihydrocinchonidine. Les résultats catalytiques ne sont pas reproductibles d'un point de vue cinétique. Les auteurs suggèrent que la présence d'acide chlorhydrique et de formaldéhyde formés au cours de la préparation des particules est à l'origine des variations de la vitesse d'hydrogénation. Après une purification des clusters de Pt par dialyse, les vitesses de consommation de l'hydrogène sont augmentées et parfaitement reproductibles. Cependant,

une baisse de l'énantiosélectivité est aussi observée. Des excès énantiomériques moyens de 43% et de 33% vers la formation du (*R*)-éthyllactate sont obtenus respectivement avant et après la dialyse des catalyseurs.

La réaction d'hydrogénation du cinnamaldéhyde est un autre exemple de réaction d'hydrogénation d'alcène reporté dans la littérature (Schéma 1.9).[74]

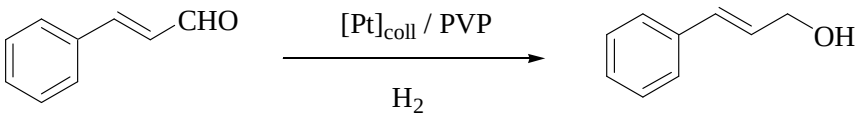


Schéma 1.9 Hydrogénation chimiosélective du cinnamaldéhyde catalysée par des nanoparticules de platine.

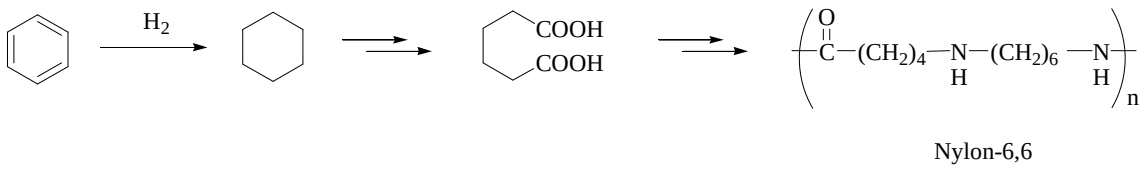
Il est intéressant de noter que deux réactions parallèles peuvent avoir lieu; l'hydrogénation de la double liaison de l'alcène sans réduction de la liaison CO de la fonction aldéhyde et inversement. Les particules de Pt stabilisées par le polymère PVP permettent d'obtenir une conversion de 38% du cinnamaldéhyde et une sélectivité de 12% en alcool de cinnamyle.

Le groupe de Kadena décrit l'hydrogénation de différentes oléfines par des particules de Pd encapsulées dans des dendrimères de type PPI fonctionnalisés par des groupements triéthoxybenzylamide terminaux.[82] Ces catalyseurs, de taille comprise entre 2 et 3 nm, sont synthétisés par réduction chimique au KBH_4 d'ions Pd^{2+}. Les résultats montrent que la vitesse d'hydrogénation des substrats diminue lorsque la génération des dendrimères augmente. De plus, pour les colloïdes de Pd encapsulés dans des dendrimères de $5^{ème}$ génération, la vitesse de la réaction diminue en fonction de la taille du diène à savoir dans l'ordre, le cyclopentadiène, le cyclohexadiène et le cyclooctadiène. De la même manière, la réduction du méthylacrylate est plus rapide que celle du *tert*-butylacrylate et celle de l'alcool allylique est plus rapide que celle du 2-méthyl-3-buten-2-ol. Par ailleurs, des expériences réalisées en présence des deux substrats, le 3-cyclohexène-1-méthanol et la *N*-méthyl-3-cyclohexène-1-

carboxamide, montrent des sélectivités totales vers la formation du produit de réduction des oléfines. Des études spectroscopiques RMN ^{1}H et infrarouge mettent en évidence la formation de liaisons hydrogène entre le groupement hydroxyle du 3-cyclohexène-1-méthanol et les groupements amino situés à l'intérieur des dendrimères. Ainsi, les catalyseurs agissent comme des nanoréacteurs présentant une spécificité vis-à-vis des substrats apparentée à la reconnaissance moléculaire des enzymes.

1.3.3.2 Hydrogénation des arènes

L'hydrogénation des composés aromatiques et plus particulièrement du benzène et de ses dérivés correspond à un procédé industriel catalytique très important. En effet, le cyclohexane, produit de réduction totale du benzène, est la molécule de base pour la synthèse de l'acide adipique intervenant dans la production du Nylon-6,6 (Schéma 1.10).[83]



Nylon-6,6

Schéma 1.10 Voie de synthèse industrielle du Nylon 6,6.

Aussi, l'hydrogénation partielle du benzène en cyclohexène est d'un grand intérêt. Ce composé est très utilisé comme intermédiaire clé pour la synthèse de composés organiques à haute valeur ajoutée tels que le cyclohexanol ou la cyclohexanone via des réactions d'oxydation.[83]

Des systèmes catalytiques hétérogènes de Rh et de Ru mais aussi des catalyseurs homogènes comportant des phosphines sont généralement utilisés dans les procédés de réduction sélective.[66]

L'un des premiers exemples de la littérature, concernant l'hydrogénation totale des arènes catalysée par des suspensions colloïdales, est reporté par le groupe de Patin.[65] Des nanoparticules de Rh, préparées par réduction du précurseur $RhCl_3.3H_2O$ par le $NaBH_4$ en milieu aqueux et stabilisées par des sels de bromure d'hydroxyalkylammonium, ont été employées dans l'hydrogénation des dérivés du benzène. Les expériences sont réalisées en milieu biphasique eau/solvant organique afin de récupérer et de réutiliser le catalyseur (Schéma 1.11).

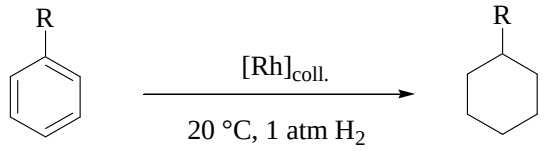


Schéma 1.11 Hydrogénation totale des dérivés du benzène catalysée par des nanoparticules de rhodium..

Dans tous les cas, les produits d'hydrogénation totale du substrat, à savoir le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le cumène, l'anisole ou le benzoate d'éthyle, sont obtenus. Aussi, les effets électroniques des groupements portés par les dérivés benzéniques sur l'activité catalytique ont été étudiés. Les résultats indiquent que les groupements électro-attracteurs diminuent la vitesse de réaction. Les auteurs proposent que les substituants électro-donneurs soient préférentiellement adsorbés à la surface des nanoparticules favorisant ainsi l'hydrogénation. Par ailleurs, ces systèmes catalytiques peuvent être réutilisés jusqu'à 4 fois sans perte significative de leur activité démontrant ainsi la stabilité des particules en milieu aqueux.

Ce même groupe de recherche a développé un système catalytique similaire stabilisé par des sels de *N*,*N*-diméthyl-*N*-cétyl-*N*-(2-hydroéthyl)ammonium comportant différents anions (Br, Cl, I, CH_3SO_3, BF_4).[84] Des résultats significatifs ont été obtenus dans la réaction d'hydrogénation de l'anisole en milieu biphasique et une étude comparative avec le catalyseur hétérogène classique, Rh/C, montre une meilleure activité du système colloïdal.

Quelques années plus tard, Finke et al. ont testés des nanoparticules de Rh générées *in situ* par réduction du polyoxoanion $(NBu_4)_5Na_3[(1,5\text{-COD})Rh\cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}]$ dans l'hydrogénation de l'anisole (Schéma 1.12).[85]

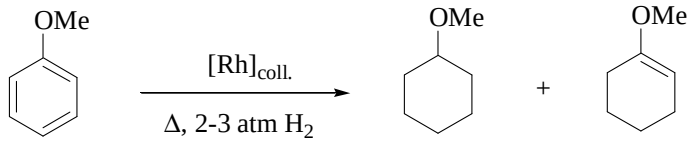


Schéma 1.12 Hydrogénation de l'anisole catalysée par des nanoparticules de rhodium.

L'anisole est converti majoritairement en méthoxycyclohexane (91%) et en méthoxycyclohexène (8%). La sélectivité vers le méthoxycyclohexène est améliorée sous des conditions plus douces de réaction. Un rendement maximal de 30% est obtenu à 41% de conversion du substrat. Néanmoins, le système catalytique est complètement désactivé après 1 h de réaction bien que la taille des nanoparticules ne soit pas modifiée. Il a également été démontré que l'addition d'eau ou d'acide HBF_4 dans le mélange réactionnel permet d'augmenter l'activité de la suspension colloïdale de Rh. Les auteurs proposent qu'une protonation du polyoxoanion entraine la suppression des interactions entre le polyoxoanion et les particules. Le nombre de sites actifs augmente au détriment de la stabilité des colloïdes. De plus, des expériences comparatives réalisées avec le catalyseur hétérogène commercial Rh/Al_2O_3, indiquent que le système colloïdal est dix fois plus actif dans la réaction d'hydrogénation de l'anisole et cinq fois plus sélectif vers le produit de réduction partielle.

D'autre part, des particules d'Ir et de Rh, dispersées en milieu liquide ionique $[BMI][PF_6]$, ont été utilisées dans l'hydrogénation du benzène et de ses dérivés.[86] Ces catalyseurs sont synthétisés par décomposition du complexe $[IrCl(COD)]_2$ ou du sel $RhCl_3$, sous 4 atm d'hydrogène à 75 °C dans le $[BMI][PF_6]$. Les particules d'iridium peuvent être réutilisées jusqu'à sept fois sans une perte d'activité pour la réduction du benzène alors que les particules de rhodium s'agglomèrent après hydrogénation. Aussi, la réduction d'arènes

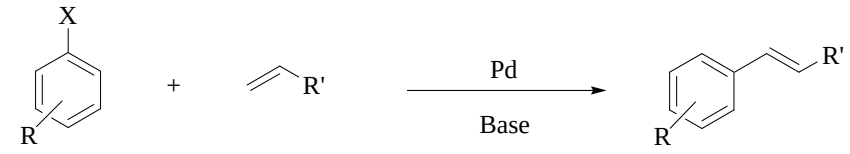
substitués comme l'anisole, le toluène, l'acétophénone catalysée par les colloïdes d'Ir est concomitante avec l'hydrogénolyse de la liaison C-O suggérant le comportement hétérogène des espèces actives.

Dupont et al. décrivent aussi l'utilisation de nanoclusters de Ru stabilisées en milieu liquide ionique ([BMI][PF_6], [BMI][BF_4] ou [BMI][OTf]) dans la réaction d'hydrogénation partielle du benzène en cyclohexène.[87] La sélectivité de la réaction est ici contrôlée par la différence de solubilité des substrats et des produits d'hydrogénation dans le [BMI][PF_6]. En effet, le diagramme de phase tertiaire benzène/cyclohexène/[BMI][PF_6] indique un maximum de 1% en concentration de cyclohexène soluble dans le liquide ionique lorsque 4% de benzène est présent dans cette même phase. Le cyclohexène peut ainsi être extrait au cours de la réaction. Une sélectivité maximale de 39% en cyclohexène est obtenue à très faible conversion du substrat. Ces résultats représentent un rare exemple d'hydrogénation partielle du benzène par des particules de métaux de transition solubles.

1.3.4 Couplage C-C

1.3.4.1 Couplage de Heck

La réaction de Heck représente une méthodologie de synthèse très utilisée pour la production d'intermédiaires pharmaceutiques, de produits de chimie fine et dans la chimie des polymères.[88,89,90] Le couplage entre les halogénures d'aryles et des oléfines catalysé par des complexes de palladium comportant des ligands phosphines a fait l'objet de nombreuses études (Schéma 1.13). Cependant, depuis ces dernières décennies, les catalyseurs colloïdaux sont également reportés dans la littérature.



X = Cl, Br, I, OTs...

Schéma 1.13 Réaction de couplage C-C de Heck catalysée par des espèces de palladium.

Le groupe de Herrmann est l'un des premiers à décrire l'utilisation de particules de palladium comme catalyseurs pour cette réaction de couplage.[91] Les colloïdes sont préparés selon la méthodologie de Bönnemann en présence de sels de bromure de tétra-*n*-octylammonium.[62] Les couplages de Heck effectués entre différents bromoarènes substitués par des groupements électro-attracteurs (CHO, MeCO) et le styrène ou l'acrylate de butyle indiquent des conversions en substrat supérieure à 90% à 140 °C. Ces activités sont supérieures à celles observées dans le cas des systèmes moléculaires classiques.

Simultanément, Reetz et al. démontrent que des suspensions colloïdales de Pd stabilisées par le carbonate de propylène et synthétisées par voie électrochimique ou par thermolyse sont actives dans la réaction de Heck.[92] En effet, de bonnes conversions entre le styrène et les bromoarènes substitués par des groupements électro-attracteurs sont obtenues à 140-160 °C. Cependant, les catalyseurs sont inefficaces dans l'activation de la liaison C-Cl.

D'autre part, les particules de Pd dispersées dans des micelles de co-polymère à blocs, le polystyrène-*b*-polyvinylpyridine, présentent également une importante réactivité dans le couplage de Heck.[93] Ces catalyseurs possèdent de nombreux avantages tels que leur forte stabilité aux conditions réactionnelles et la facilité de les dissoudre dans les solvants organiques. Les auteurs démontrent que la vitesse de la réaction de couplage dépend de la taille des micelles et de la dispersité des particules au sein de ces micelles. En effet, plus la micelle est entourée par de longues chaînes polymériques, plus l'encombrement stérique à la périphérie de ces larges micelles empêche l'entrée du substrat vers le cœur métallique. Les particules possèdent de meilleures activités dans la réaction de couplage entre le *p*-

bromoacétophénone et le styrène que le palladium sur charbon et les complexes moléculaires générés *in situ* à partir du $Pd(OAc)_2$.

Le groupe de Bradley a étudié l'influence de la taille des particules de Pd stabilisées par le PVP sur leurs réactivités dans la réaction de couplage entre le *p*-bromobenzaldéhyde et l'acrylate de butyle.[94] Les résultats indiquent que la vitesse initiale de la réaction dépend de la taille des colloïdes mais est indépendante du nombre d'atomes de Pd situés sur les sommets et les arêtes de la surface métallique. Ces sites de faible coordinance comportant le moins de liaisons métal-métal sont ainsi les sites catalytiques actifs dans la réaction de Heck. Le caractère hétérogène du catalyseur est alors mis en évidence. Aussi, une meilleure conversion en *p*-bromobenzaldéhyde est reportée dans le cas du système catalysé par les particules stabilisées par le PVP par rapport aux systèmes générés *in situ* à partir du $[Pd(dba)_2]$ seul ou en présence du polymère. La PVP semble donc être efficace pour la stabilité des particules.

Par ailleurs, Crooks et al. ont utilisé des nanoparticules de Pd encapsulées dans des dendrimères de PPI dans la réaction de Heck. Ces « nanoréacteurs » à fonction amine terminale sont fonctionnalisés par des polyéthers perfluorés afin de garantir une meilleure stabilité du catalyseur à haute température.[95] Les couplages entre les halogénures d'aryles (iodo ou bromobenzène) et l'acrylate de butyle sont réalisés en milieu biphasique, solvant organique/solvant fluoré, afin de récupérer et de réutiliser le catalyseur. Le *trans*-formylcinnamate de *n*-butyle, produit de couplage croisé, est obtenu avec une sélectivité de 100%. Une telle régio-sélectivité n'avait précédemment pas été reportée. Les auteurs suggèrent que l'environnement interne des dendrimères, stériquement encombré, peut avoir une influence sur la sélectivité des produits réactionnels. De plus, il est démontré que le rendement en produit de couplage diminue lorsque le *p*-nitrobromobenzène et le *p*-nitroiodobenzène sont les substrats de la réaction. Des forces répulsives peuvent se créer entre les groupements NO_2 riches en électrons et les groupements fluorés des chaînes polymériques et diminuer ainsi l'entrée du substrat à l'intérieur des dendrimères. Ces systèmes semblent donc être une voie vers la catalyse sélective. Cependant, après chaque récupération du catalyseur, une diminution de l'activité des particules est observée.

La réaction de Heck, comme la majorité des réactions de couplage C-C, est sensible à la structure du catalyseur, caractéristique fondamentale en catalyse hétérogène.

1.3.4.2 Couplage croisé de Suzuki

Au cours de ces dernières décennies, la réaction de couplage croisé de Miyaura-Suzuki a été l'une des plus importantes méthodologies de formation de liaison C-C catalysée par des métaux de transition.[96] Ce couplage réalisé principalement entre des aryles d'acides boroniques et des halogénures d'aryles sont à l'origine des unités biaryles présentes dans de nombreux composés tels que les produits naturels,[97] les polymères,[98] les molécules d'intérêt médical,[99] pharmaceutique ou agrochimique[100] (Schéma 1.14).

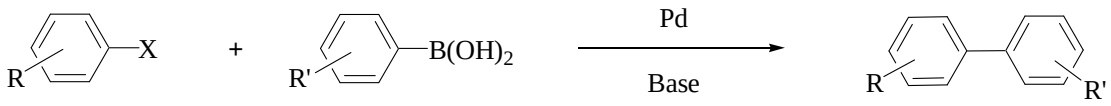


Schéma 1.14 Réaction de couplage C-C de Suzuki catalysée par des espèces de palladium.

L'un des premiers travaux concernant l'utilisation de nanoparticules dans la réaction de couplage C-C de Suzuki est reporté par le groupe de Reetz.[101] Des suspensions colloïdales monométalliques de Pd, et bimétalliques de Pd/Ni stabilisées par des surfactants ioniques, de type bromure de tétraalkylammonium, sont préparées par une méthode électrochimique. Ces mêmes systèmes avaient été utilisés dans la réaction de couplage de Heck.[92] Les catalyseurs montrent de très bonnes activités dans le couplage croisé entre les bromures d'aryles et l'acide phényl-boronique. De plus, la vitesse de la réaction est augmentée dans le cas des nanoclusters bimétalliques.

Par la suite, ces auteurs effectuent des études mécanistiques par MET, spectroscopies RMN ^{13}C et UV/vis. qui mettent en évidence la participation des particules de Pd dans les réactions de couplage de Heck et de Suzuki.[102] En effet, la caractérisation par MET indique la

présence de particules, de diamètre moyen compris entre 1.3 et 1.6 nm, après une période d'induction lors du couplage entre le bromobenzène et le styrène d'une part et l'acide phényl-boronique et le *p*-bromoacétophénone d'autre part.

Par ailleurs, El Sayed et al. ont étudié différents paramètres tels que la nature des agents stabilisants et la taille des nanoparticules de Pd sur la réactivité des catalyseurs en réaction de couplage croisé de Suzuki.[103,104] Les colloïdes sont obtenus par réduction de sels métalliques en présence de trois stabilisants, le dendrimère PAMAM, le co-polymère à blocs polystyrène-*b*-poly(acrylate de sodium) et le polymère PVP. La stabilité et l'activité de ces catalyseurs ont été testées dans la réaction de couplage en milieu aqueux entre l'acide phényl-boronique (et l'acide 2-thiophèneboronique) et l'iodobenzène.[103] La stabilité des particules dépend de l'agent stabilisant, du réactif et de la base utilisés dans la réaction catalytique. Ces systèmes colloïdaux, à l'exception des particules stabilisées par les dendrimères de quatrième génération, présentent de bonnes activités.
Aussi, des suspensions colloïdales de Pd stabilisées par le PVP, présentant différentes tailles (entre 3.0 et 6.6 nm de diamètre moyen), ont été utilisées afin de déterminer l'influence de la taille des particules sur leur activité dans le couplage croisé C-C.[104] Les expériences montrent que l'activité catalytique diminue lorsque la taille des clusters augmente. Cette tendance générale révèle que les atomes de la surface métallique ne possèdent pas la même réactivité. Ainsi, les atomes de la surface possédant un nombre de coordination le plus faible, à savoir ceux des arêtes et des sommets, sont les sites actifs pour la réaction de Suzuki. Cependant, une faible activité de couplage entre l'acide phényl-boronique et l'iodobenzène est obtenue dans le cas des clusters de 3.0 nm. Dans ce cas, les auteurs expliquent que les intermédiaires réactionnels s'adsorbent fortement à la surface des particules et agissent comme des poisons entrainant ainsi une diminution de la vitesse de la réaction.

D'autre part, dans l'objectif de récupérer le catalyseur et d'éviter l'utilisation des solvants organiques toxiques, le groupe de Montingelli utilise des particules de Pd dispersées en milieu liquide ionique et obtenues à partir du $Pd(OAc)_2$ en présence d'acétate de tétrabutylammonium.[105] Le produit de couplage entre le bromobenzène et l'acide phényl-boronique, en milieu biphasique eau/liquide ionique, est isolé avec un rendement de 95%. Un allongement de la chaîne latérale du liquide ionique (bromure de tétra-*n*-heptylammonium),

permettant de contrôler la croissance des particules et d'éviter leur agglomération, augmente l'activité du catalyseur. De ce fait, l'activation du chlorobenzène devient possible et la *p*-chloroacétophénone est totalement converti à 60 °C. Les nanoparticules sont facilement récupérées de la phase liquide ionique et réutilisées jusqu'à trois fois dans la réaction de couplage C-C sans aucune perte de leur activité.

1.4 Catalyseurs homogènes/hétérogènes: Identification des vraies espèces actives

Les nanoparticules métalliques possèdent des propriétés situées à la frontière entre les catalyseurs homogènes et hétérogènes classiques. Ainsi, les terminologies telles que « catalyseurs homogènes-hétérogènes hybrides» et « catalyseurs semi-hétérogènes » sont employées respectivement par les groupes de Finke[106] et de Astruc[68] pour faire référence aux nanocatalyseurs. Il est souvent difficile de conclure sur la nature des espèces actives impliquées dans la réaction. Par exemple, les particules de Pd sont très efficaces en réactions d'hydrogénation des oléfines et de couplage C-C car elles présentent une réactivité de surface et aussi le pouvoir de générer des espèces moléculaires actives.[107,108] Depuis quelques années, de nombreuses études reportées dans la littérature sont consacrées à l'identification de la vraie nature du catalyseur afin de comprendre la réactivité obtenue avec ces nanomatériaux.[109]

Finke et al. proposent une stratégie pour discriminer les espèces homogènes formées *in situ* à partir de catalyseurs hétérogènes.[110] Les résultats démontraient que des agrégats métalliques obtenus par décomposition du précurseur homogène initial étaient responsables de l'activité catalytique.
Cette méthodologie repose sur quatre points distincts: *1)* l'isolement du catalyseur et sa caractérisation réalisée principalement par MET, *2)* les études cinétiques de la réaction, *3)* la réalisation de tests dits « poison » et enfin *4)* la cohérence entre toutes les données obtenues.

Il existe différents tests « poison » permettant de mettre en évidence le caractère homogène ou hétérogène du catalyseur. En effet, l'utilisation de Hg(0) permet l'identification

des espèces catalytiques de valence zéro souvent apparentées aux catalyseurs hétérogènes. Le mercure a l'habilité de former des amalgames ou à s'adsorber à la surface métallique. Si l'activité catalytique reste inchangée après l'ajout de mercure, le catalyseur présente dans ce cas un comportement homogène.
Aussi, le test utilisant des bases de Lewis comme les thiols, les phosphines, le disulfure de carbone, les carbènes *N*-hétérocycliques ou la 1,5-phénanthroline est un outil important pour conclure sur la nature homogène des espèces actives. Cependant, si un rapport base de Lewis/métal très inférieur à 1 permet d'arrêter la réaction, ceci indique la présence de nanoclusters métalliques dans le milieu réactionnel.
Les diènes peuvent être additionnés au milieu réactionnel afin de déterminer les espèces catalytiques actives. Ces composés se coordonnent faiblement avec les surfaces métalliques et fortement avec les centres métalliques entraînant la formation de complexes inertes. Ainsi, l'inhibition de la réaction montre le caractère homogène du catalyseur.

Par ailleurs, la MET est une technique très utilisée pour identifier la présence de colloïdes dans le milieu réactionnel, notamment lorsque les complexes moléculaires sont les précurseurs catalytiques. Cependant, la présence de ces clusters ne suffit pas pour conclure qu'ils sont les vraies espèces actives. En effet, des études ont prouvé que des changements structuraux, des réarrangements d'atomes métalliques, la croissance et l'agglomération de particules pouvaient se produire sous l'influence du faisceau électronique durant l'analyse de MET.[111,112,113]

Dans la littérature, la réaction d'hydrogénation des oléfines ou des arènes est souvent admise comme une réaction modèle pour étudier la nature des espèces catalytiques actives.
Plus particulièrement, les nanoparticules de Pd en solution présentent une réactivité souvent associée à un comportement de surface excluant les catalyseurs moléculaires actifs dans les procédés d'hydrogénation. Aussi, leur activité est dépendante de leur taille, de leur structure et ainsi de leur forme.[108]

Mecking et al. démontrent que des colloïdes de Pd, de 2.2 nm de diamètre, stabilisés par du polyglycérol sont responsables de l'activité catalytique dans la réduction du cyclohexène.[114] Ces expériences indiquent qu'une augmentation de la taille des clusters

provoque une diminution de l'activité, ceci étant expliqué par une diminution du nombre d'atomes en surface.

Le groupe de Crooks observe aussi que, pour des PdNPs encapsulées par des dendrimères PAMAM fonctionnalisés, de diamètre compris entre 1.5 et 1.9 nm, la vitesse d'hydrogénation de l'alcool allylique augmente avec la taille des particules. Cette observation montre que la réaction s'effectue préférentiellement à la surface du catalyseur. En effet, lorsque la taille des particules augmente, le nombre total de clusters diminue et seul le nombre d'atomes sur les faces augmente.[115]

L'hydrogénation sélective du 1,3-butadiène est également étudiée pour déterminer la nature des espèces métalliques responsables de l'activité catalytique. En fonction de la nature des catalyseurs employés (homogènes, hétérogènes ou supportés), la sélectivité en produits de réduction partielle est modifiée. En effet, les complexes de palladium catalysent sélectivement l'hydrogénation du 1,3-butadiène en butènes favorisant la formation de 2-butène par isomérisation des oléfines internes.[116] Dans le cas des catalyseurs de Pd hétérogènes, comme le Pd supporté sur silice ou alumine, la sélectivité en 1-butène est réduite par l'isomérisation en butènes internes mais aussi par l'hydrogénation totale en butane.[117] Par contre, Dupont et al. reportent une sélectivité de 72% en 1-butène à 99% de conversion du substrat en utilisant des PdNPs immobilisées en milieu liquide ionique ([BMI][BF_4]). Des rendements en 1-butène supérieurs à ceux obtenus avec le Pd/C classique, montrent l'efficacité des nanoparticules et leur comportement catalytique hétérogène.[118]

D'autre part, les nanoparticules sont largement utilisées dans les réactions de couplage C-C telles que Heck ou Suzuki dans l'objectif de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeux. Depuis quelques années, l'identification des espèces actives impliquées dans ces réactions est l'un des challenges de la communauté scientifique mais reste une tâche hasardeuse car des quantités de palladium dites « homéopathiques », indécelables, peuvent catalyser ces réactions.[119]

Ainsi, le groupe de Dupont suggère que les clusters de Pd immobilisés en milieu liquide ionique ([BMI][PF_6]) agissent comme un réservoir d'espèces moléculaires solubles dans la réaction de couplage de Heck (Schéma 1.15).[120]

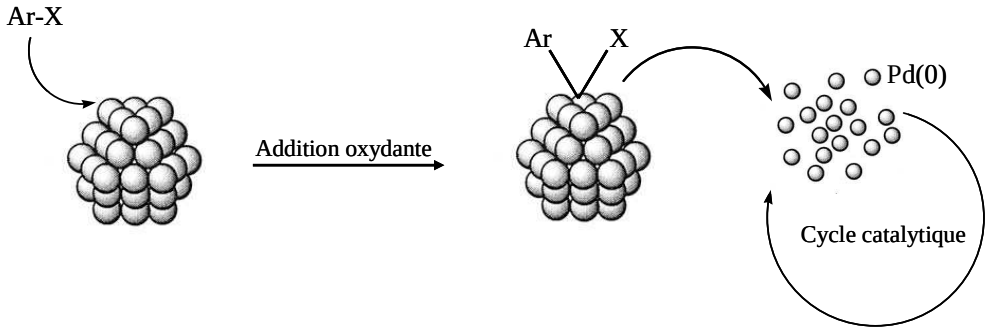


Schéma 1.15 Représentation schématique du mécanisme accepté pour le couplage de Heck utilisant des PdNPs comme précurseurs catalytiques

Des analyses par MET après catalyse montrent une augmentation de la taille des particules (1.7 nm avant catalyse et 6.1 nm après catalyse). De plus, une concentration non négligeable en Pd est mesurée dans la phase organique à faible taux de conversion du substrat. Ces résultats sont en accord avec les observations faites par Reetz et de Vries. [89,102,121] En effet, la réaction de couplage débute après une période d'induction correspondant à la formation des particules qui sont dans ce cas stabilisées par des sels d'ammonium. Des études par spectroscopie RMN ^{13}C et spectroscopie UV/visible mettent en évidence la formation d'espèces moléculaires lors de la réaction entre les colloïdes de Pd et l'iodobenzène. Ces espèces sont libérées des sites les plus réactifs de la surface à savoir les atomes des sommets et des arêtes. Un comportement identique est observé dans le couplage croisé de Suzuki entre l'acide phényl-boronique et le *p*-bromoacétophénone.[102] De Vries montre, dans la réaction de Heck à haute température, supérieure à 120 °C, que les catalyseurs de Pd (palladacycles, pinces, colloïdes, précurseurs sans ligand) sont réduits en espèces de Pd(0) formant ainsi des particules solubles. L'addition oxydante de l'agent arylant sur les atomes de la surface libère des espèces actives sous forme de complexes cationiques détestés par spectrométrie de masse.[121]

Grâce à l'utilisation d'un réacteur à membrane permettant de suivre le passage d'ions, d'atomes ou de clusters de taille inférieure à 5 nm, Rothenberg et al. concluent que des espèces moléculaires sont libérées de la surface des particules au cours des réactions de Heck et de Suzuki.[90] La nature de ces espèces actives semble être soit des atomes de Pd(0) se décrochant de la surface sous conditions non oxydantes soit des ions de Pd(II) se formant en présence de l'iodure d'aryle.

Notre groupe de recherche a récemment démontré l'influence du solvant et le rôle décisif des nanoparticules générées *in situ* dans la réaction de Suzuki.[60] Pour cela, des nanoparticules sont formées *in situ* à partir de précurseurs moléculaires et de différents ligands comportant un squelette dérivé du norbornène en milieu liquide ionique [BMI][PF_6]. Dans les solvants organiques, les ligands donneurs et bidentes à fonction amine forment des complexes de Pd(0) actifs pour la réaction de couplage C-C. En milieu liquide ionique, les systèmes de palladium sont seulement actifs lorsque des nanoparticules sont formées. Des analyses par MET, des tests poisons et la formation de sous-produits de homocouplage confirment l'implication des particules dans le processus catalytique agissant probablement comme un réservoir d'espèces moléculaires actives. Aussi, le taux de palladium dans le produit de couplage croisé diminue avec l'augmentation de la conversion de substrat. L'ensemble de ces résultats suggèrent que les PdNPs en milieu liquide ionique sont nécessaires pour obtenir un système actif.

De plus, les PdNPs stabilisées en milieu liquide ionique [BMI][PF_6] à partir de [$PdCl_2$(COD)], $PdCl_2$, et [Pd_2dba_3], préparées dans notre équipe[43] montrent une organisation inter-particule dans le cas des clusters synthétisés à partir du [$PdCl_2$(COD)], mise en évidence par MET. Le précurseur organométallique a donc une influence sur la stabilisation électrostatique des particules par le [BMI][PF_6]. La réactivité de ces catalyseurs a été étudiée dans la réaction de couplage entre le bromobenzène et l'acide phényl-boronique. Une conversion totale du substrat et un rendement de 92% en biphényl sont obtenus en utilisant un faible taux de palladium (0.25% mol). La phase liquide ionique contenant le catalyseur peut être réutilisée 10 fois sans une perte significative de l'activité. Le test poison au Hg a montré un arrêt de la réaction après 30 minutes mettant en évidence la participation d'espèces de

Pd(0) dans la réaction catalytique. Par ailleurs, le [$PdCl_2$(COD)] et le Pd/C, utilisés comme précurseurs catalytiques, sont inactifs dans le couplage de Suzuki confirmant que les nanoparticules sont les espèces actives.

Cette réactivité de surface a aussi été reportée par El-Sayed.[122] Les nanoparticules de Pd stabilisées par le PVP (PVP = poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) sont des catalyseurs efficaces dans le couplage de Suzuki en milieu aqueux entre l'iodobenzène et l'acide phényl-boronique. L'intensité de fluorescence du biphényl synthétisé, mesurée en fonction du temps, permet de déterminer la vitesse de la réaction qui est dépendante de la concentration en Pd. Cette observation suggère que la réaction s'effectue à la surface des NPs.

Toujours dans l'objectif de déterminer la nature des espèces actives, ce même groupe de recherche a étudié plusieurs paramètres catalytiques (recyclage, température, réactifs) sur la stabilité et l'activité de ces particules en réaction de Suzuki.[123] Après le premier cycle catalytique, des analyses de MET montrent une augmentation de la taille et de la largeur de la distribution de taille des nanoclusters. Les auteurs expliquent cela par le phénomène de « Ostwald ripening » où des atomes ou de petits clusters se détachent de la surface des petites particules pour en former de plus larges et de plus stables. A l'inverse, après le second cycle les particules deviennent plus petites par précipitation et agglomération des plus larges. De ce fait, moins de petites particules actives se trouvent en solution après le second cycle entrainant une diminution de l'activité catalytique. Aussi, le biphényl, rapidement produit durant les premières heures de réaction, peut avoir un effet poison à la surface provoquant ainsi une diminution de l'activité. Un autre paramètre pouvant donner des informations sur la nature du catalyseur est l'effet de la quantité d'agent stabilisant (PVP). L'addition d'un excès de PVP dans le milieu réactionnel engendre une chute de l'activité due à une moins bonne accessibilité du substrat à la surface métallique. D'autre part, la réaction a été réalisée en présence d'acide phényl-boronique et de base mais en absence d'iodobenzène. La stabilité et la distribution de taille restent inaltérées. Les auteurs proposent ainsi un mécanisme catalytique dans lequel l'acide se coordonne à la surface des particules avant de réagir avec le substrat (halogénure d'aryle). Ce mode de liaison a également été mis en évidence par des études de spectroscopie IR.[124]

1.5 Références

[1] J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 1.

[2] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317.

[3] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem*. **2008**, *22*, 288.

[4] G. Schmid, *Chem. Rev*. **1992**, *92*, 1709.

[5] G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater*. **1998**, *10*, 515.

[6] W. Caseri, *Macromol. Rapid Commun*. **2000**, *21*, 705.

[7] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res*. **2001**, *34*, 257.

[8] J. H. Kim, S. Lee, K. Kim, H. Jeon, R. W. Park, I. S. Kim, K. Choi, I. C. Kwon, *Chem. Commun.* **2007**, 1346.

[9] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.

[10] R. G. Finke dans *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, (Eds: D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.), Marcel Dekker, New York, **2002**, Chapitre 2, 17.

[11] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev*. **2002**, *102*, 3757.

[12] T. Graham, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1861**, *151*, 183.

[13] M. Faraday, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **1857**, *147*, 145.

[14] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem*. **1998**, *22*, 1179.

[15] J. Turkevitch, P. C. Stevenson, J. Hillier, *Discussions of the Faraday Society* **1951**, 55.

[16] J. Turkevitch, G. Kim, *Science* **1970**, *169*, 873.

[17] B. V. Enüstün, J. Turkevitch, *J. Am. Chem. Soc*. **1963**, *85*, 3317.

[18] M. Michaelis, A. Henglein, *J. Phys. Chem*. **1992**, *96*, 4719.

[19] J. Rothe, J. Hormes, H. Bönneman, W. Brijoux, K. Siepen, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 6019.

[20] H. Bönneman, R. M. Richards, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2001**, 2455.

[21] M. A. Watzky, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc*. **1997**, *119*, 10382.

[22] J. A. Widegren, J. D. Aiken III, S. Ozkar, R. G. Finke, *Chem. Mater*. **2001**, *13*, 312.

[23] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 139.

[24] B. J. Hornstein, R. G. Finke, *Chem. Mater*. **2004**, *16*, 3972.

[25] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, *Chem. Mater*. **2005**, *17*, 4925.

[26] C. Besson, E. E. Finney, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc*. **2005**, *127*, 8179.

[27] H. Bönneman, R. Brinkmann, P. Neiteler, *Appl. Organomet. Chem*. **1994**, *8*, 361.

[28] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 181.

[29] Y. Niu, L. K. Yeung, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc*. **2001**, *123*, 6840.

[30] K. Esumi, T. Tano, K. Meguro, *Langmuir* **1989**, *5*, 268.

[31] K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, J. H. Fendler, *J. Am. Chem. Soc*. **1983**, *105*, 2574.

[32] K. Torigoe, K. Esumi, *Langmuir* **1992**, *8*, 59.

[33] K. Esumi, A. Suzuki, N. Aihara, K. Usui, K. Torigoe, *Langmuir* **1998**, *14*, 3157.

[34] K. S. Suslick, S. B. Choe, A. A. Cichowlas, M. W. Grinstaff, *Nature* **1991**, *353*, 414.

[35] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc*. **1994**, *116*, 7401.

[36] M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2240.

[37] K. J. Klabunde, J. Habdas, G. Gardenas-Trevino, *Chem. Mat*. **1989**, *1*, 481.

[38] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019.

[39] B. Chaudret, *C. R. Physique* **2005**, *6*, 117.

[40] M. T. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4499.

[41] J. Dupont, R. F. De Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

[42] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 2615.

[43] J. Durand, E. Teuma, F. Malbosc, Y. Kihn, M. Gómez, *Catal. Commun*. **2008**, *9*, 273.

[44] H. Hirai, Y. Nakao, N . Toshima, *J. Macromol. Sci. Chem*. **1978**, *A12*, 1117.

[45] A. Borsla, A. M. Wilhelm, H. Delmas, *Catal. Today* **2001**, *66*, 389.

[46] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 8340.

[47] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921.

[48] I. Favier, M. Gómez, G. Muller, D. Picurelli, A. Nowicki, A. Roucoux, J. Bou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2772.

[49] L. Balogh, D. A. Tomalia, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 7355.

[50] M. Zhao, L. Sun, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 4877.

[51] R. W. J. Scott, O. M. Wilson, R. M. Crooks, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 692.

[52] A. Duteil, G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1995**, 31.

[53] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gómez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601.

[54] F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. J. Casanove, B. Chaudret, *New. J. Chem*. **1998**, *22*, 703.

[55] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801**.**

[56] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565.

[57] G. Schmid, S. Embe, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, S. Peshel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 95.

[58] M. Gómez, K. Philippot, V. Collière, P. Lecante, G. Muller, B. Chaudret, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 114.

[59] S. Jansat, D. Picurelli, K. Pelzer, K. Philippot, M. Gómez, G. Muller, P. Lecante, B. Chaudret, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 115.

[60] F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2007**, *47*, 5572.

[61] Y. Lin, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8335.

[62] H. Bönnemann, G. Braun, W. Brijoux, R. Brinkmann, A. Schulze Tilling, K. Seevogel, K. Siepen, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 143.

[63] M. T. Reetz, M. Maase, *Adv. Mater*. **1999**, *11*, 773.

[64] J. S. Bradley, B. Tesche, W. Busser, M. Maase, M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4631.

[65] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun*. **1999**, 535.

[66] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem*. **2003**, *191*, 187.

[67] P. J. Dyson, *Coord. Chem. Rev*. **2004**, *248*, 2443.

[68] D. Astruc, F. Lu, J. Ruiz Aranzaes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7852.

[69] L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.

[70] A. Onopchenko, E. T. Sabourin, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4118.

[71] F. Launay, A. Roucoux, H. Patin, *Tetrahedron Lett*. **1998**, *39*, 1353.

[72] Y. Shiraishi, N. Toshima, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *141*, 187.

[73] H. Bönnemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1200.

[74] W. Y. Yu, H. F. Liu, Q. Tao, *Chem. Commun*. **1996**, 1773.

[75] M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, *Acc. Chem. Res*. **2003**, *36*, 638.

[76] L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998.

[77] G. Schmid, H. West, H. Mehles, A. Lehnert, *Inorg. Chem*. **1997**, *36*, 891.

[78] F. Launay, H. Patin, *New J. Chem*. **1997**, *21*, 247.

[79] Y. Shiraishi, N. Toshima, *Colloids Surf. A* **2000**, *169*, 59.

[80] H. Bönnemann, W. Brijoux, A. Schulze Tilling, K. Siepen, *Top. Catal*. **1997**, *4*, 217.

[81] J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett*. **1997**, *45*, 203.

[82] M. Ooe, M. Murata, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kadena, *Nano Lett*. **2002**, *2*, 999.

[83] G. W. Parshall, S. D. Ittel dans *Homogeneous catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, (Eds: John Wiley & Sons, Inc.), New York, **1992**.

[84] J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618.

[85] J. A. Widegren, R. G. Finke, *Inorg. Chem*. **2002**, *41*, 1558.

[86] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.

[87] E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.

[88] R. F. Heck, *Org. React*. **1982**, *27*, 345.

[89] M. T. Reetz, J. G. De Vries, *Chem. Commun*. **2004**, 1559.

[90] A. V. Gaikwad, A. Holuigue, M. B. Thathagar, J. E. Ten Elshof, G. Rothenberg, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6908.

[91] M. Beller, H. Fischer, K. Kühlein, C. P. Reisinger, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 257.

[92] M. T. Reetz, G. Lohmer, *Chem. Commun*. **1996**, 1921.

[93] S. Klingelhöfer, W. Heitz, A. Greiner, S. Oestreich, S. Förster, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10116.

[94] J. Le Bars, U. Specht, J. S. Bradley, D. G. Blackmond, *Langmuir*, **1999**, *15*, 7621.

[95] L. K. Yeung, R. M. Crooks, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 14.

[96] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

[97] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544.

[98] T. Okamoto, Y. Jiang, F. Qu, A. C. Mayer, J. E. Parmer, M. D. McGehee, Z. Bao, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6977.

[99] K. C. Nicolaou, J. M. Ramanjulu, S. Natarajan, S. Bräse, H. Li, C. N. C. Boddy, F. Rübsam, *Chem. Commun*. **1997**, 1899.

[100] S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.

[101] M. Reetz, R. Breinbauer, K. Wanninger, *Tetrahedron Lett*. **1996**, *37*, 4499.

[102] M. T. Reetz, E. Westermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 165.

[103] Y. Li, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8938.

[104] Y. Li, E. Boone, M. A. El-Sayed, *Langmuir* **2002**, *18*, 4921.

[105] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, F. Montingelli, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 6040.

[106] Y. Lin, R. G. Finke, *Inorg. Chem*. **1994**, *33*, 4891.

[107] D. Astruc, *Inorg. Chem*. **2007**, *46*, 1884.

[108] J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577.

[109] M. Gómez, I. Favier dans *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The issue of Size Control*, (Eds: B. Corain, G. Schmid, N. Toshima), Elsevier, **2008**, Chapitre 31, 427.

[110] J. A. Widegren, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *198*, 317.

[111] C. A. Jaska, I. Manners, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1334.

[112] C. M. Hagen, J. A. Widegren, P. M. Maitlis, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4423.

[113] A. H. Latham, M. J. Wilson, P. Schiffer, M. E. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12632.

[114] R. Sablong, U. Schlotterbeck, D. Vogt, S. Mecking, *Adv. Synth. Catal*. **2003**, *345*, 333.

[115] O. M. Wilson, M. R. Knecht, J. C. Garcia-Martinez, R. M. Crooks, *J. Am. Chem. Soc*. **2006**, *128*, 4510.

[116] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc*. **1972**, *94*, 8716.

[117] A. Molnar, A. Sarkany, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *173*, 185.

[118] A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal*. **2005**, *347*, 1404.

[119] N. T. S. Phan, M. Van Der Sluys, C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal*. **2006**, *348*, 609.

[120] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3298.

[121] J. G. de Vries, *Dalton Trans.* **2006**, 421.

[122] Y. Li, M. Hong, D. M. Collard, M. A. El-Sayed, *Org. Lett*. **2000**, *2*, 2385.

[123] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8340.

[124] R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4357.

Chapitre 2

Ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène

2.1 Introduction

Dans ce deuxième chapitre, la synthèse de nouveaux ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène pour des applications en chimie de coordination et comme agents stabilisants de nanoparticules métalliques sera discutée.

Jusqu'à présent, ces composés organiques ont été largement utilisés dans le domaine de la chimie organique. L'anthracène est un hydrocarbure aromatique polycyclique composé de trois noyaux benzéniques. Deux réactions exploitées sur ce composé sont principalement répertoriées dans la littérature : 1) l'oxydation en anthraquinone pour la synthèse totale de l'alizarine,[1] pigment rouge utilisé en teinturerie (Figure 2.1) et 2) la substitution électrophile en positions C9 et C10 sur le cycle central.[2,3,4,5]

Concernant la réactivité de l'anthracène, la substitution électrophile sur les positions 9 et 10 de l'anthracène est souvent décrite pour la formation d'auxiliaires chiraux utilisés en synthèse stéréosélective.[2,3] Par exemple, l'halogénation catalytique (en milieu homogène[4,5,6] ou hétérogène[7,8]) de composés aromatiques, bromation, chloration ou iodation, ouvre une voie de synthèse à de nombreux dérivés importants en terme de produits pharmaceutiques et de produits naturels (Figure 2.1).[9,10] Aussi, des réactions de substitution oxydante permettent d'obtenir des dérivés aromatiques comportant des groupements méthoxy, tosyle et mésityle en position 9 et 10.[11]

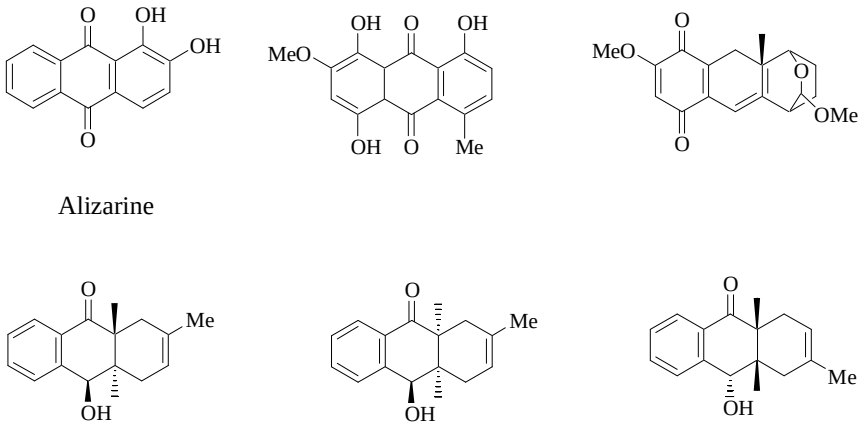
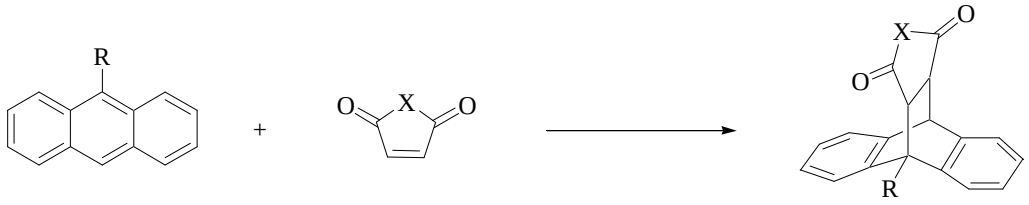


Figure 2.1 Alizarine et exemples de produits naturels dérivés de l'anthracène.

Parmi les réactions stéréosélectives utilisant les dérivés de l'anthracène optiquement actifs, la cycloaddition [4+2] de Diels-Alder est la plus communément décrite dans la littérature. Dans le cas où l'anthracène ou l'un de ses dérivés chiraux jouent le rôle du diène, cette cycloaddition permet de moduler la rigidité du squelette dihydroanthracène. Cette réaction permet aussi d'ajouter des centres stéréogènes dans l'hétérocycle à cinq chaînons provenant du diénophile, partie plus flexible du cycloadduit. Ce dernier est obtenu principalement à partir de deux diénophiles : l'anhydride maléique[12,13] et les *N*-alkylmaléimides (Schéma 2.1).[14,15,16,17]



R = $CH(CH_3)(OCH_3)$
R = $CH(CF_3)(OCH_3)$
R = $CH(CH_3)(OH)$
R = $CH(CH_2OCH_3)(OCH_3)$
R = $NH(CH(CH_3)(C_6H_5))$

X = O : anhydride maléique
X = NR' : *N*-alkylmaléimide

Schéma 2.1 Exemples de synthèses des cycloadduits dérivés du 9,10-dihydroanthracène.

De cette manière, Koizumi et al. décrivent la synthèse d'un dérivé du 9-méthoxy-9,10-dihydro-9,10-éthanoanthracène-11,12-dicarboxyamide optiquement pur par réaction de Diels-Alder avec une haute diastéréosélectivité et régiosélectivité.[18] L'addition du groupe méthoxy en position 9 permet un contrôle stéréochimique de la réaction. Dans un autre exemple où une oxazoline est substituée en position 9 de l'anthracène, aucune sélectivité dans la réaction n'est rencontrée.[2] En effet, ce centre stéréogène en position 9 est trop éloigné du centre réactif et il n'y a donc pas d'interaction avec les groupes carbonyles du diénophile.

D'autre part, les composés possédant un squelette anthracényl peuvent être utilisés comme catalyseurs de réactions asymétriques et notamment la réaction de Diels-Alder. En effet, cette réaction est connue pour sa réversibilité où la diastéréosélectivité est basée sur la stabilité thermodynamique du produit.[19] Un exemple décrit dans la littérature concerne la

séquence Diels-Alder/Rétro Diels-Alder pour la synthèse de pyrrolines en tant qu'agents antinéoplastiques[20] ou de lactames α et β insaturés en tant que pharmacophores (Schéma 2.2).[15,21]

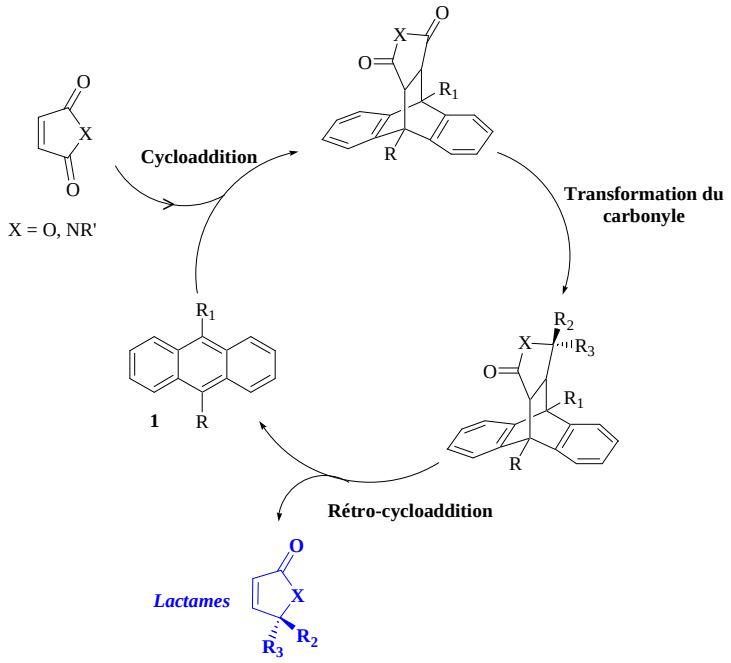


Schéma 2.2 Synthèse de lactames ou lactones α et β insaturés catalysée par des dérivés de l'anthracène (1).

Aussi, d'autres réactions catalysées par ces composés organiques peuvent être citées. Kotsuki et al. décrivent la réaction à trois composés de Mannich,[22] le groupe de Hongo étudie la réaction d'addition énantiosélective du diéthylzinc sur des arylaldéhydes[23] et Thommen et al. utilisent des dérivés de l'anthracène pour la synthèse de complexes de ruthénium catalysant l'addition reconstitutive d'un allyl-alcool sur un alcyne terminal.[24]

D'autres domaines d'applications des dérivés du 9,10-dihydroanthracène provenant de la réaction de Diels-Alder sont rencontrés dans la littérature. Les groupes de Barbe et de Molnár reportent leur capacité à inhiber la résistance multi drogue des cellules cancéreuses et aussi leur propriété à renverser la résistance à la chloroquine des cellules infectées par *Plasmodium falciparum*, agent responsable du paludisme.[25,26,27,28]

Egalement, des études en chimie macromoléculaire utilisent ces mêmes ligands pour la synthèse de nouveaux matériaux polymériques.[29,30,31]

A notre connaissance, bien que de nombreux champs d'applications aient été explorés, ces composés n'ont jamais fait l'objet d'études dans la chimie de coordination avec des métaux de transition et comme agents stabilisants de nanoparticules métalliques. C'est pourquoi, nous avons envisagé la synthèse d'une famille de nouveaux ligands polyfonctionnels ayant soit une fonction dicarboxyimide soit une fonction amine hétérocyclique (Figure 2.2).

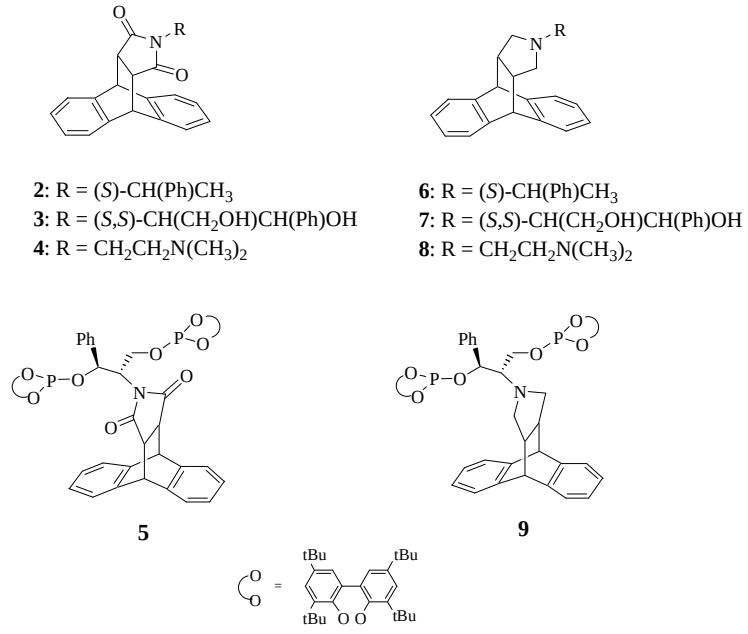


*Figure 2.2 Ligands polyfonctionnels dérivés du 9,10-dihydroanthracène: dicarboxyimides (**2**-**5**) et amines cycliques (**6**-**9**).*

Ces composés organiques présentent différents sites donneurs capables d'interagir avec la surface métallique des nanoparticules et aussi avec des composés monométalliques pour la synthèse de complexes moléculaires. En effet, le squelette rigide, provenant du groupe anthracène, possède une géométrie spatiale favorable aux interactions de type π-stacking avec

la surface des nanoparticules (Schéma 2.3). L'autre partie plus flexible, provenant du substituant porté par l'azote du cycle à cinq chaînons, peut être fonctionnalisée par des groupements électro-donneurs comme des amines, des alcools, des phosphites. Des centres stéréogènes, dans le substituant R, peuvent engendrer une sélectivité dans les réactions catalytiques asymétriques.

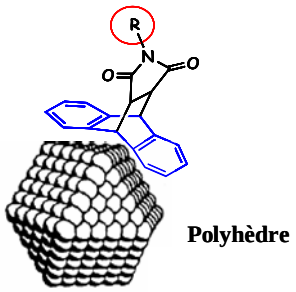


Schéma 2.3 Représentation schématique de la stabilisation des nanoparticules par les ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène

2.2 Résultats et discussion

La voie générale de synthèse des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène est représentée dans le schéma 2.4.

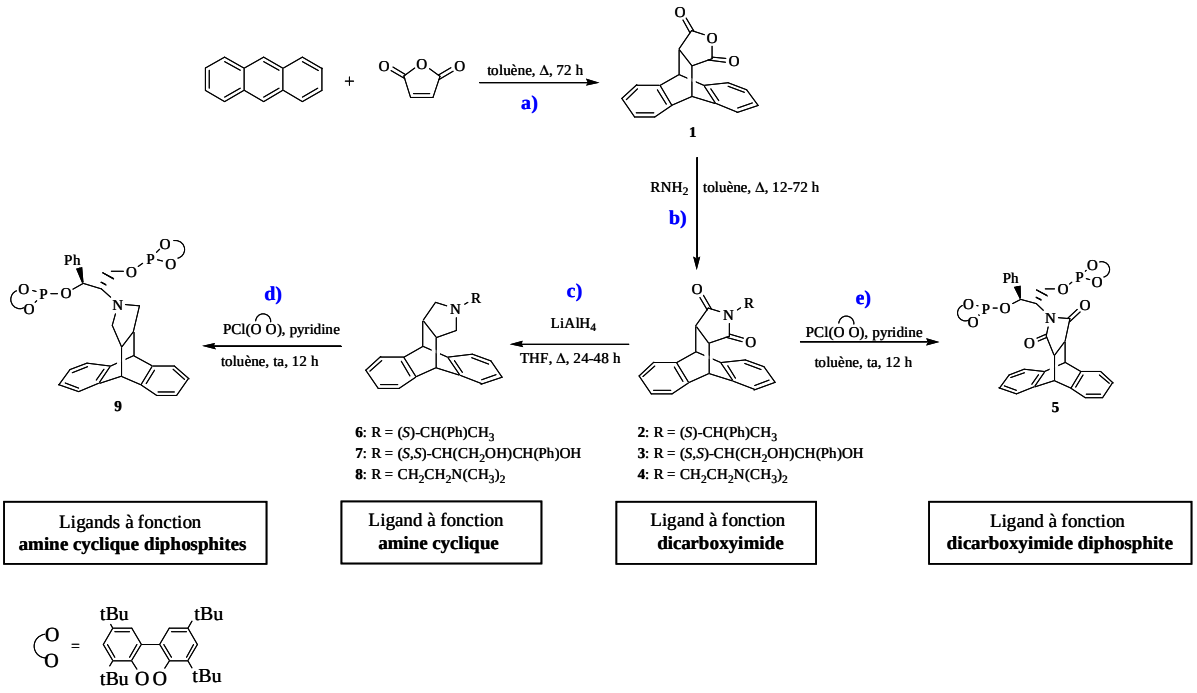


*Schéma 2.4 Synthèse générale des ligands dicarboxyimide (**2**-**5**) et amine cyclique (**6**-**9**).*

La première étape (Schéma 2.4 **a)**) est une réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique conduisant au cycloadduit 9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-9,10-furanoanthracen-12,14-dione **1**.[32] Dans la deuxième étape, une condensation entre l'anhydride **1** et différentes amines primaires permet d'obtenir les ligands à fonction dicarboxyimide (Schéma 2.4 **b)**). Ces composés, obtenus avec des rendements compris entre 70 et 90%, sont par la suite réduits par l'hydrure de lithium et d'aluminium donnant les ligands à fonction amine hétérocyclique (Schéma 2.4 **c)**), isolés avec des rendements quasi-quantitatifs. Les amines cycliques ont été synthétisées dans l'objectif d'augmenter le caractère électrodonneur de l'atome d'azote par rapport aux ligands à fonction dicarboxyimide.

Une autre stratégie de synthèse souvent décrite dans la littérature aurait pu être utilisée pour aboutir à ces mêmes ligands. Celle-ci permet d'accéder dans une première étape aux *N*-alkylmaléimides par réaction de condensation entre l'anhydride maléique et une amine primaire.[33,34] Puis une réaction de Diels-Alder entre ces *N*-alkylmaléimides et l'anthracène permet dans un second temps d'obtenir les ligands à fonction dicarboxyimide. Cependant, les

modes opératoires de synthèse des *N*-alkylmaléimides sont parfois lourds, longs et les rendements faibles (voir Schéma 2.1).[2,18,23,35]

Les ligands **5** et **9** fonctionnalisés par des groupements diphosphite sont obtenus respectivement à partir des ligands **3** et **7** possédant des fonctions alcooliques par une réaction avec le phosphochloridite en présence de pyridine (Schéma 2.4 **d)** et **e)**). Ces ligands ont été préparés par le doctorant Aitor Gual Gozalbo dans le cadre d'une collaboration avec les Prof. Carmen Claver et Sergio Castillón de l'Universitat Rovira i Virgili de Tarragone (Espagne).

2.2.1 Ligands à fonction dicarboxyimide

2.2.1.1 Synthèse

Les ligands **2-4** sont synthétisés par réaction de condensation entre le 9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-9,10-furanoanthracen-12,14-dione **1** et une amine primaire, la (*S*)-α-méthylbenzylamine (**2**), le (1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol (**3**) et la *N*,*N*-diméthyléthylènediamine (**4)** (Schéma 2.5).

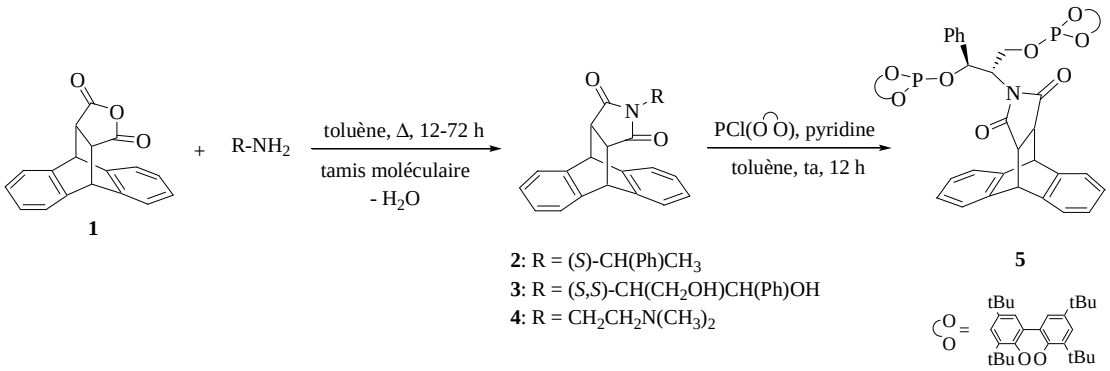


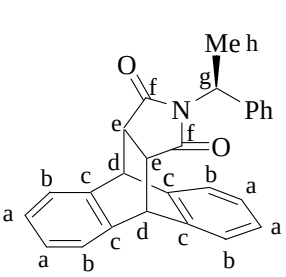
*Schéma 2.5 Synthèse des ligands **2-5**.*

Le composé de départ **1** a été préparé selon une méthodologie légèrement modifiée par rapport à celle décrite par Díaz de Delgado dans le xylène.[32] La réaction s'effectue avec un rapport molaire anthracène/**1** choisi égal à 1/1.2. Le produit est purifié par recristallisation dans l'acétate d'éthyle et obtenu avec un rendement de 89% sous forme d'un solide blanc cristallin.

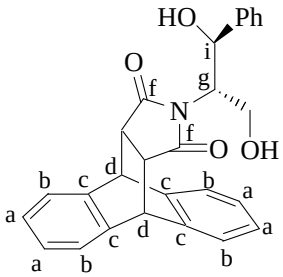
La synthèse des ligands **2-4** est réalisée au reflux du toluène en présence d'un tamis moléculaire, de porosité 4 Å, afin de piéger l'eau formée au cours de la réaction. Les composés **2-4** sont isolés avec de bons rendements (70-90%) et caractérisés par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C, spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse, analyse élémentaire et diffraction de rayons X sur monocristal pour les ligands **2** et **3**.

2.2.1.2 Caractérisation

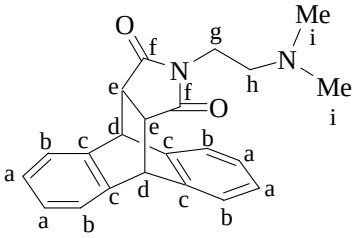
Les spectres RMN ^{1}H, ^{13}C et infrarouge des trois ligands **2-4** présentent des similitudes correspondant à leurs parties structurales communes. La Table 2.1 indique les déplacements chimiques des signaux RMN ^{1}H des composés **2-4**.



2



3



4

*Table 2.1 Sélection de données RMN ^{1}H de **2** (400 MHz, DMSO-d_6, 298 K), **3** et **4** (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K)*[a]

Ligand	H_{arom}	Hd	He	Hg	Hh	Hi
2	7.40 (m, 2H) 7.30 (m, 1H) 7.20 (m, 1H) 7.16 (m, 7H) 6.70 (m, 2H)	4.79 (d, 1H, ^{3}J=2.8) 4.77 (d, 1H, ^{3}J=3)	3.28 (dd, 1H, ^{3}J=8.6, ^{3}J=3) 3.25 (dd, 1H, ^{3}J=8.6, ^{3}J=3)	4.87 (q, 1H, ^{3}J=7.2)	1.17 (d, 3H, ^{3}J=7.2)	-
3	7.27 (m, 13H)	4.78 (d, 1H, ^{3}J=3) 4.76 (d, 1H, ^{3}J=3)	3.05 (m, 2H)	4.19 (q, 1H, ^{3}J=6)	3.14 (m, 2H)	5.03 (d, 1H, ^{3}J=9)
4	7.31 (m, 2H) 7.21 (m, 2H) 7.08 (m, 1H)	4.71 (s, 2H)	3.17 (s, 2H)	3.13 (t, 2H, ^{3}J=6)	1.66 (t, 2H, ^{3}J=6)	2.08 (s, 6H)

[a]Déplacements chimiques (en ppm) et entre parenthèses multiplicité, intégrale et constante de couplage J_{H-H} (en Hz). Abréviations: s=singulet; d=doublet; dd=doublet dédoublé; t=triplet; q=quadruplet et m=multiplet.

Sur les spectres RMN ^{1}H (voir exemple Figure 2.3 pour le ligand **2**), les protons aromatiques résonnent sous forme de multiplet entre 7.40 et 6.70 ppm. Les protons situés entre les deux cycles aromatiques Hd résonnent entre 4.80 et 4.70 ppm sous forme de deux doublets dans le cas des ligands **2** et **3** et sous forme de singulet dans le cas du ligand **4**. Les signaux des protons méthyniques de l'hétérocycle à cinq chaînons He apparaissent sous forme

de doublet dédoublé dans le cas du ligand **2**, d'un multiplet dans le cas du ligand **3** et d'un singulet dans le cas du composé **4** entre 3.30 et 3.00 ppm.

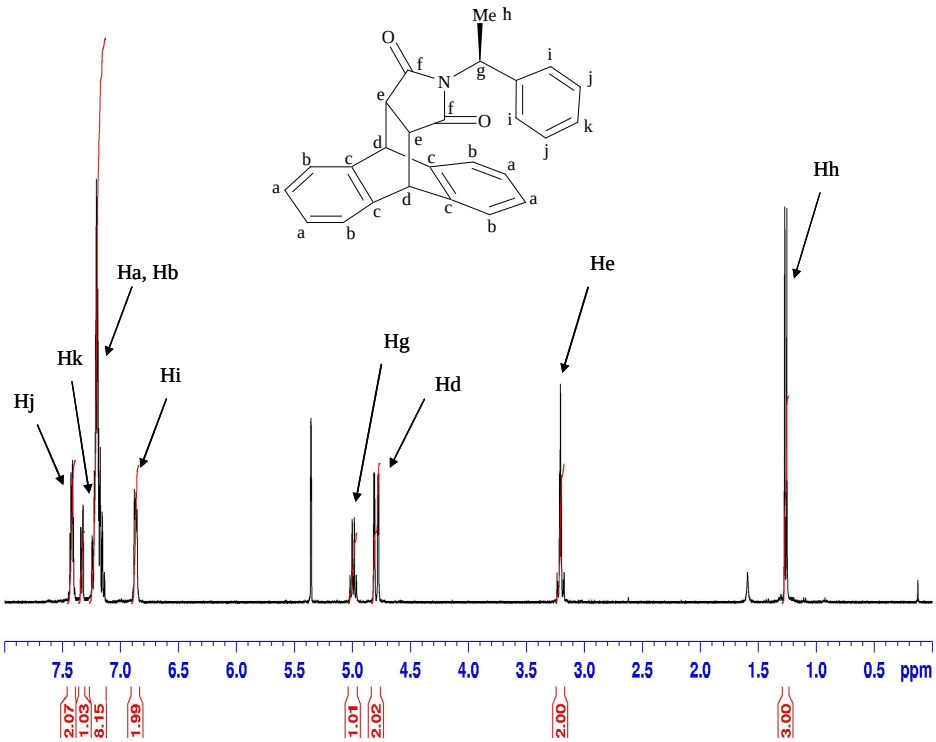


*Figure 2.3 Spectre RMN ^1H (400 MHz, CD_2Cl_2, 298 K) du ligand **2**.*

D'autre part, les composés **2**-**4** présentent différents groupes fonctionnels substitués sur l'atome d'azoteLes données RMN ^1H de ces groupements fonctionnels sont également répertoriées dans la Table 2.1.

Nous pouvons remarquer sur le spectre du composé **2**, deux signaux caractéristiques provenant de l'amine (*S*)-α-méthylbenzylamine, à savoir un quadruplet à 4.87 ppm correspondant au proton méthynique Hg et un doublet à 1.16 ppm correspondant aux protons Hh du groupement méthyle (Figure 2.3). Aussi, le ligand **3** possède les signaux caractéristiques de l'amino-alcool (1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol. Les protons méthyniques Hg et Hi résonnent respectivement sous forme de quadruplet à 4.19 ppm et de doublet à 5.03 ppm. Le multiplet à 3.14 ppm correspond aux protons méthyléniques Hh. Nous

observons également sur le spectre du composé **4**, obtenu à partir de la diamine *N*,*N*-diméthyléthylènediamine, les protons méthyléniques Hg et Hh situés respectivement en α et en β de l'atome d'azote endocyclique sous forme de deux triplets à 3.13 et à 1.66 ppm. Le singulet à 2.08 ppm correspond aux protons des deux fonctions méthyles du groupe diméthylamino.

Aussi, les groupements caractéristiques des ligands **2**-**4**, à fonction dicarboxyimide, ont été identifiés par spectroscopie RMN ^{13}C (Table 2.2).

Table 2.2 Sélection de déplacements chimiques RMN ^{13}C (75.5 MHz, *$CDCl_3$, 298 K) de **2**-**4**.*[a]

Ligand	Cg	Ch	Ci
2	49.7	15.9	-
3	59.6	59.8	70.7
4	55.2	35.7	46.9-45.0

[a]Déplacements chimiques (en ppm), voir Table 2.1 pour les « labels ».

Les différents spectres RMN ^{13}C (voir exemple Figure 2.4 pour le ligand **2**) montrent deux signaux sutués entre 179.9 et 176.4 ppm correspondant aux carbones du groupe carbonyle de la fonction imide (Cf) et deux signaux entre 141.6 et 138.8 ppm correspondant aux carbones quaternaires des cycles aromatiques (Cc). La région comprise entre 129.2 et 124.2 ppm présente les signaux caractéristiques des carbones CH des cycles aromatiques. Enfin, les carbones méthyniques (Cd) situés entre les deux cycles aromatiques et ceux du cycle à cinq chaînons (Ce) résonnent entre 46.9 et 45.0 ppm.

Le spectre RMN ^{13}C du ligand **2** indique les signaux provenant de l'amine (*S*)-α-méthylbenzylamine (Figure 2.5). En effet, le carbone stéréogène Cg résonne à 49.7 ppm et le carbone méthylique Ch résonne à plus haut champ à 15.9 ppm. Sur le spectre du composé **3**, les pics de résonnance à 70.7, 59.8 et 59.6 ppm correspondent respectivement au carbone

méthynique Ci situé en β de l'azote endocyclique, aux carbones méthyléniques Ch et au carbone méthynique Cg, provenant de l'amino-alcool (1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol de départ. Aussi, les signaux correspondant à la diamine *N*,*N*-diméthyléthylènediamine sur le spectre du ligand **4** sont mis en évidence. Les carbones méthyléniques en α (Cg) et en β (Ch) de l'atome d'azote hétérocyclique résonnent respectivement à 55.2 et 35.7 ppm et les carbones des deux groupements méthyles dans la région comprise entre 46.9 et 45.0 ppm.

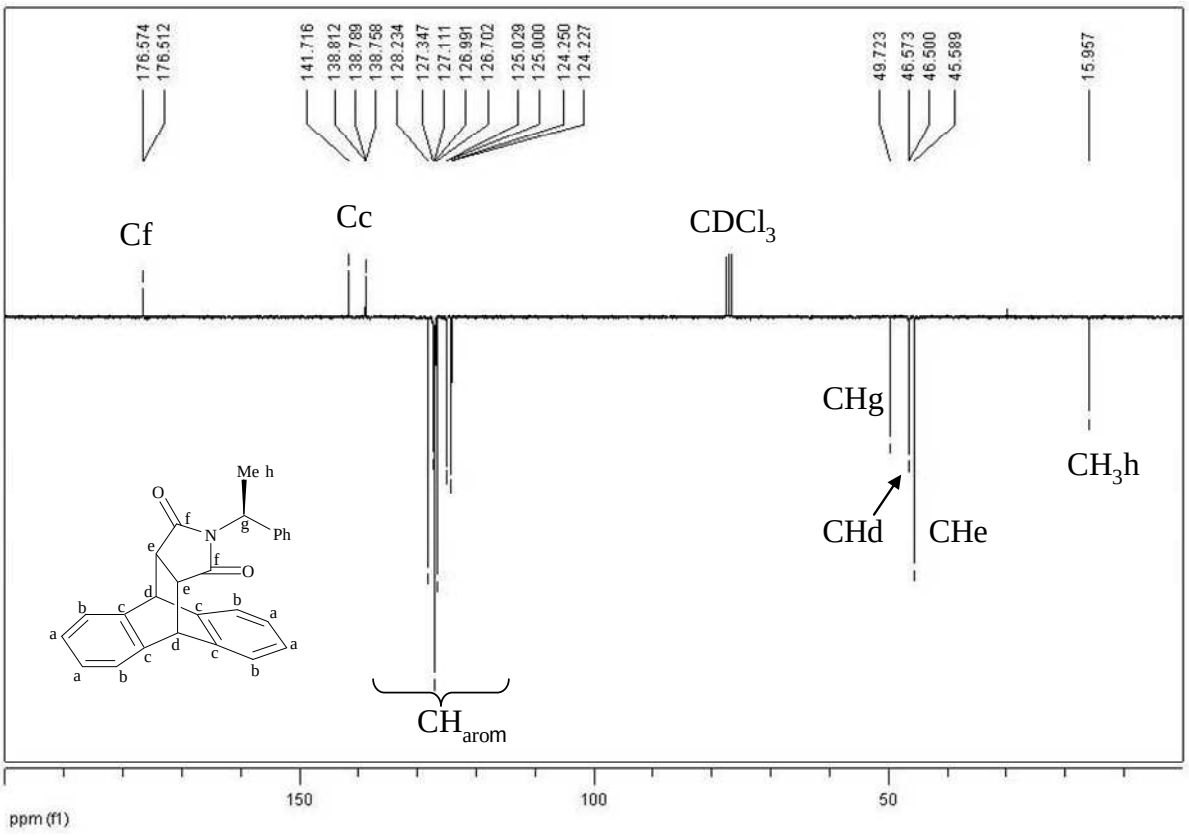


*Figure 2.4 Spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K) du ligand **2**.*

Les attributions ont été faites à l'aide de spectres RMN d'hétéro-corrélations ^1H-^{13}C et ^1H-^1H.

La spectroscopie infrarouge des trois composés **2**-**4** (voir exemple Figure 2.5 pour le ligand **2**) présente les bandes de vibrations caractéristiques de la double liaison =*C*-H entre

3010 et 3070 cm^{-1}, de la liaison C-H aromatique (=*C-H*) entre 2950 et 3000 cm^{-1}, du groupe carbonyle de la fonction imide à ca. 1700 cm^{-1} ainsi que de la double liaison C=C aromatique à 1465 et 1479 cm^{-1}. De plus, nous observons la bande d'élongation de la liaison O-H à 3447 cm^{-1} sur le spectre du ligand **3** ainsi que la bande de vibration de la liaison C-N à 1148 cm^{-1} dans le cas du ligand **4**.

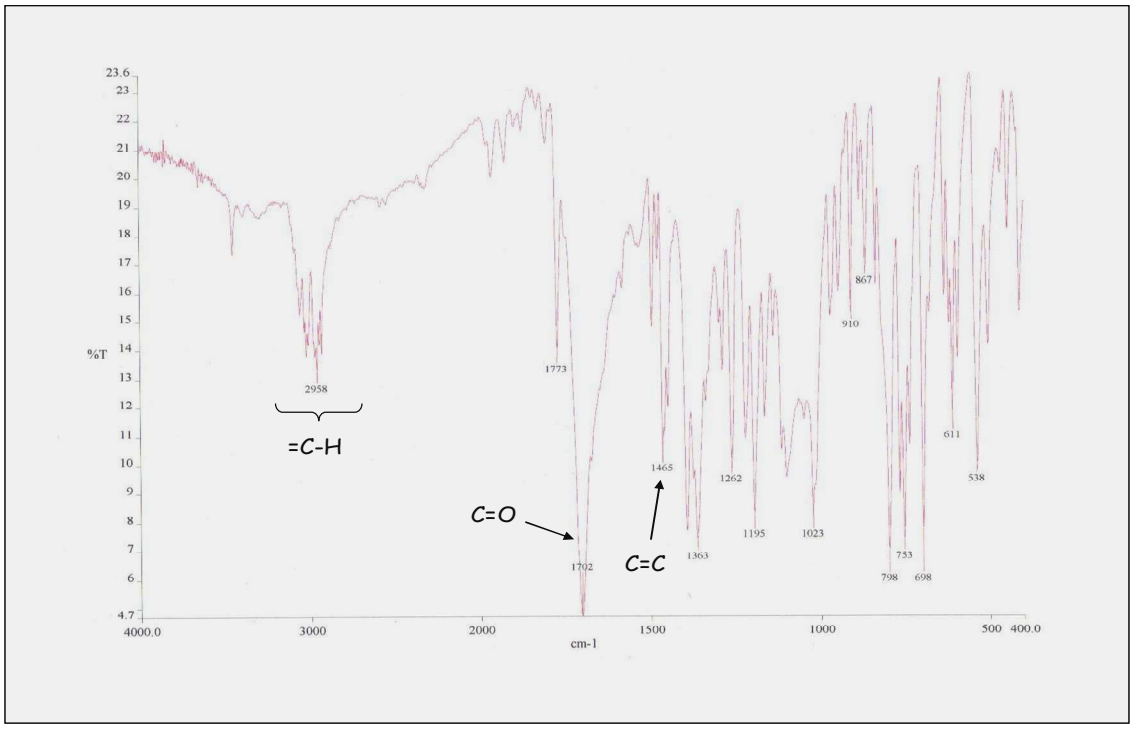


*Figure 2.5 Spectre IR (4000-400 cm^{-1}) du ligand **2** en pastille de KBr.*

Par ailleurs, des monocristaux ont été obtenus dans le cas des ligands **2** et **3** par recristallisation dans l'éther diéthylique et l'acétate d'éthyle respectivement. Les structures à l'état solide, déterminées par diffraction des rayons X, sont données dans les Figures 2.6 et 2.7. Les données cristallographiques sont indiquées en annexes.

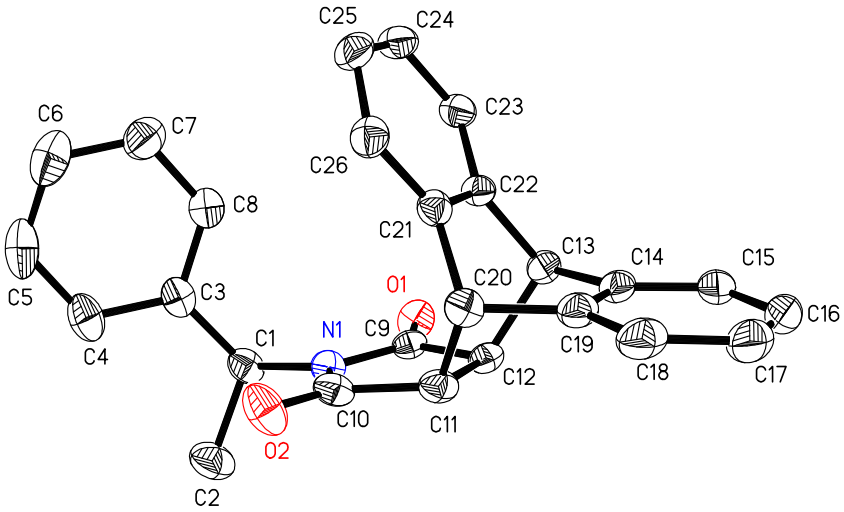


*Figure 2.6 Représentation ORTEP du ligand **2** (ellipsoïdes à 50% de niveau de probabilité). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour une meilleure clarté.*

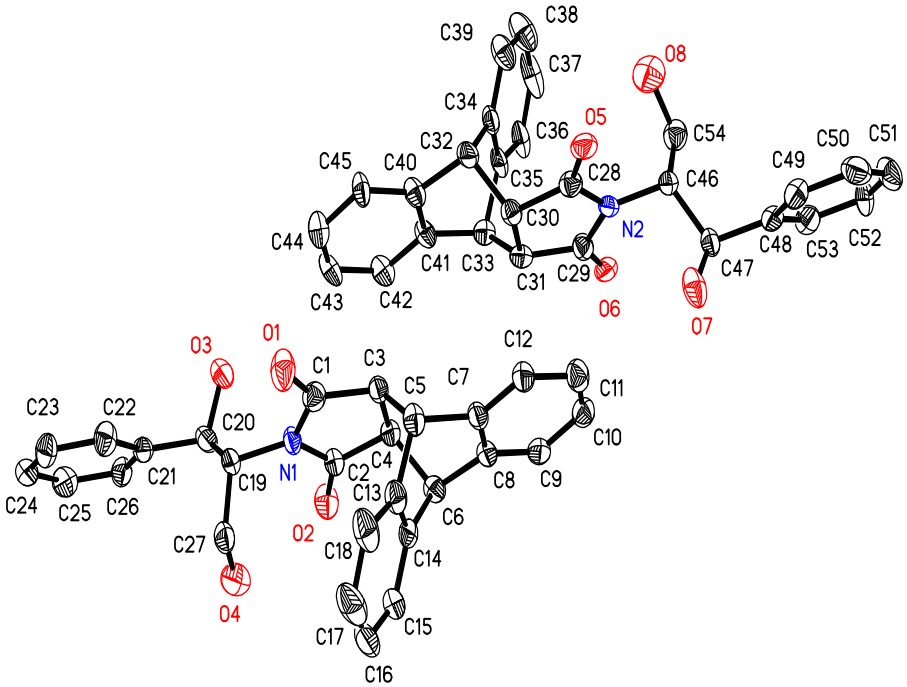


*Figure 2.7 Représentation ORTEP du ligand **3** (ellipsoïdes à 50% de niveau de probabilité). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour une meilleure clarté.*

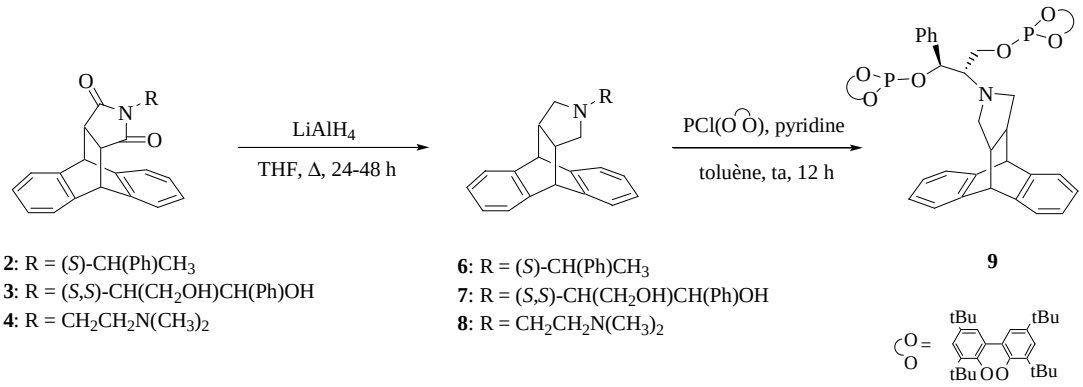
De nombreuses structures cristallographiques de dérivés du 9,10-dihydroéthano-anthracène reportées dans la littérature montrent la présence de solvant[19] ou de co-crystaux[36,37,38] de la même molécule dans la maille cristallographique. Des interactions CH-π intermoléculaires, des liaisons faibles de types Van der Waals ou des liaisons hydrogènes entre deux molécules ont aussi été mises en évidence dans l'unité cristallographique. Contrairement à cela, une seule molécule est présente dans le cas du ligand **2**. Dans le cas du ligand **3**, deux molécules sont présentes dans la maille. Nous pouvons également remarquer que seuls les isomères *syn* ont été obtenus dans les deux cas. Les conformères *syn* sont définis par les composés possédant le groupement stérique le plus encombré du substituant sur l'azote vers le squelette anthracényl (voir paragraphe 2.2.4).

Afin d'augmenter le caractère donneur de l'azote du cycle à cinq chaînons, les fonctions imides ont été réduites en amines tertiaires. Les ligands à fonction amine hétérocyclique **6**-**9** ont alors été préparés.

2.2.2 Ligands à fonction amine hétérocyclique

2.2.2.1 Synthèse

Les ligands **6**-**8** sont préparés par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium ($LiAlH_4$) des ligands **2**-**4** respectifs comme indiqué dans le schéma 2.6.



2: R = (*S*)-CH(Ph)CH_3
3: R = (*S*,*S*)-CH(CH_2OH)CH(Ph)OH
4: R = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$

6: R = (*S*)-CH(Ph)CH_3
7: R = (*S*,*S*)-CH(CH_2OH)CH(Ph)OH
8: R = $CH_2CH_2N(CH_3)_2$

9

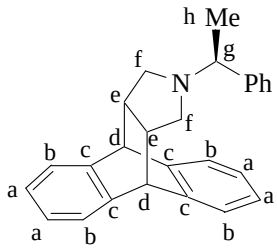
*Schéma 2.6 Synthèse des ligands **6-9**.*

La méthode de réduction des groupes carbonyles des ligands **2-4** s'appuie sur une méthodologie légèrement modifiée par rapport à celle précédemment décrite par Kann et al.[39] La réaction est réalisée sous atmosphère inerte d'argon et au reflux du THF utilisé sec et distillé sur sodium en raison de la très forte réactivité du $LiAlH_4$ avec l'humidité. A la fin de la réaction, une solution aqueuse de sulfate de sodium, additionnée très lentement à 0 °C, permet de piéger l'excès de $LiAlH_4$ sous forme de sels.

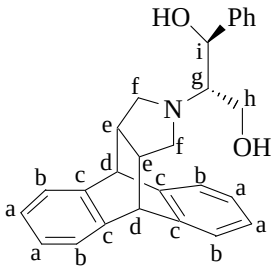
Les composés **6-8** à fonction amine hétérocyclique sont isolés avec de très bons rendements (>90%) et caractérisés par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C, spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.

2.2.2.2 Caractérisation

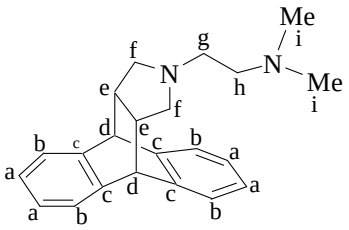
Des analogies retrouvées au niveau des spectres RMN ^{1}H, ^{13}C et infrarouge des ligands **6-8** correspondent aux parties structurales communes à savoir le squelette dérivé du 9,10-dihydroanthracène et l'hétérocycle à cinq chaînons. La Table 2.3 répertorie les déplacements chimiques des signaux RMN ^{1}H des trois composés.



6



7



8

*Table 2.3 Sélection de données RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) des composés **6-8**.*[a]

Ligand	H_{arom}	Hd	He	Hf	Hg	Hh	Hi
6	7.05 (m, 13H)	4.06 (d, 1H, ^3J=3) 4.01 (d, 1H, ^3J=3)	2.58 (m, 4H)	2.58 (m, 4H) 1.72 (m, 2H)	2.82 (m, 1H)	1.10 (d, 3H, ^3J=6)	-
7	7.23 (m, 13H)	4.22 (s, 2H)	2.54 (m, 2H)	2.99 (t, 2H, ^3J=6) 2.69 (m, 3H)	2.69 (m, 3H)	3.33 (m, 2H)	4.31(d, 1H, ^3J=8)
8	7.17 (m, 4H) 7.01 (m, 4H)	4.05 (s, 2H)	2.62 (m, 2H)	2.23 (m, 4H)	2.93 (t, 2H, ^3J=6)	1.40 (t, 2H, ^3J=6)	2.10 (s, 6H)

[a]Déplacements chimiques (en ppm) et entre parenthèses multiplicité, intégrale et constante de couplage J_{H-H} (en Hz). Abréviations: s=singulet; d=doublet et t=triplet.

La caractérisation des ligands **6-8** par RMN ^1H (voir exemple Figure 2.8 pour le ligand **8**) indique les signaux des protons aromatiques résonnant sous forme de multiplet entre 7.25 et 7.00 ppm. Les protons situés entre les deux cycles aromatiques (Hd) résonnent sous forme de deux doublets dans le cas du ligand **6** à 4.06 et 4.01 ppm, et sous forme d'un singulet dans le cas des ligands **7** et **8** respectivement à 4.22 et 4.05 ppm. Les multiplets apparaissant dans la région comprise entre 2.50 et 2.60 ppm correspondent aux protons méthyniques He de l'hétérocycle azoté. Enfin, les signaux des protons méthyléniques Hf résonnent sous forme de multiplets dans le cas des composés **6** et **8** et sous forme d'un multiplet et d'un triplet dans le cas du composé **7**.

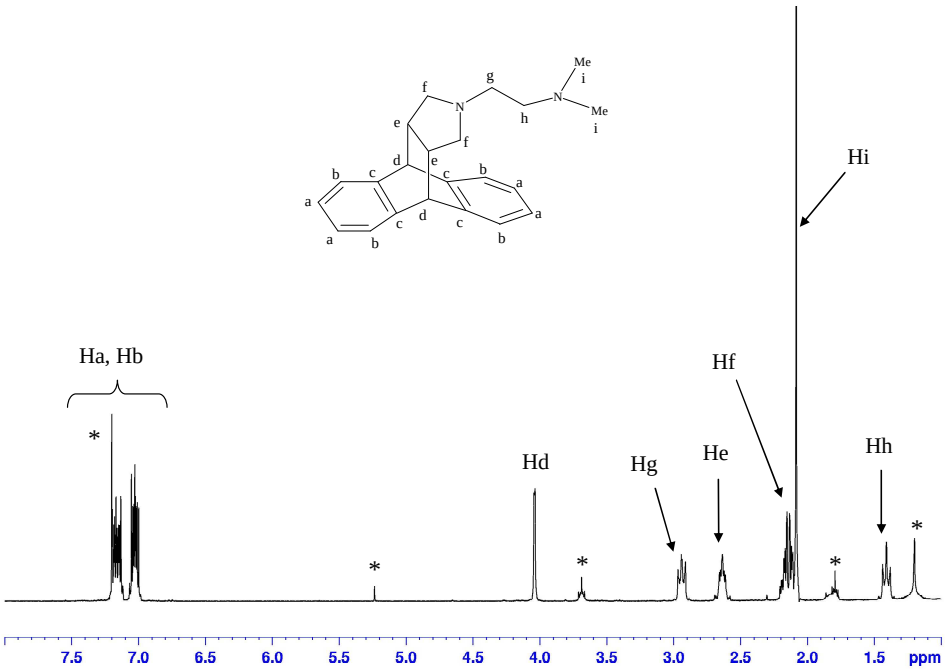


*Figure 2.8 Spectre RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) du ligand **8***
(signaux correspondant aux solvants)*

D'autre part, les ligands **6**-**8** possèdent des groupements caractéristiques des amines primaires de départ. Les données RMN ^{1}H de ces groupements fonctionnels sont également répertoriées dans la Table 2.3.

Nous pouvons remarquer sur le spectre du composé **6**, deux signaux caractéristiques de l'amine (*S*)-α-méthylbenzylamine. En effet, le proton méthynique Hg porté par le carbone asymétrique résonne sous forme d'un multiplet à 2.82 ppm et les protons Hh du groupe méthyle résonnent sous forme d'un doublet à 1.10 ppm. Aussi, le ligand **7** présente les signaux correspondant aux protons provenant de l'amino-alcool (1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol. Les protons méthyniques Hg et Hi, situés en α et β de l'atome d'azote hétérocyclique, résonnent respectivement sous forme d'un multiplet à 2.69 ppm et d'un doublet à 4.31 ppm. Les protons méthyléniques Hh apparaissent sous forme d'un multiplet à 3.33 ppm. Nous observons également sur le spectre du composé **8**, trois signaux caractéristiques de la diamine *N*,*N*-diméthyléthylènediamine (Figure 2.8). Le triplet à 2.93 ppm correspond aux protons Hg du groupe méthylène situés en α de l'atome d'azote

hétérocyclique, le singulet à 2.10 ppm correspond aux protons Hi des deux fonctions méthyles et les protons méthyléniques Hh situés en β de l'atome d'azote hétérocyclique résonnent sous forme d'un triplet à 1.40 ppm.

Par ailleurs, ces groupements fonctionnels spécifiques des composés **6**-**8**, ont été déterminés par spectroscopie RMN ^{13}C (Table 2.4).

*Table 2.4 Sélection de déplacements chimiques RMN ^{13}C (100.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K) de **6**-**8**.*[a]

Ligand	Cg	Ch	Ci
6	65.6	22.8	-
7	67.0	59.3	72.1
8	57.5	57.5	45.8

[a]Déplacements chimiques (en ppm), voir Table 2.3 pour les « labels ».

Sur les spectres RMN ^{13}C (voir exemple Figure 2.9 pour le ligand **8**), les carbones quaternaires des cycles aromatiques (Cc) résonnent entre 144.2 et 141.7 ppm et les carbones tertiaires aromatiques dans la région comprise entre 128.5 et 123.5 ppm. La région comprise 48.5 et 47.0 ppm présente les signaux caractéristiques des carbones méthyniques Cd situés entre les deux cycles aromatiques. Aussi, les carbones méthyniques Ce, du cycle à cinq chaînons, résonnent à plus haut champ entre 44.4 et 43.4 ppm. Enfin, les carbones méthyléniques Cf provenant de la réduction des groupements carbonyles des ligands **2**-**4** apparaissent entre 58.0 et 52.0 ppm.

La caractérisation du ligand **6** par spectroscopie RMN ^{13}C permet d'identifier les signaux caractéristiques de la partie flexible de la molécule provenant de l'amine (*S*)-α-méthylbenzylamine. Le carbone méthynique et asymétrique Cg résonne à 65.6 ppm et les carbones de la fonction méthyle résonnent à plus haut champ à 22.8 ppm. Aussi, le spectre du

composé **7** présente les signaux correspondant à l'amino-alcool (1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol de départ. Les carbones méthyniques Cg et Ci, respectivement en α et β de l'azote hétérocyclique résonnent à 67.0 et 72.1 ppm et les carbones méthyléniques Ch résonnent à plus haut champ à 59.3 ppm. Nous observons également les signaux caractéristiques de la diamine *N*,*N*-diméthyléthylènediamine sur le spectre du ligand **8**. Les carbones méthyléniques Cg et Ch sont confondus et résonnent à 57.5 ppm et les carbones méthyliques Ci apparaissent à 45.8 ppm (Figure 2.9).

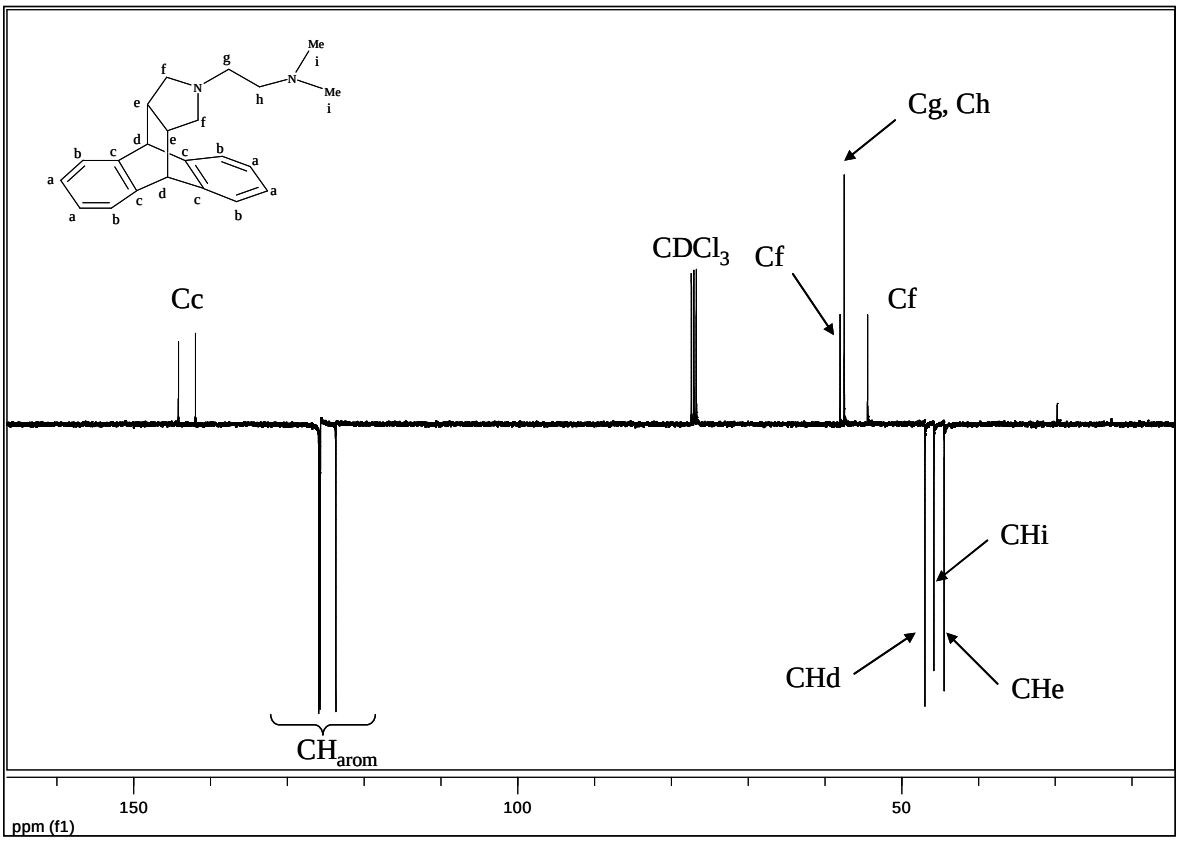


*Figure 2.9 Spectre RMN $^{13}C\{^1H\}$ (100.6 MHz, $CDCl_3$, 298 K) du ligand **8**.*

Les attributions ont été faites à l'aide de spectres RMN d'hétéro-corrélations ^1H-^{13}C et ^1H-^1H.

Aussi, la spectroscopie infrarouge des trois composés **6**-**8** (voir exemple Figure 2.10) présente les bandes d'élongations caractéristiques de la liaison C-H aromatique (=*C*-H) entre 3010 et 3065 cm^{-1}, de la double liaison =*C*-H aromatique entre 2920 et 2770 cm^{-1}, de la

double liaison C=C entre 1450 et 1480 cm^{-1} ainsi que de la liaison C-N entre 1140 et 1090 cm^{-1}. De plus, nous observons les bandes de vibrations de la liaison O-H à 3409 cm^{-1} et de la liaison C-O entre 1020 et 1060 cm^{-1} sur le spectre du ligand **7**.

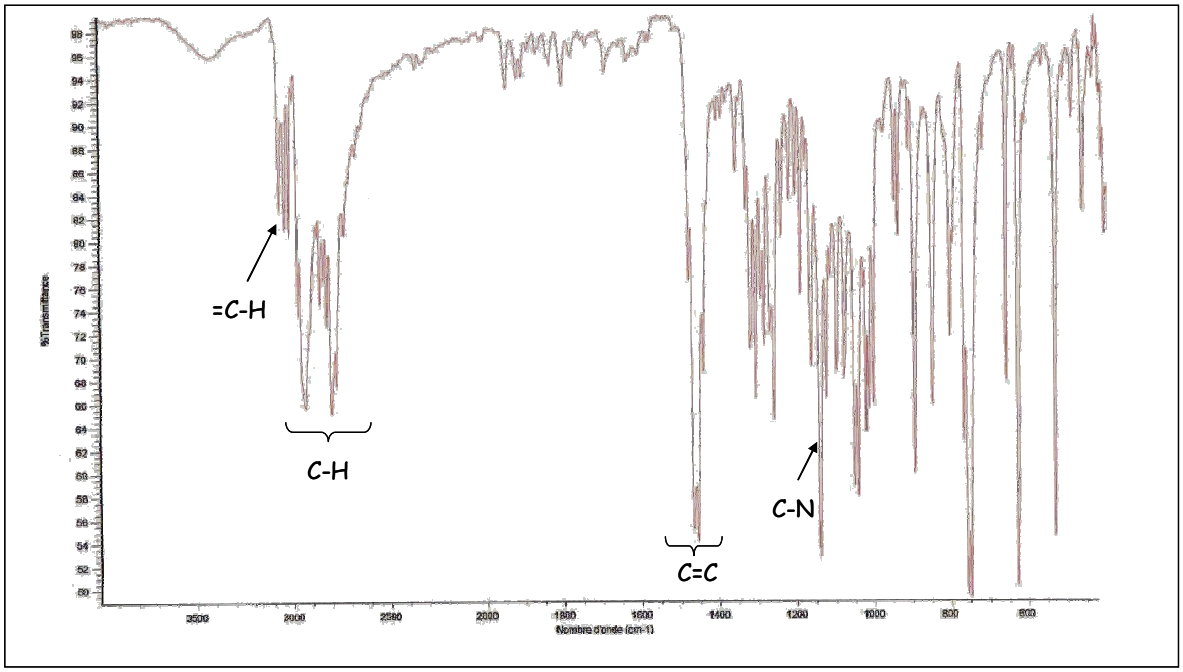


*Figure 2.10 Spectre IR (4000-400 cm^{-1}) du ligand **8** en pastille de KBr.*

En conclusion, une nouvelle famille de ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène a été obtenue, quatre composés à fonction dicarboxyimide et quatre composés à fonction amine hétérocyclique. Ces ligands seront utilisés pour la synthèse de complexes moléculaires et comme agents stabilisants de nanoparticules métalliques. Ces dernières seront préparées à partir de précurseurs organométalliques de palladium et sous atmosphère de dihydrogène.

Afin d'étudier la stabilité de ces ligands sous des conditions réductrices, nous nous sommes intéressés à leur réactivité vis-à-vis du ruthénium, métal capable de réduire les composés aromatiques.

2.2.3 Un cas particulier: Hydrogénation sélective du ligand 2 assistée par le ruthénium

D'un point de vue de leur réactivité, les dérivés du 9,10-dihydroanthracène à fonction dicarboxyimide sont particulièrement stables aux réactions d'hydrogénation. Kolobielski décrit l'hydrogénation du cycloadduit de Diels-Alder **1** entre l'anthracène et l'anhydride maléique catalysée par du Ru/Al_2O_3 sous 95 bar de H_2 à 150 °C.[40] Seul le groupement aromatique le moins encombré est réduit. Aussi, l'hydrogénation de l'anthracène catalysée par du $CoMo/Al_2O_3$ est réalisée sous de fortes conditions de pression de H_2 et de température (70 bar à 350 °C).[41] Dans le cas de catalyseurs homogènes comme les complexes diphosphine de ruthénium, des conditions plus douces sont décrites par les groupes de Grey et de Chaudret (3-6 bar à 80-100 °C).[42,43] De plus, sous 1 bar de pression en H_2 et à température ambiante, des clusters moléculaires de rhodium catalysent l'hydrogénation sélective de l'anthracène en 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydroanthracène.[44]

L'intérêt de ce type de composés partiellement réduits peut être illustré par les dérivés du dibenzocycloalcène possédant un pont à fonction amino pour des applications médicales en tant qu'antagonistes de récepteurs au glutamate du système nerveux central (Figure 2.11).[45]

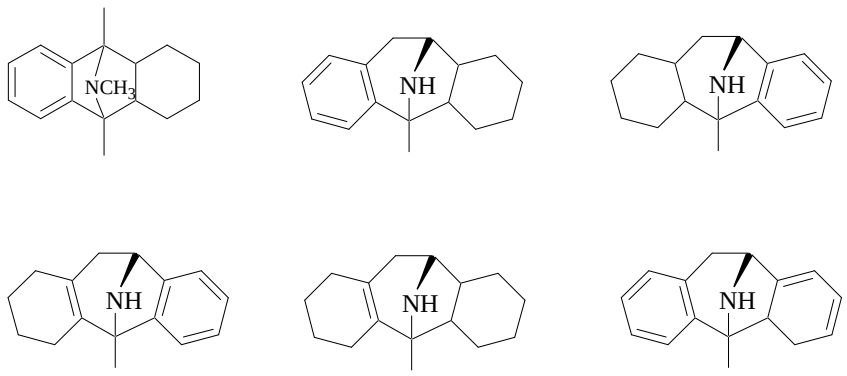
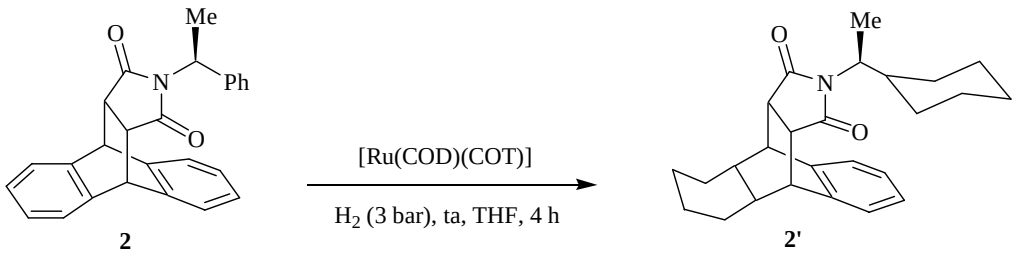


Figure 2.11 Exemples de dérivés du dibenzocycloalcène possédant un pont amino.

Ainsi, nous avons réalisé des expériences d'hydrogénation du ligand 9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(N-(*S*)-méthylbenzylamine)-9,10-pyrollanthracèn-12,14-dione **2** assistée par le ruthénium (Schéma 2.7).



2 **2'**

*Schéma 2.7 Hydrogénation sélective du ligand **2** par le [Ru(COD)(COT)].*

L'hydrogénation du ligand **2** s'effectue dans le THF anhydre en présence du complexe [Ru(COD)(COT)] à température ambiante et sous 3 bar de pression d'hydrogène. Le rapport Ru/**2** est égal à 1/1. Le composé **2'**, obtenu avec un rendement quantitatif après 4 h de réaction, est caractérisé par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C et spectrométrie de masse. Une recristallisation du composé à partir d'un mélange dichlorométhane/pentane (1/1 v/v) permet d'isoler des monocristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X (voir Annexes pour les données cristallographiques).

La structure du composé **2'**, représentée dans la Figure 2.12, indique une hydrogénation sélective du cycle aromatique le moins encombré du squelette 9,10-dihydroanthracène et du groupement phényle provenant de l'amine (*S*)-α-méthylbenzylamine. De plus, la proximité du groupe cyclohexyle et du cycle aromatique met en évidence une distance non liante de 3.5 Å entre le carbone C8 du cyclohexyle et le centre du cycle aromatique. Cette distance est en accord avec une interaction CH/π montrant ainsi le comportement accepteur de liaisons hydrogènes du cycle aromatique.[46] Nous pouvons également remarquer que seul l'isomère *syn* est présent dans la maille cristallographique. Le

conformère *syn* est défini par le composé possédant le groupement stérique le plus encombré du substituant sur l'azote vers le squelette anthracényl (voir Figure 2.13).

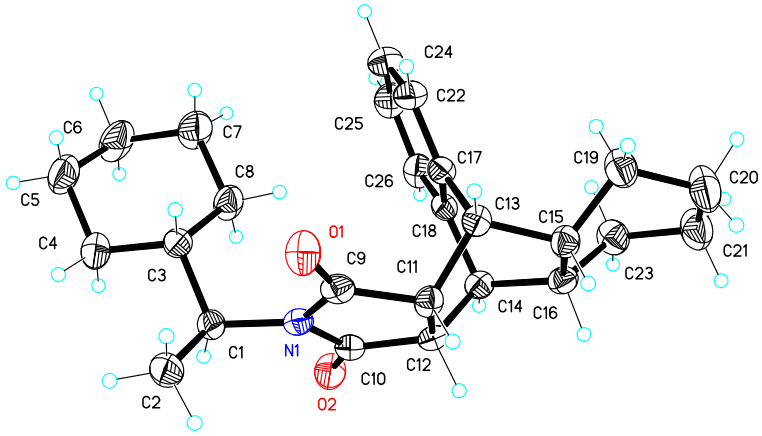
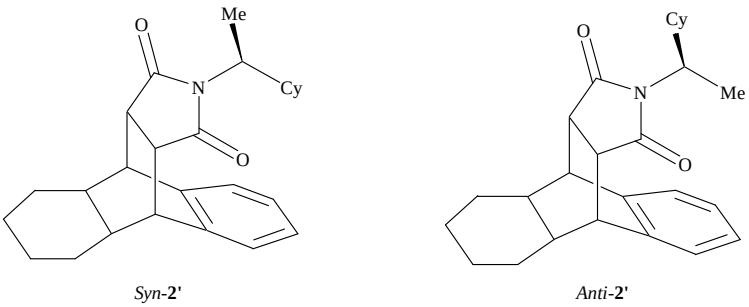


Figure 2.12 Représentation ORTEP du ligand ***2'*** *(ellipsoïdes à 50% de niveau de probabilité).*

La caractérisation du composé **2'** par spectroscopie RMN ^{1}H à température variable (193-343 K), dans des solvants polaires (DMSO-d_6 et THF-d_8) et non polaires (CD_2Cl_2 et $CDCl_3$), confirme également la présence d'un seul isomère en solution. Néanmoins, les deux conformères *syn* et *anti* pourraient être formés en raison de la libre rotation autour de l'axe N-C : le groupe cyclohexyl peut se placer à proximité du cycle aromatique ou au contraire, le groupe méthyle peut se placer à proximité du cycle aromatique (Figure 2.13).



Syn-**2'** *Anti*-**2'**

Figure 2.13 Conformères syn et anti du ligand ***2'***.

Un agrandissement du spectre correspondant à la région des protons aliphatiques entre 0 et 2.5 ppm est présenté dans la Figure 2.14.

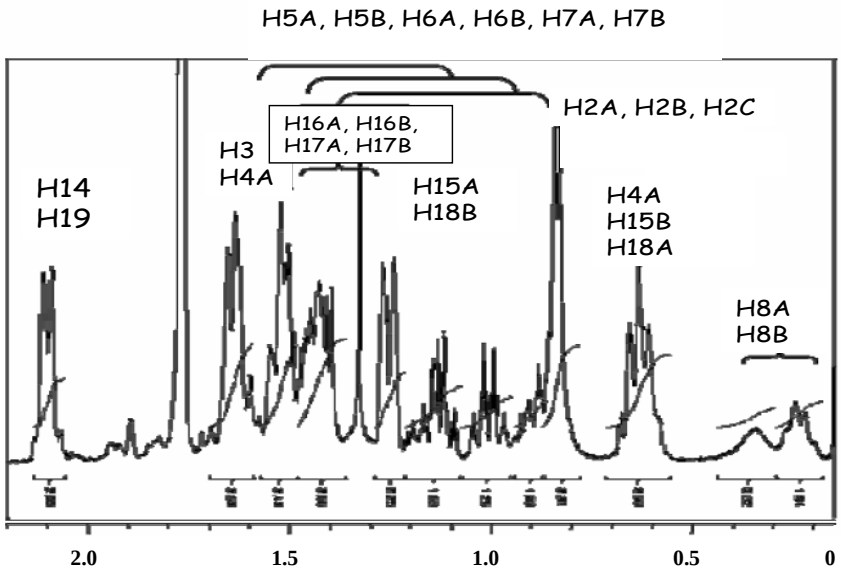


Figure 2.14 Région aliphatique (0-2.5 ppm) du spectre RMN ^{1}H (500 MHz, THF-d_8, 298 K) du ligand ***2'*** *(voir Figure 2.12 pour les «labels »).*

Il est intéressant de noter que les protons H8A et H8B méthyléniques du C8 du groupement cyclohexyle (voir Figure 2.12 pour les «labels») résonnent à très haut champ, respectivement à 0.25 et 0.35 ppm, par rapport aux autres protons méthyléniques (0.64-1.64 ppm). Ceci se justifie par la proximité spatiale du cycle aromatique du squelette 9,10-dihydroanthracène avec les protons H8. Ce type d'interaction a été précédemment mis en évidence au sein de ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène à fonction dicarboxyimide, mais contrairement au ligand **2'**, deux isomères *syn* et *anti* avaient été obtenus en solution dû à la rotation autour de la liaison N-C.[36,37]

De façon analogue, des études par spectroscopie RMN ^{1}H à température variable (193-343 K) du composé **2**, montre la présence d'un seul isomère, même à 203 K dans le dichlorométhane deutéré (Figure 2.15).

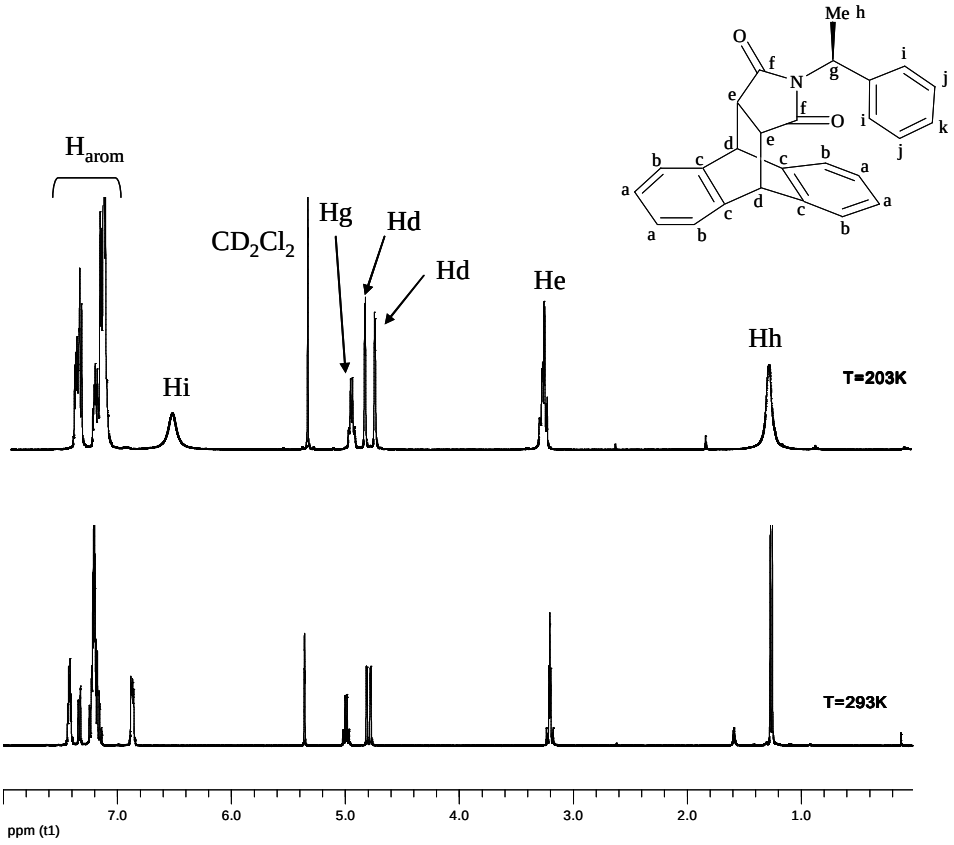


*Figure 2.15 Spectres RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2) du ligand **2** à 203 K (haut) et 293 K (bas).*

Nous pouvons observer sur la Figure 2.15, à basse température (203 K), un élargissement des signaux des protons méthyliques (Hh) et des protons du groupement phényle situés en ortho du stéréocentre (Hi) respectivement à 1.17 et 6.70 ppm. Ceci est en accord avec une diminution de la vitesse de rotation des liaisons Cg-Ch méthyle et Cg-phényle par rapport à l'échelle de temps de la RMN.

Quelle que soit la température utilisée (193-343K), les spectres RMN ^1H des ligands **2** et **2'** montrent la présence d'un seul isomère. En effet, aucun dédoublement de signaux n'est mis en évidence (voir exemples Figures 2.14 et 2.15). Ces expériences ainsi que les structures des rayons X des deux composés confirment la présence du seul isomère de conformation *syn* en solution et à l'état solide. Cette pureté isomérique peut être associée principalement à une

barrière à la rotation autour de la liaison N-C et renforcée par l'interaction CH/π intramoléculaire dans le cas du composé **2'**.

Afin de vérifier la relation entre l'encombrement stérique des substituants portés par l'atome d'azote hétérocyclique et la rotation autour de la liaison N-C, ces mêmes expériences de RMN ^{1}H à température variable sont réalisées pour le composé **3**. En effet, ce dernier possède des groupements hydroxyles et phényle moins encombrants que ceux des ligands **2** et **2'**. Les spectres enregistrés à température variable sont représentés dans la Figure 2.16.

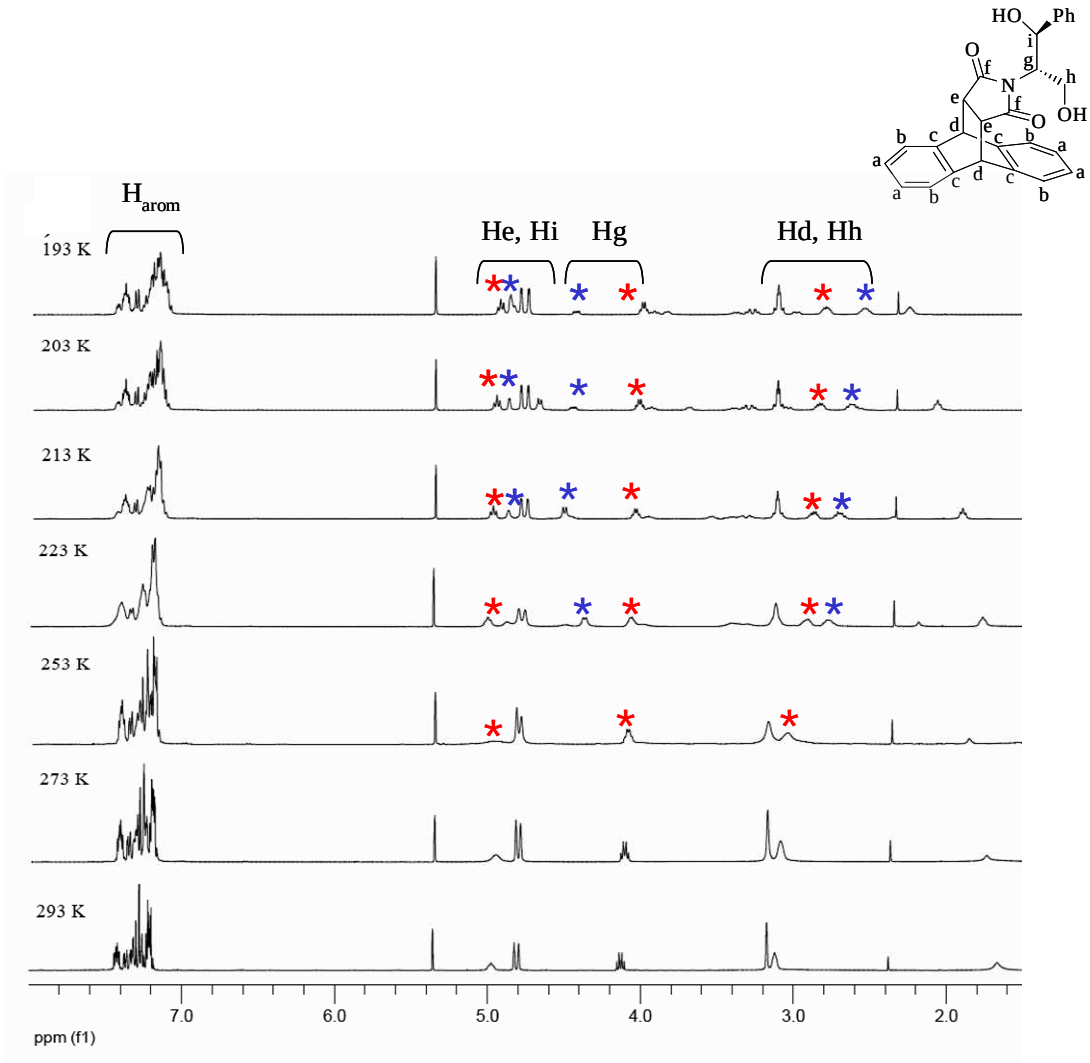


*Figure 2.16 Spectres RMN ^{1}H (500 MHz, CD_2Cl_2) du ligand **3** à température variable (293-193 K) (les deux conformères syn et anti sont notés * et *).*

Nous pouvons remarquer que les deux isomères du ligand **3** sont présents en solution à une température inférieure à 223 K et avec un rapport 1/3. Ces résultats indiquent que la barrière de rotation autour de la liaison N-C est moins importante par rapport à celle des ligands **2** et **2'**.

Par ailleurs, afin de comprendre la stéréospécificité des réactions de synthèse des ligands **2** et **2'**, des études de modélisation moléculaire et des calculs d'énergie des deux conformères (*syn* et *anti*) ont été réalisés (Figure 2.17). Ces deux isomères dépendent de la position relative du groupe porté par l'atome d'azote et le cycle aromatique du squelette anthracényl.

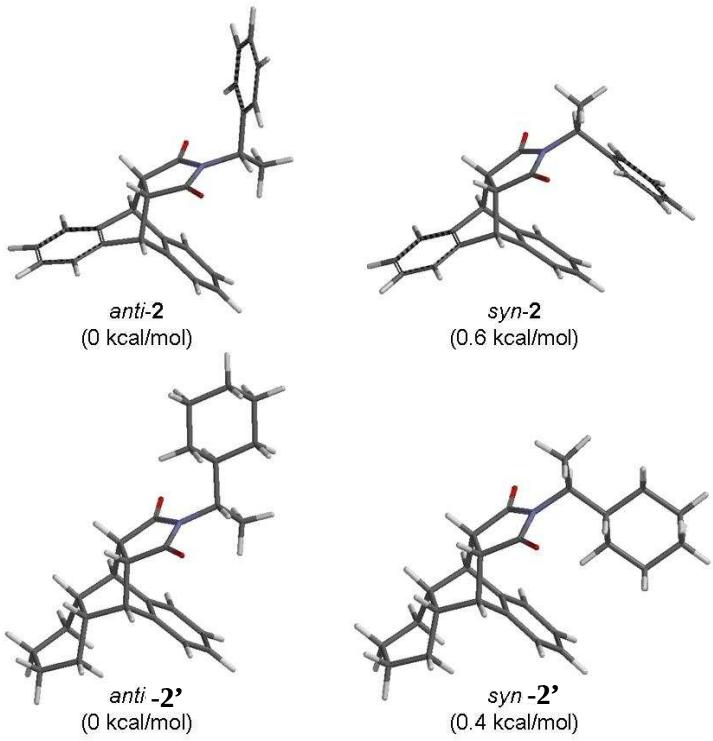


Figure 2.17 Structures calculées (DFT: densité fonctionnelle B3LYP, base 6-31G) pour les isomères syn et anti des composés **2** (en haut) et **2'** (en bas)(entre parenthèses les enthalpies relatives de formation).*

La différence d'énergie entre les deux isomères du composé **2**, *syn*-**2** et *anti*-**2**, est estimée à 0.6 kcal/mol, correspondant à un rapport *anti*-**2**/*syn*-**2** égal à 3/1 à 298 K. Pour le ligand **2'**, cette différence d'énergie est de 0.4 kcal/mol, correspondant à un rapport *anti*-**2**/*syn*-**2** de 2/1 à 298 K. Dans les deux cas, le conformère le moins encombré, l'isomère *anti*, est le plus stable. Cette étude confirme que l'observation d'un seul stéréoisomère (*syn*) à l'état solide et aussi en solution doit être nécessairement associée à une importante barrière de rotation autour de l'axe N-C.

En conclusion, nous avons préparé de façon stéréosélective les ligands *syn*-**2** et *syn*-**2'**. Dans la littérature, aucun stéréo-contrôle n'est répertorié dans la synthèse des composés dérivés du 9,10-dihydroanthracène à fonction dicarboxyimide, un mélange des deux isomères est généralement obtenu. La pureté isomérique du composé **2** est reliée à la barrière de rotation autour de l'axe N-C. Dans le cas du composé **2'** partiellement réduit, le groupement cyclohexyle est stériquement plus encombrant que le groupe phényle du composé **2** rendant cette barrière à la rotation plus importante. Aussi, l'interaction CH/π intramoléculaire dans le cas du ligand **2'** favorise également la formation du conformère *syn*. De ce fait, la rotation est observée dans le cas du ligand **3** comportant des groupements moins encombrés.

2.3 Partie expérimentale

Conditions générales de manipulation

Les réactifs commerciaux ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le tamis moléculaire de porosité 4Å a été activé sous vide et par irradiation micro-ondes à 60W pendant 15 minutes; l'opération est répétée 4 fois. Les synthèses des ligands à fonction amine hétérocyclique ont été effectuées sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques de Schlenk standards. Les solvants sont distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées: le toluène, l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane sur sodium; le dichlorométhane et le pentane sur CaH_2.

Les ligands diphosphites **5** et **9** ont été préparés à partir des ligands **3** et **7**, par Aitor Gual Gozalbo, sous la direction des Profs. Carmen Claver et Sergio Castillón à l'Universitat Rovira i Virgili de Tarragone (Espagne) dans le cadre d'une collaboration avec notre équipe.

Les études de modélisation et calculs d'énergies ont été faites en utilisant le logiciel suivant: SPARTAN'06 for Windows and Linux. Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Avenue, suite 370. Irvine, CA 92612, USA.

Techniques de caractérisation structurale

Les spectres de **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** ^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$ et $^{31}P\{^{1}H\}$ ont été enregistrés sur des spectromètre Bruker Advance 300, 400 et 500 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et comptés positivement vers les champs faibles. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Les standards internes sont: le tétraméthylsilane (Me_4Si) pour le ^{1}H et le ^{13}C $\{^{1}H\}$ et l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour le ^{31}P $\{^{1}H\}$. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire la multiplicité des signaux:

- J_{AB} : constante de couplage entre les atomes A et B.
- s : singulet.
- d : doublet.
- dd : doublet dédoublé.
- t : triplet.
- q : quadruplet.
- m : multiplet.
- arom : aromatique.

Les spectres **Infrarouge (IR)** ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer FT-IR 1760-X et réalisés sur pastille de KBr (concentration approximative de 0,5% en masse de produit). Ces analyses ont été réalisées au service commun d'infrarouge de la Structure Fédérative de Toulouse.

Les spectrométries de masse (**SM**) par impact électronique ont été effectuées sur un appareil Hewlett Packard 5989A avec une énergie de 70 eV par Christian Pradel. Les spectres de masse par ionisation chimique (Cl, gaz réactant : NH_3 ou CH_4) ou Electrospray ont été réalisés sur un appareil Nermag R10-10 au Service commun de spectrométrie de masse de l'Université Paul Sabatier.

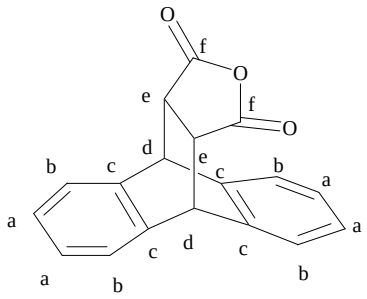
Les **analyses élémentaires** ont été effectuées par le Service de microanalyse du Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC) de Toulouse. Ces analyses ont été enregistrées sur un appareil Perkin Elmer 2400 series II microanalyser.

Les **points de fusions** ont été mesurés sur un appareil digital à fusion lente Electrothermal (précision d l'appareil : ± 0.5 °).

Les structures par **diffraction des rayons X** ont été résolues à 173 K sur un diffractomètre Brucker AXS CCD 1000 au Service commun de diffraction des rayons X de la Structure Fédérative de Toulouse.

Synthèse des ligands

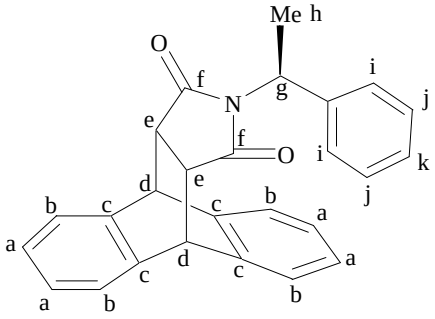
9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-9,10-furanoanthracen-12,14-dione (1)[32]



5.00 g (28.1 mmol) d'anthracène et 3.30 g d'anhydride maléique (33.7 mmol) sont solubilisés dans 100 mL de toluène. Le mélange réactionnel est ensuite porté à reflux (120°C) pendant 72 h. Il se forme un précipité blanc au cours de la réaction qui est filtré puis rincé plusieurs fois à l'éther. Le solide blanc obtenu est séché puis purifié par recristallisation dans une solution d'acétate d'éthyle. Des cristaux sont facilement obtenus par cette méthode.
Rendement: 89% (25 mmol, 6.9 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.22 (m, 8H, H_{arom}), 4.75 (s, 2H, Hd), 3.44 (s, 2H, He).
RMN ^{13}C (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ 170.5 (Cf), 140.6 (Cc), 138.1 (Cc), 127.8 (C_{arom}), 127.2 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 124.4 (C_{arom}), 48.0 (*C*Hd ou *C*He), 45.4 (*C*Hd ou *C*He).
IR (KBr, ν cm^{-1}): 2968 (C-H), 1702 (C=O), 1458 (C=C), 1228 (C-O), 1069 (C-O).
SM (impact électronique, 70 eV) : m/z = 276 [M^+].
Analyse élémentaire : Calculé pour $C_{18}H_{12}O_3$ (M = 276.29): C 78.25%, H 4.38%. Expérimental: C 78.01%, H 4.11%.
Point de fusion : 269 °C.

9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(*N*-(*S*)-méthylbenzylamine)-9,10-pyrollanthracèn-12,14-dione (2)



2.00 g de ligand **1** (7.3 mmol) et 1.85 mL de (*S*)-α-méthylbenzylamine (14.5 mmol) sont solubilisés dans 90 mL de toluène en présence d'un tamis moléculaire de porosité 4 Å. La solution est ensuite portée à reflux (120°C) pendant 72 h. Après filtration du tamis moléculaire et évaporation du toluène, le solide jaune est dissous dans 20 mL de dichlorométhane puis lavé avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (3 × 20 mL). La phase organique récupérée est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit obtenu sous forme d'une poudre blanche cristalline est purifié par chromatographie sur silice (éluant: dichlorométhane). Des mono-cristaux ont été obtenus par une recristallisation à froid dans une solution de diéthyléther et analysés par diffraction des rayons X.

Rendement : 71% (5.14 mmol, 1.95 g)

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6): δ 7.40 (m, 2H, H_{arom}), 7.30 (m, 1H, H_{arom}), 7.20 (m, 1H, H_{arom}), 7.16 (m, 7H, H_{arom}), 6.70 (m, 2H, Hi), 4.87 (q, ^{3}J = 7.2 Hz, 1H, Hg), 4.79 (d, ^{3}J = 2.8 Hz, 1H, Hd), 4.77 (d, ^{3}J = 3.0 Hz, 1H, Hd), 3.28 (dd, ^{3}J = 8.6 Hz, ^{3}J = 3.0 Hz, 1H, He), 3.25 (dd, ^{3}J = 8.6 Hz, ^{3}J = 3.0 Hz, 1H, He), 1.17 (d, ^{3}J = 7.2 Hz, 3H, Hh).

RMN ^{13}C (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ 176.6 (Cf), 176.5 (Cf), 141.6 (Cc), 138.8 (Cc), 138.7 (Cc), 128.2 (C_{arom}), 127.3 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.9 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 125.8 (C_{arom}), 125.1 (C_{arom}), 124.9 (C_{arom}), 124.2 (C_{arom}), 124.1 (C_{arom}), 49.7 (*C*Hg), 46.5 (*C*He), 46.4 (*C*He), 45.6 (*C*Hd), 15.9 (CH_3h).

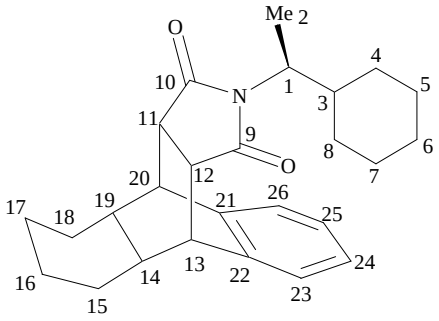
IR (KBr, ν cm^{-1}): 2958 (C-H), 1702 (C=O), 1465 (C=C).

SM (impact électronique, 70 eV): m/z = 379 [M^+].

Analyse élémentaire: Calculé pour $C_{26}H_{21}NO_2$ (M = 379.45): C 82.30%, H 5.58%, N 3.69%. Expérimental: C 82.17%, H 5.29%, N 3.66%.

Point de fusion : 163 °C.

***N*-((1*S*)-1-cyclohexylethyl)-9,10-dihydro-9,10-ethanoanthracene-(11*S*,12*S*)-dicarboximide -1,2,3,4-octahydro (2')**



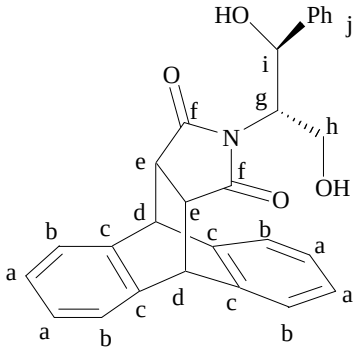
Une solution de ligand **2** (30 mg, 0.08 mmol) et de [Ru(COD)(COT)] (28 mg, 0.08 mmol) dans 10 mL de THF anhydre est mise sous 3 bar de pression de H_2 pendant 4 h à température ambiante. Le solvant est ensuite éliminé sous vide et le résidu obtenu est dissous dans du diéthyléther (10 mL) et lavé à l'eau (3 × 10 mL). Les phases organiques sont séchées sur Na_2SO_4 et le milieu est concentré sous vide. Le produit obtenu sous forme d'une poudre blanche est purifié par cristallisation à froid à partir d'un mélange dichlorométhane / pentane (1:1 v/v). Les monocristaux ont été analysés par diffraction des rayons X.

Rendement : 99% (0.078 mmol, 32 mg).

RMN ^{1}H (500 MHz, THF-d_8): δ 7.16 (m, 2H, H_{arom}), 7.07 (m, 2H, H_{arom}), 3.40 (m, 1H, H1), 3.22 (s, 2H, H13, H20), 3.09 (m, 2H, H11, H12), 2.11 (m, 2H, H14, H19), 1.64 (m, 2H, H3, H4), 0.64 (m, 1H, H4), 0.35 et 0.25 (m, 2H, H8), 1.35 et 0.64 (m, 4H, H15, H18), 1.52 et 1.44 (m, 4H, H16, H17), 1.52 et 1.00, 1.42 et 0.88, 1.64 et 1.14 (m, 6H, H5, H6, H7), 0.83 (d, ^{3}J = 6.5 Hz, 3H, H2)

RMN ^{13}C (125 MHz, THF-d_8): δ 177.3 (C9 ou C10), 177.2 (C9 ou C10), 137.5 (C21 ou C22), 137.4 (C21 ou C22), 126.8, 126.7, 126.6, 126.5 (C23, C24, C25, C26), 52.0 (*C*H1), 44.5 (*C*H13 ou *C*H20), 44.4 (*C*H13 ou *C*H20), 42.2 (*C*H11 et *C*H12), 38.5 (*C*H3), 37.8 (*C*H14 ou *C*H19), 37.7 (*C*H14 ou *C*H19), 30.2 (*C*$H_2$4), 28.8 (*C*$H_2$8), 26.1 (*C*$H_2$5 ou *C*$H_2$6 ou *C*$H_2$7), 25.9 (*C*$H_2$5 ou *C*$H_2$6 ou *C*$H_2$7), 25.8 (*C*$H_2$5 ou *C*$H_2$6 ou *C*$H_2$7), 23.8 (*C*$H_2$15 ou *C*$H_2$18), 23.7 (*C*$H_2$15 ou *C*$H_2$18), 19.2 (*C*$H_2$16 et *C*$H_2$17), 14.3 (*C*$H_3$2).
SM (ESI, m/z): 391 [M].

9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(*N*-(1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol)-9,10-pyrollanthracèn-12,14-dione (3).



1.00 g de ligand **1** (3.6 mmol) et 1.21 g de (1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol (7.2 mmol) sont solubilisés dans 120 mL de toluène. La solution est portée à reflux (120 °C) pendant 12 h. La réaction est suivie par chromatographie sur couche mince (hexane / acétate d'éthyle 6/4). Le toluène est évaporé et le résidu obtenu dissous dans 20 mL de dichlorométhane est lavé avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (3 × 20 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit attendu, sous forme de poudre blanche cristalline, est purifié par recristallisation dans une solution d'acétate d'éthyle puis analysé par diffraction des rayons X.
Rendement : 87% (3.15 mmol, 1.34 g)

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27 (m, 13H, H_{arom}), 5.03 (d, 1H, ^{3}J = 9.0 Hz, Hi), 4.78 (d, ^{3}J = 2.8 Hz, 1H, Hd), 4.76 (d, ^{3}J = 3.0 Hz, 1H, Hd), 44.19 (q, ^{3}J = 6.0 Hz, 1H, Hg), 3.14 (m, 2H, Hh) 3.05 (m, 2H, He).

RMN ^{13}C (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ 179.9 (Cf), 176.4 (Cf), 141.1 (Cc), 141.0 (Cc), 139.0 (Cc), 138.9 (Cc), 129.1 (C_{arom}), 128.5 (C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 127.2 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.9 (C_{arom}), 126.8 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 125.2 (C_{arom}), 125.1 (C_{arom}), 124.3 (C_{arom}), 70.7 (*C*Hi), 59.8 (*C*H_2h), 59.6 (*C*Hg), 46.8 (*C*He), 46.1 (*C*He), 45.5 (*C*Hd), 45.4 (*C*Hd).

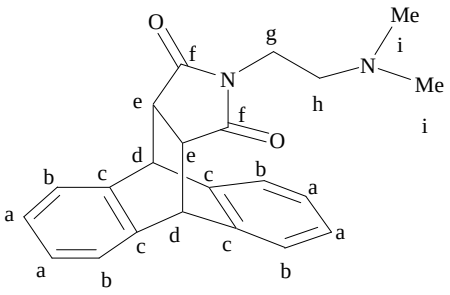
IR (KBr, ν cm^{-1}): 3447 (OH), 3026 (=C-H), 2961 (C-H), 1770 (C=O), 1702 (C=O), 1465 (C=C), 1458 (C=C).

SM (ESI, m/z): 448.4 [M+Na], 426.4 [M+H].

Analyse élémentaire: Calculé pour $C_{27}H_{23}NO_4$ (M = 425.48): C 76.22%, H 5.45%, N 3.29%. Expérimental: C 76.20%, H 5.24%, N 3.32%.

Point de fusion : 200 °C.

9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(*N*,*N*-diméthyléthylènediamine)-9,10-pyrollanthracèn-12, 14-dione (4).

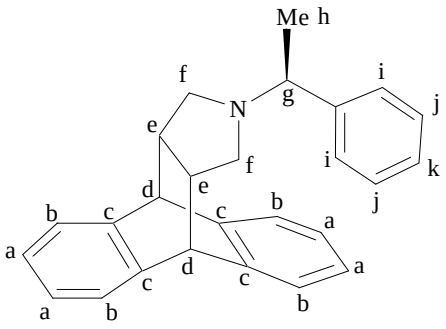


1.00 g de ligand **1** (3.6 mmol) et 400 µL de *N*,*N*-diméthyléthylènediamine (3.6 mmol) sont solubilisés dans 50 mL de toluène en présence d'un tamis moléculaire de porosité 4 Å. La solution est ensuite portée à reflux (120 °C) pendant 72 h. Après filtration du tamis moléculaire et évaporation du toluène, le solide jaune est solubilisé dans 20 mL de dichlorométhane puis lavé avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (3 ×

20 mL). La phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche.
Rendement : 77% (2.80 mmol, 0.97 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.31 (m, 2H, H_{arom}), 7.21 (m, 2H, H_{arom}), 7.08 (m, 4H, H_{arom}), 4.71 (s, 2H, Hd), 3.17 (s, 2H, He), 3.13 (t, ^{3}J = 6.0 Hz, 2H, Hg), 2.08 (s, 6H, Hi), 1.66 (t, ^{3}J = 6.0 Hz, 2H, Hh).
RMN ^{13}C (75.5 MHz, $CDCl_3$): δ 176.8 (Cf), 176.4 (Cf), 141.5 (Cc), 138.8 (Cc), 126.9 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 125.0 (C_{arom}), 124.2 (C_{arom}), 55.2 (CH_2g), 46.9 (*C*Hd ou *C*He ou CH_3i), 45.6 (*C*Hd ou *C*He ou CH_3i), 45.0 (CHd ou CHe ou CH_3i), 35.7 (CH_2h).
IR (KBr, ν cm^{-1}): 3072 - 3042 - 3026 - 3012 (=C-H), 2977 - 2951 - 2859 - 2815 (C-H), 1704 (C=O), 1479 (C=C), 1465 (C=C), 1148 (C-N).
SM (impact électronique, 70 eV): m/z = 346 [M^+].
Analyse élémentaire: Calculé pour $C_{22}H_{22}N_2O_2$ (M = 346.43): C 76.28%, H 6.40%, N 8.09%. Expérimental C 74.64%, H 6.00%, N 7.78%.
Point de fusion : 203 °C.

9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(N-(*S*)-méthylbenzylamine)-9,10-pyrollanthracène (6).

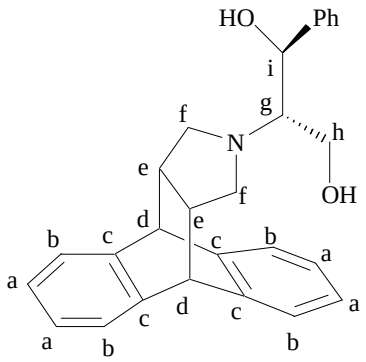


500 mg de ligand **2** (1.30 mmol) sont dissous dans 25 mL de tétrahydrofurane anhydre. Le milieu réactionnel est refroidi à 0 °C, dans un bain de glace. A cette solution sont ajoutés, en une seule fois, 750 mg d'hydrure d'aluminium lithium (20 mmol). Le mélange réactionnel est

porté à reflux (80 °C) pendant 48 h sous atmosphère inerte d'argon. La réaction est stoppée par addition de 20 mL de diéthylether à 0 °C. L'excès d'hydrure d'aluminium lithium est ensuite piégé par addition, goutte à goutte à 0 °C, d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium. Il se forme alors un précipité qui est filtré puis rincé plusieurs fois avec un mélange dichlorométhane / méthanol (9 / 1). La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit attendu est une huile marron orangé.
Rendement : > 99% (1.30 mmol, 0.46 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.05 (m, 13H, H_{arom}), 4.06 (d, ^{3}J = 3.0 Hz, 1H, Hd), 4.01 (d, ^{3}J = 3.0 Hz, 1H, Hd), 2.82 (m, 1H, Hg), 2.58 (m, 4H, He, Hf), 1.72 (m, 2H, Hf), 1.10 (d, ^{3}J = 6.0 Hz, 3H, Hh).
RMN ^{13}C (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 144.2 (Cc), 144.1 (Cc), 142.1 (Cc), 142.0 (Cc), 128.1 (C_{arom}), 127.1 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 125.6 (C_{arom}), 125.6 (C_{arom}), 125.5 (C_{arom}), 123.6 (C_{arom}), 123.5 (C_{arom}), 65.6 (*C*Hg), 56.1 (*C*H_2f), 56.0 (*C*H_2f), 47.8 (*C*Hd), 47.7 (*C*Hd), 44.2 (*C*He), 44.1 (*C*He), 22.8 (*C*H_3h).
IR (KBr, ν cm^{-1}): 3062 (=C-H), 2927 (C-H), 1654 (C=C), 1457 (C=C).
SM (DCI / NH_3, m/z): 352.2 [M+H].
Analyse élémentaire: Calculé pour $C_{26}H_{21}NO_2$ (M = 351.49): C 88.85 %, H 7.17 %, N 3.99 %. Expérimental C 88.49 %, H 7.05 %, N 3.38 %.
Point de fusion : 137 °C.

9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(*N*-(1*S*,2*S*)-(+)-2-amino-1-phényl-1,3-propanediol)-9,10-pyrollanthracène (7).



A une solution de tétrahydrofurane anhydre (10 mL), sont ajoutés 100 mg de ligand **3** (0.24 mmol). Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à 0 °C, dans un bain de glace. 178 mg d'hydrure d'aluminium lithium (4.80 mmol) sont alors ajoutés à cette solution, en une seule fois. Le mélange réactionnel est porté à reflux (80 °C) pendant 24 h sous atmosphère inerte d'argon. La réaction est stoppée par addition de 10 mL de diéthyléther à 0 °C. L'excès d'hydrure d'aluminium lithium est piégé par addition, goutte à goutte, à 0 °C d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium. Il se forme alors un précipité blanc au cours de l'addition. Celui-ci est filtré sur célite puis rincé plusieurs fois avec un mélange dichlorométhane / méthanol (9 / 1). La phase organique est lavée plusieurs fois à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit est récupéré sous forme d'une poudre blanche.

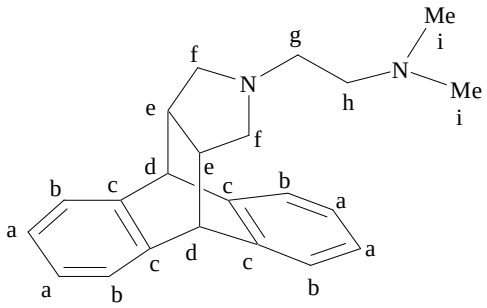
Rendement : > 99% (0.24 mmol, 0.09 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.23 (m, 13H, H_{arom}), 4.31 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 1H, Hi), 4.22 (s, 2H, Hd), 3.33 (m, 2H, Hh), 2.99 (t, ^{3}J = 6.0 Hz, 2H, Hf), 2.69 (m, 3H, Hf, Hg), 2.54 (m, 2H, He).

RMN ^{13}C (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ 143.8 (Cc), 143.7 (Cc), 141.8 (Cc), 141.7 (Cc), 128.5 (C_{arom}), 127.9 (C_{arom}), 126.7 (C_{arom}), 126.5 (C_{arom}), 126.1 (C_{arom}), 126.0 (C_{arom}), 125.8 (C_{arom}), 125.3 (C_{arom}), 124.9 (C_{arom}), 123.9 (C_{arom}), 123.6 (C_{arom}), 72.1 (*C*Hi), 67.0 (*C*Hg), 59.3 (CH_2h), 53.8 (CH_2f), 51.9 (CH_2f), 48.5 (*C*Hd), 43.5 (*C*He), 43.4 (*C*He).

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3409 (OH), 3064 - 3038 - 3018 (=C-H), 2935 - 2904 - 2890 - 2853 - 2788 (C-H), 1477 - 1464 - 1456 (C=C), 1093 (C-N), 1060-1020 (C-O).
SM (ESI, m/z): 398 [M+H].
Point de fusion : 124 °C.

9, 10, 11, 15-tétrahydro-(11S, 15S)-(N, N-diméthyléthylènediamine)-9, 10-pyrollanthracène (8).



200 mg de ligand **4** (0.58 mmol) sont dissous dans 25 mL de tétrahydrofurane anhydre. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à 0 °C, dans un bain de glace. 330 mg d'hydrure d'aluminium lithium (8.7 mmol) sont ajoutés à cette solution, en une seule fois. Le mélange réactionnel est porté à reflux (80 °C) pendant 24 h sous atmosphère inerte d'argon. La réaction est stoppée par addition de 20 mL de diéthylether à 0 °C. L'excès d'hydrure d'aluminium lithium est piégé par addition, goutte à goutte à 0 °C, d'une solution aqueuse saturée en sulfate de sodium. Il se forme alors un précipité blanc au cours de l'addition qui est filtré sur célite puis rincé plusieurs fois au dichlorométhane. La phase organique est lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium, séchée sur sulfate de sodium puis concentrée. Le produit est récupéré sous forme d'une poudre blanche.
Rendement : 91% (0.53 mmol, 0.17 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.17 (m, 4H, H_{arom}), 7.01 (m, 4H, H_{arom}), 4.05 (s, 2H, Hd), 2.93 (t, ^3J = 6.0 Hz, 2H, Hg), 2.62 (m, 2H, He), 2.23 (m, 4H, Hf), 2.10 (s, 6H, Hi), 1.40 (t, ^3J = 6.0 Hz, 2H, Hh).

RMN ^{13}C (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ 144.2 (Cc), 141.9 (Cc), 125.9 (C_{arom}), 125.7 (C_{arom}), 125.6 (C_{arom}), 123.7 (C_{arom}), 58.0 (CH_2f), 57.5 (CH_2g, CH_2h), 54.4 (CH_2f), 47.0 (CHd), 45.8 (CH_3i), 44.4 (CHe).

IR (KBr, ν cm^{-1}): 3065 - 3039 - 3017 (=C-H), 2935 - 2860 - 2840 - 2823 - 2800 - 2774 (C-H), 1466 - 1456 (C=C), 1140 (C-N).

SM (DCI/NH_3, m/z): 319.4 [M+H].

Analyse élémentaire : Calculé pour $C_{22}H_{26}N_2$ (M = 318.46): C 82.97%, H 8.23%, N 8.80%. Expérimental: C 81.12%, H 7.93%, N 7.06%.

Point de fusion : 145 °C.

2.4 Références

[1] D. L. Williams, A. R. Ronzio, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 489-195.

[2] R. A. Bawa, S. Jones, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2765.

[3] S. Jones, J. C. C. Atherton, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1117.

[4] R. Borah, A. J. Thakur, *Synth. Comm.* **2007**, *37*, 933.

[5] O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1795.

[6] D. Bogdal, M. Lukasiewicz, J. Pielichowski, *Green Chem.* **2004**, *6*, 110.

[7] J. A. Seetula, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2005**, *231*, 153.

[8] H. Firouzabadi, N. Iranpoor, K. Amani, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 195.

[9] W. B. Marques, H. S. dos Santos, O. D. L. Pessoa, R. Braz-Filho, T. L. G. Lemos, *Phytochemistry* **2000**, *55*, 793.

[10] L. C. Chang, D. Chávez, J. J. Gills, H. H. S. Fong, J. M. Pezzuto, A. D. Kinghorn, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7157.

[11] G. F. Koser, S. Telu, K. K. Laali, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 7011.

[12] S. Jones, I. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 4377.

[13] Z. Koloynska, A. Krupa, W. Wieniawski, *Acta Polon. Pharm.* **1979**, *36*, 265.

[14] A. Sanyal, J. K. Snyder, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2527.

[15] K. L. Burgess, N. J. Lajkiewicz, A. Sanyal, W. Yan, J. K. Snyder, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 31.

[16] J. C. C. Atherton, S. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 2166.

[17] H. Adams, R. A. Bawa, K. G. McMillan, S. Jones, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 1003.

[18] T. Takahashi, J. Sugita, T. Hirano, T. Koizumi, *Heterocycles* **1994**, *39*, 305.

[19] H. Adams, S. Jones, I. Ojea-Jimenez, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 2296.

[20] W. K. Anderson, A. S. Milowsky, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5423.

[21] A. Sanyal, Q. Yuan, J. K. Snyder, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2475.

[22] A. Sasaoka, Md. I. UddinA. Shimomoto, Y. Ichikawa, M. Shiro, H. Kotsuki, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, 17, 2963.

[23] Y. Okuyama, H. Nakano, M. Igarashi, C. Kabuto, H. Hongo, *Heterocycles* **2003**, *59*, 635.

[24] M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1055.

[25] S. Alibert, C. Santelli-Rouvier, B. Pradines, C. Houdoin, D. Parzy, J. Karolak-Wojciechowsk, J. Barbe, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 3195.

[26] S. Alibert, C. Santelli-Rouvier, M. Castaing, M. Berthelot, G. Spengler, J. Molnar, J. Barbe, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 253.

[27] B. Pradines, S. Alibert-Franco, C. Houdoin, J. Mosnier, C. Santelli-Rouvier, V. Papa, C. Rogier, T. Fusai, J. Barbe, D. Parzy, *Am. J. Trop. Med. Hyg*. **2002**, *66*, 661.

[28] A. Bisi, S. Gobbi, A. Rampa, F. Belluti, L. Piazzi, P. Valenti, N. Gyemant, J. Molnar, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 3049.

[29] M. A. Dam, A. Weitz, R. Helgeson, B. Ma, F. Wudl, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3941.

[30] H. Durmaz, A. Dag, O. Altintas, T. Erdogan, G. Hizal, U. Tunca, *Macomolecules* **2007**, *40*, 191.

[31] S. E. Mallakpour, A. Hajipour, A. Mahdavian, F. Rafiemanzelat, *Polym. Int.* **1999**, *48*, 109.

[32] G. Díaz de Delgado, B. Ramírez V, W. Velásquez, P. Rodríguez, *Acta Cryst.* **2002**, *E58*, o501.

[33] E. Rajanarendar, M. Srinivas, D. Karunakar, K. Ramu, *Heterocycl. Commun.* **2005**, *11*, 441.

[34] K. Tokioka, S. Masuda, T. Fujii, Y. Hata, Y. Yamamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 101.

[35] S. Werner, D. P. Curran, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3293.

[36] K. Kishikawa, K. Yoshizaki, S. Kohmoto, M. Yamamoto, K. Yamaguchi, K. Yamada, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1997**, 1233.

[37]G. Grossmann, M. J. Potrzebowski, S. Olejniczak, N. E. Ziolkowska, G. D. Bujacz, W. P. Ciesielski, V. Nazarov, V. Golovko, *New J. Chem*. **2003**, *27*, 1095

[38] D. B. Mitzi, A. Afzali, *Cryst. Growth Des.* **2007**, *4*, 691.

[39] M. J. Johansson, L. Schwartz, M. Amedjkouh, N. Kann, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 3531.

[40] M. Kolobielski, *J. Org. Chem.* **1963**, 1883.

[41] S. C. Korre, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 101.

[42] R. A. Grey, G. P. Pez, A. Wallo, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5949.

[43] A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Mol. Catal. A : Chem.* **2001**, *174*, 69.

[44] K. H. Park, K. Jang, H. J. Kim, S. U. Son, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1152.

[45] T. A. Lyle, C. A. Magill, S. F. Britcher, G. H. Benny, W. J. Thompson, J. S. Murphy, Antony R. Knight, J. A. Kemp, G. R. Marshall, D. N. Middlemiss, E. H. F. Wong, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 1047.

[46] M. Levitt, M. F. Perutz, *J. Mol. Biol.* **1988**, *201*, 751.

Chapitre 3

Nanoparticules de palladium comportant des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène. Applications en catalyse.

3.1 Introduction

Dans ce troisième chapitre, nous allons aborder la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de palladium stabilisées par les ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène (décrits dans le chapitre précédent) et leurs applications catalytiques dans la réaction de couplage C-C de Suzuki.

A présent plusieurs méthodes de synthèse sont connues pour obtenir des nanomatériaux bien définis en solution par l'approche dite « bottom-up ».[1] La préparation des particules par cette voie chimique permet un meilleur contrôle de la taille, de la composition et de la forme des clusters métalliques.[2] Aussi, les particules présentent l'avantage, par rapport aux catalyseurs hétérogènes classiques, d'avoir une grande surface spécifique et donc un pourcentage d'atomes élevé à la surface disponibles pour la transformation de substrats.[3] Cependant, les particules métalliques de métaux de transition sont uniquement stables cinétiquement et ont tendance à s'agglomérer vers le métal massif thermodynamiquement plus stable.[4] Par conséquent, la présence d'agents stabilisants est alors requise pour former une barrière stérique et/ou électrostatique entre les particules et éviter leur agrégation.[5]

L'un des modes de stabilisation des nanoclusters largement décrit dans la littérature est la stabilisation stérique par des polymères ou par des ligands organiques. Les principaux composés organiques sont des ligands hétéro-donneurs de type amine,[6] phosphine,[7] ou thiol [8] capables d'interagir par coordination de type σ avec la surface métallique ou possédant des groupements aromatiques se coordonnant avec le métal par une interaction π.[9]

Les ligands thiols, en raison de l'affinité du soufre pour les surfaces métalliques, ont souvent été utilisés pour la synthèse de nanoparticules, particulièrement des colloïdes d'Au pour des applications dans les réactions de substitution nucléophile ou de couplage amide/ester.[10,11] Dans ce domaine, Brust et al. ont mis au point une méthode de synthèse originale de nanoparticules d'Au par réduction au borohydrure de sodium de dérivés de sels de tétrachloroaurate en milieu biphasique eau/toluène en présence de dodécanethiol comme agent stabilisant.[12] Ces clusters, analysés par spectroscopies IR et XPS, présentent une taille

comprise entre 1 et 3 nm. Récemment, Ananikov et al. proposent une nouvelle approche de préparation de nanoparticules de Pd de taille et de forme contrôlées à partir du $Pd(OAc)_2$ solubilisé dans différents alcynes (*N,N*-diméthylaminoprop-1-yne ou 3-phénylprop-1-yne) en présence de cyclohexylthiol ou de benzylthiol. Ces nanoparticules organisées en réseau tridimensionnel et formées *in situ* catalysent l'addition régiosélective de cyclohexylthiol sur l'alcyne avec une bonne activité et sélectivité.[13]

Cependant les ligands thiols ou thiolates se lient fortement aux métaux de transition, en particulier avec les métaux de la droite du tableau périodique, et peuvent ainsi bloquer les sites actifs de la surface qui ne sont plus accessibles en catalyse.[4] Pour cela, la stabilisation des nanoclusters par des ligands *N*-hétéro-donneur est parfois privilégiée.

Le groupe de Chaudret a décrit la synthèse de nanoparticules de nombreux métaux de transition, en particulier de Pd,[14] Ni,[15] Pt[16] et Ru,[17,18] stabilisées soit par une amine, l'hexadécylamine, soit par des aminoalcools commerciaux ou des solvants alcooliques tels que le méthanol, le propanol, l'isopropanol soit par des ligands à fonction oxazoline. Dans le cas des particules stabilisées par l'hexadécylamine,[14,15] des expériences d'échange de ligands suivies par spectroscopie RMN ^1H ont montré sa coordination avec les atomes de la surface. En effet, les signaux des protons en α, β, et γ de la fonction amine disparaissent. Aussi, une forte interaction des polyphosphines avec la surface métallique, par rapport à l'hexadécylamine, a été démontrée par RMN. Aucun signal n'est présent sur le spectre ^{31}P même après l'ajout d'un excès de ligand libre signifiant qu'il n'y a pas d'échange de ligands à la surface des nanoparticules.[14] Lorsque les clusters sont synthétisés en présence d'un aminoalcool commercial, de solvants alcooliques ou d'oxazolines,[16,17,18] des super structures sont obtenues. Cet assemblage supramoléculaire des nanoclusters sous forme de disques, de sphères, de nanofils ou de dendrites est expliqué par la forte coordination des ligands en surface et par la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes entre les particules (Figure 3.1).[16]

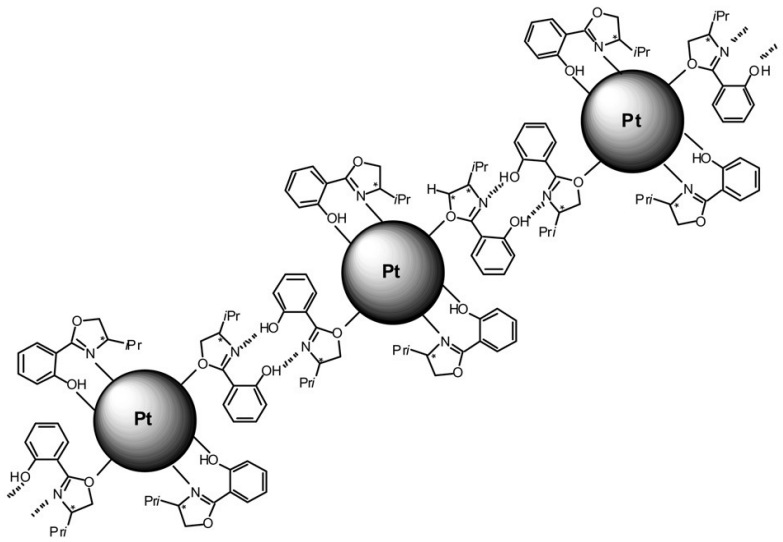


Figure 3.1 Illustration des interactions possibles à la surface et entre les particules.

Récemment, un nouveau mode de stabilisation des nanoparticules de Ru a été mis en évidence au sein de notre équipe.[9] La synthèse des nanoparticules suivie par RMN ^{1}H et stabilisées par le 4-(3-phénylpropyl)pyridine, indique une forte coordination de type π entre les groupes aromatiques et la surface métallique. En effet, un élargissement des signaux correspondant aux protons en ortho du groupe pyridine puis des protons du groupe phényle montrent l'interaction du ligand à la surface des nanoparticules de Ru (Schéma 3.1).

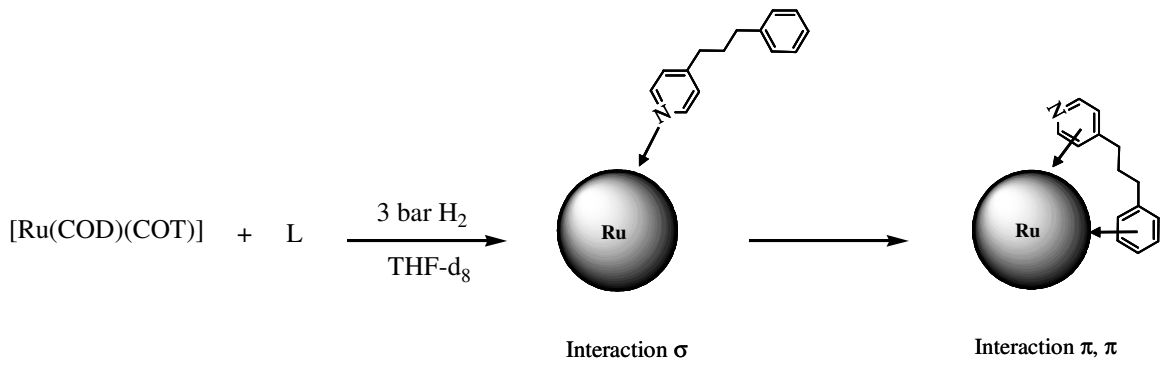


Schéma 3.1 Interaction de type π des groupes aromatiques à la surface métallique.

Ce mode de coordination avait déjà été proposé pour la cinchonidine à la surface des colloïdes de Pt stabilisées par du PVP (PVP = poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) catalysant l'hydrogénation de l'éthylpyruvate mais sans évidences expérimentales.[19] La cinchonidine, utilisée comme un agent modifiant de la surface des nanoparticules, est ajoutée au milieu réactionnel et induit une énantiosélectivité et une accélération de la réaction d'hydrogénation. Ces résultats sont expliqués par la coordination du ligand à la surface par une interaction π du cycle quinoline. Récemment, des études similaires ont été réalisées par le groupe de Richards où le DIOP (*S*,*S* et *R*,*R)*(4,5-bis(diphénylphosphinométhyl)-2,2-diméthyl-1,3-dioxolane) est utilisé comme agent modifiant de surface.[20] Des analyses par spectroscopie infrarouge en mode de diffusion (DRIFTS) montrent une coordination de type π des groupes phényles avec la surface métallique. Ces ligands, au même titre que la cinchonidine, induisent une énantiosélectivité et une augmentation de la vitesse d'hydrogénation de l'éthylpyruvate.

Les cyclodextrines perthiolées sont un autre exemple d'agent stabilisant original pour la formation de PdNPs. Ces dernières catalysent l'hydrogénation d'alcènes en milieu aqueux ainsi que la réaction de couplage C-C de Suzuki.[21,22]

Dans le but de créer une induction asymétrique lors de réactions catalytiques énantiosélectives, les nanoparticules sont stabilisées par des ligands chiraux.[23]

Par exemple, le (*R*)-2,2'-bis-(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl ou (*R*)-BINAP, représentant l'une des classes de ligands biaryles chiraux la plus employée en catalyse asymétrique,[24,25] a fait l'objet d'étude comme agent stabilisant de nanoparticules d'Au et de Pd par le groupe de Fujihara.[26] Les particules de Pd (diamètre moyen: 2.0 ± 0.5 nm) catalysent la réaction d'hydrosilylation asymétrique du styrène en présence de trichlorosilane sous des conditions douces et donnent un excès énantiomérique de 95% en (*R*)-1-phényléthanol alors que le complexe de Pd comportant le même ligand est inactif (Schéma 3.2).

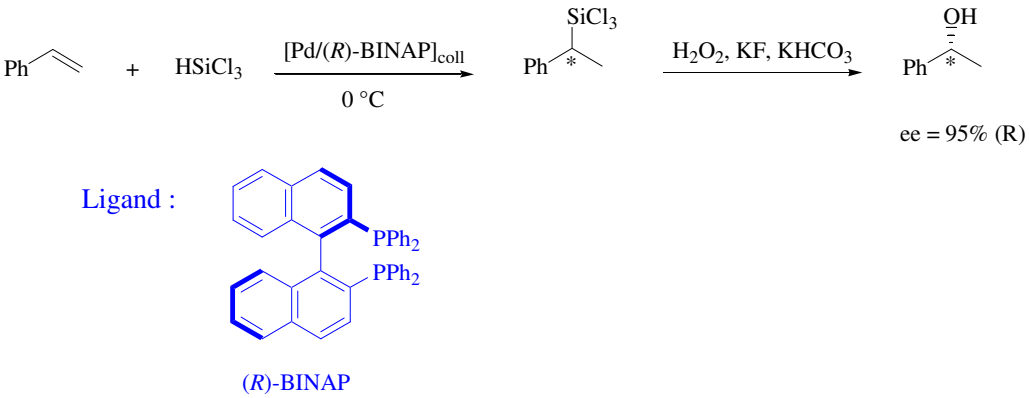


Schéma 3.2 Hydrosilylation du styrène catalysée par des nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand (R)-BINAP.

L'alkylation allylique énantiosélective entre le *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène et le diméthylmalonate catalysée par des nanoparticules de Pd stabilisées par des diphosphites chiraux possédant un squelette xylose a été reportée par notre équipe.[27,28] Le meilleur système catalytique donne un excès énantiomérique vers le produit alkylé de configuration (*S*) de 97% (Schéma 3.3). De plus, le système colloïdal réagit à des vitesses différentes sur les deux énantiomères du substrat entraînant une résolution cinétique de l'acétate de départ.

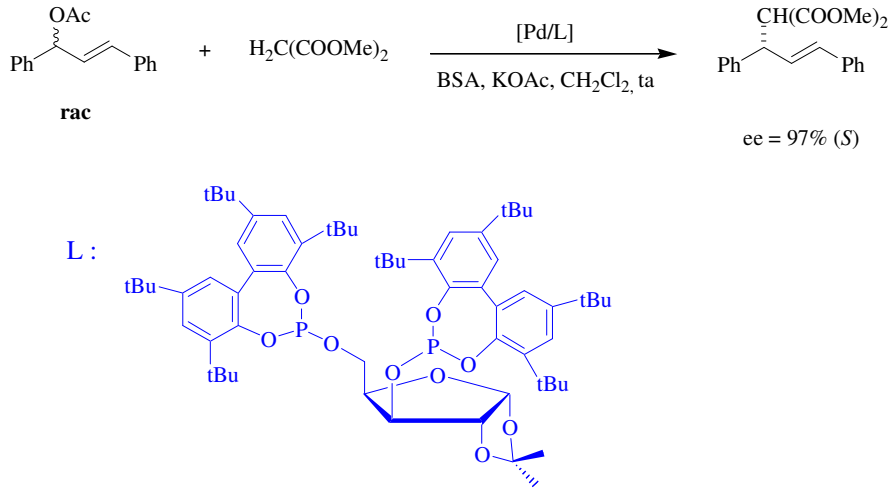


Schéma 3.3 Alkylation allylique du rac-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène catalysée par des nanoparticules de palladium stabilisées par le ligand chiral diphosphite xylofuranide.

Les nanoclusters de Pd sont des catalyseurs efficaces très souvent utilisés en réactions d'hydrogénation de diènes ou d'arènes et de couplage C-C de Suzuki et de Heck.[29] Ces catalyseurs présentent l'avantage d'avoir une réactivité de surface et aussi de pouvoir générer des espèces moléculaires actives.[30] La libération de ces espèces homogènes de la surface peut induire le phénomène de « Ostwald ripening » où les molécules tendent à diffuser en solution et à donner de plus larges particules.[31] De ce fait, les particules continuent à croitre entrainant une diminution de l'activité catalytique. A présent, l'identification de la nature des espèces actives devient cruciale afin de comprendre la réactivité obtenue lorsque les nanoparticules sont utilisées comme catalyseurs.[32]

Pour cela, nous avons envisagé de synthétiser de nouveaux catalyseurs de palladium, à savoir des nanoparticules stabilisées par la famille de ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène présentée dans le chapitre 2, par l'approche organométallique décrite par le groupe de Bruno Chaudret.[33] Les meilleurs systèmes colloïdaux, obtenus de manière reproductible, avec des tailles comprises entre 1 et 10 nm et une composition de surface bien définie, seront alors testés dans la réaction de couplage C-C de Suzuki. Aussi, dans l'objectif de mieux comprendre le mode de coordination des ligands à la surface des particules, une étude de leur formation par spectroscopie RMN ^{1}H sera présentée.

3.2 Résultats et discussion

3.2.1 Méthode générale de synthèse des nanoparticules

La méthode de synthèse choisie pour la formation des nanoparticules est basée sur la méthodologie développée par le groupe de Bruno Chaudret dans laquelle l'utilisation de précurseurs organométalliques conduit à la formation de particules métalliques de taille et de forme bien contrôlées.[33] Aussi, ces nano-objets possèdent une chimie de surface bien définie par les ligands organiques ou les polymères employés comme agents stabilisants. Ces derniers

contrôlent l'étape de croissance et permettent de justifier l'auto-organisation des particules en solution.[34]

Cette stratégie de préparation consiste en la décomposition d'un précurseur organométallique sous des conditions douces de température et de pression, en utilisant le dihydrogène comme agent réducteur et en présence d'agents stabilisants (Schéma 3.4).

$$x\ [M]_{précurseur} \quad + \quad y\ L \xrightarrow[THF,\ 18\ h,\ ta]{H_2\ (3\ bar)} [M_xL_y]_{coll}$$

Schéma 3.4 Synthèse de nanoparticules à partir de précurseurs organométalliques.

D'un point de vue mécanistique, cette approche organométallique de formation de nanoparticules métalliques est une voie chimique dite « bottom up ». La première étape consiste en la nucléation de molécules ou d'atomes métalliques, provenant de la décomposition des précurseurs organométalliques, en clusters. La deuxième étape de coalescence ou de croissance des clusters en nanoparticules est chimiquement contrôlée par la présence d'agents stabilisants (voir Figure 1.1 du chapitre 1).

Cette synthèse permet de contrôler la taille ($\phi < 10$ nm), la forme et la composition de surface des nanoparticules. Les ligands présents au sein de ces précurseurs organométalliques sont réduits et déplacés par les ligands choisis comme agents stabilisants. Le précurseur idéal est un complexe oléfinique de valence zéro donnant des alcanes, comme produits de réduction, incapables de se lier avec les atomes de la surface métallique et facilement éliminables en fin de réaction. Des complexes de ce type sont largement utilisés, par exemple le $[Ni(COD)_2]$[35] et le $[Ru(COD)(COT)]$[17,18,**Erreur ! Signet non défini.**,36] qui se décomposent sous des conditions douces. D'autres précurseurs présentent des groupements allyliques comme le $[Rh(\eta^3\text{-allyl})_3]$[37] et se décomposent facilement sous conditions douces de température et de pression. D'autres complexes sont aussi employés comme par exemple le $[Pd_2(dba)_3]$,[14] le $[Pt_2(dba)_3]$[38] ou encore le $[PdCl_2(COD)]$.[14]

Dans notre étude, deux types de précurseurs organométalliques à base de Pd(II) et de Pd(0) sont utilisés dans la synthèse de nanoparticules stabilisées par les ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène décrits au chapitre 2. Ces complexes sont le $[PdCl_2(COD)]$ (a), $[Pd(allyl)Cl]_2$ (b), $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ (c) et [Pd(nbd)(am)] (d) (dba = dibenzylidèneacétone, nbd = norbornadiène et am = anhydride maléïque).

3.2.2 Synthèse de nanoparticules à partir de précurseurs de Pd(II)

Dans un premier temps, les deux précurseurs de Pd(II) sont utilisés dans la synthèse des nanoparticules, notées PdNPs, stabilisées par les ligands chiraux **2** et **3** à fonction dicarboxyimide et les ligands **6** et **7** à fonction amine.

La décomposition du précurseur $[PdCl_2(COD)]$ par l'approche organométallique décrite précédemment est présentée dans le schéma 3.5.

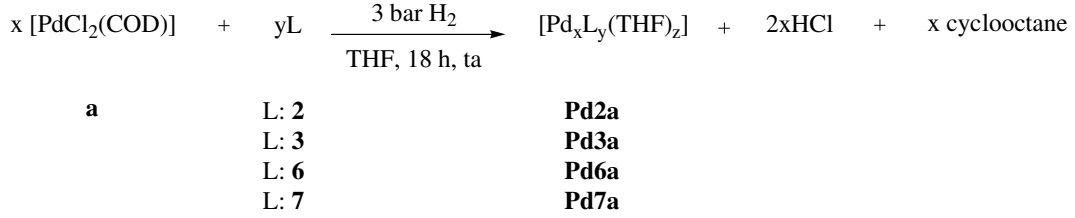


*Schéma 3.5 Synthèse de PdNPs à partir du $[PdCl_2(COD)]$ en présence des ligands **2**-**3**, **6**-**7**.*

Cette synthèse est réalisée dans une bouteille Fischer-Porter avec 0.2 équivalents de ligand par rapport au précurseur métallique, sous une pression de 3 bar d'hydrogène. La solution initialement jaune devient noire en quelques minutes. Après agitation pendant 18 h à

température ambiante, les nanoparticules sont isolées puis analysées par MET (Microscopie Electronique en Transmission) et spectroscopie IR.

Les ligands **2** et **3** sont utilisés comme agent stabilisant des nanoparticules. Ces composés comportent des groupements carbonyles, aromatiques et, hydroxyles dans le cas du ligand **3**, capables d'interagir avec la surface métallique. Les micrographes de MET montrent la formation de grosses particules agglomérées (Figure 3.2).

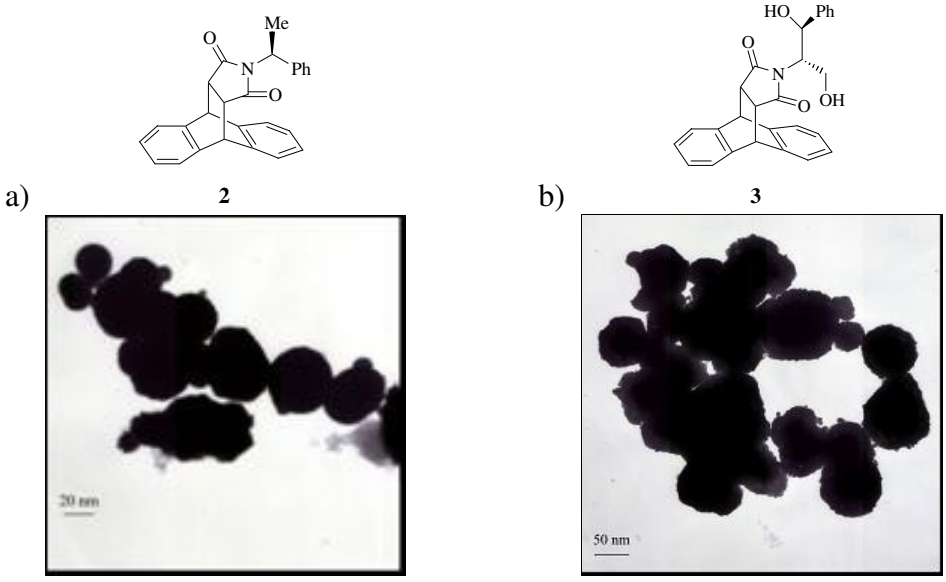


*Figure 3.2 Micrographes de MET de **Pd2a** (a) et **Pd3a** (b).*

Le diamètre des nanoparticules **Pd2a** varie entre 20 et 80 nm (Figure 3.2 (a)) et celui des **Pd3a** varie entre 5 et 100 nm (Figure 3.2 (b)). Cependant, l'analyse IR met en évidence la présence et la faible concentration du ligand **2** au sein de l'échantillon **Pd2a**. En effet, les bandes d'élongation caractéristiques du stabilisant sont présentes (2959 cm^{-1} (C-H), 1702 cm^{-1} (C=O) et 1465 cm^{-1} (C=C)) et sont très faibles en intensité. Aussi, aucun déplacement des longueurs d'onde de vibrations des liaisons par rapport au ligand libre n'est visible indiquant la faible coordination du ligand **2** à la surface métallique. De la même manière, la caractérisation infrarouge des particules **Pd3a** prouve la faible interaction du ligand **3** à la

surface. Seule la bande de vibration de la liaison O-H est décalée de 16 cm^{-1} vers les hautes longueurs d'ondes, 3431 cm^{-1} dans le cas des PdNPs et 3447 cm^{-1} dans le cas du ligand. Ceci peut être une indication de la coordination du ligand à la surface des particules par le groupement hydroxyle. Ce mode d'interaction a déja été proposé par le groupe de Bruno Chaudret lors de la synthèse de nanoparticules de ruthénium stabilisées par des solvants faiblement coordinant, comme le méthanol ou le propanol.[18, 39]

L'obtention de particules agglomérées à partir du précurseur [$PdCl_2$(COD)] et en présence des deux ligands à fonction dicarboxyimide **2** et **3** indique que la croissance n'est pas contrôlée chimiquement par ces agents stabilisants.

Par la suite, l'influence de la fonction amine hétérocyclique des ligands **6** et **7**, correspondant à la réduction des groupes carbonyles des ligands **2** et **3**, est étudiée sur la stabilisation des nanoparticules.

Les clusters de palladium **Pd6a** et **Pd7a** sont préparés, selon la procédure générale décrite précédemment, par décomposition du [$PdCl_2$(COD)] en présence des stabilisants **6** et **7** respectivement. La morphologie et la taille des nanoparticules sont déterminées par MET (Figure 3.3). Dans le cas de **Pd6a**, les particules apparaissent sphériques avec un diamètre compris entre 15 et 50 nm. Comme précédemment, le spectre infrarouge présente les bandes de vibration caractéristiques du ligand **6**. L'absence de déplacement des bandes d'élongation par rapport au ligand libre indique la faible interaction du ligand avec le métal.

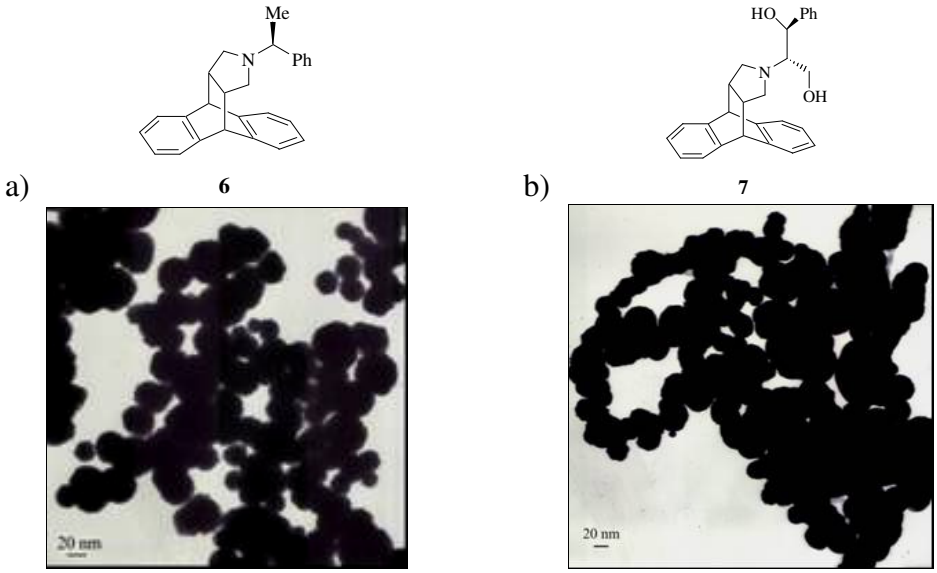


*Figure 3.3 Micrographes de MET de **Pd6a** (a) et **Pd7a** (b).*

Dans le cas des particules **Pd7a**, stabilisées par le ligand **7** possédant des groupements hydroxyles susceptibles d'interagir avec la surface métallique, la caractérisation par MET montre des nanoparticules agglomérées, de taille irrégulière et de forme allongée.

La spectroscopie infrarouge confirme la présence du ligand dans l'échantillon et seule la bande d'élongation de la liaison O-H est déplacée de 103 cm^{-1} vers les hautes longueurs d'ondes, 3306 cm^{-1} pour les particules et 3409 cm^{-1} pour le ligand **7**. Cette variation de vibration peut s'expliquer soit par la coordination des groupements hydroxyles du ligand à la surface soit par la formation d'un réseau de liaisons hydrogènes entre les particules **Pd7a**.[16] Cependant, l'effet stabilisant de ce composé organique n'est pas suffisant pour obtenir des nanoparticules taille homogène et bien dispersées.

Le dimère $[Pd(allyl)Cl]_2$ (**b**) est ensuite testé comme précurseur dans la formation de nanoparticules suivant la réaction représentée dans le schéma 3.6.

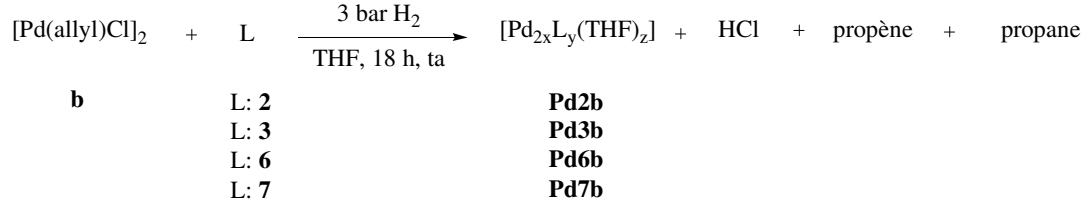


*Schéma 3.6 Synthèse de PdNPs à partir du [Pd(allyl)Cl]$_2$ en présence des ligands **2**-**3**, **6**-**7**.*

La décomposition du [Pd(allyl)Cl]$_2$ est réalisée d'après la méthode précédemment décrite pour le précurseur [PdCl$_2$(COD)]. Les particules sont isolées et analysées par MET et spectroscopie IR.

La caractérisation des quatre échantillons **Pd2b, Pd3b, Pd6b** et **Pd7b** par spectroscopie IR à l'état solide confirme la présence respective des ligands **2**, **3**, **6** et **7** dans les matériaux formés. En effet, les bandes d'élongation de la liaison C-H à 2930 cm^{-1}, de la double liaison C=C à 1460 cm^{-1}, de la liaison C=O à 1700 cm^{-1} dans le cas des ligands **2** et **3**, et de la liaison O-H entre 3400 et 3300 cm^{-1} dans le cas des ligands **3** et **6** sont présentes sur les différents spectres. Les très faibles déplacements des bandes de vibrations des liaisons dans les échantillons **Pd2b**, **Pd3b** et **Pd6b** par rapport à celles des agents stabilisants libres sont en accord avec une faible interaction des ligands à la surface métallique. Cependant, un déplacement de la bande de vibration de la liaison O-H est visible sur le spectre des nanoparticules **Pd7b** par rapport à celui du ligand **7** présentant les deux groupements hydroxyles. Comme dans le cas précédent où les nanoparticules sont stabilisées par ce même ligand à partir du [PdCl$_2$(COD)] (**Pd7a**), nous pouvons penser que cet agent stabilisant se coordonne à la surface par les groupements hydroxyles ou qu'il se forme un réseau de liaisons hydrogène entre les particules.[16]

La morphologie, la taille et la forme de ces matériaux sont obtenues par MET (Figure 3.4). Quel que soit l'agent stabilisant utilisé pour la synthèse des particules de palladium, celles-ci sont de forme sphérique et hétérogènes en taille. Leurs diamètres varient entre 10 et 200 nm.

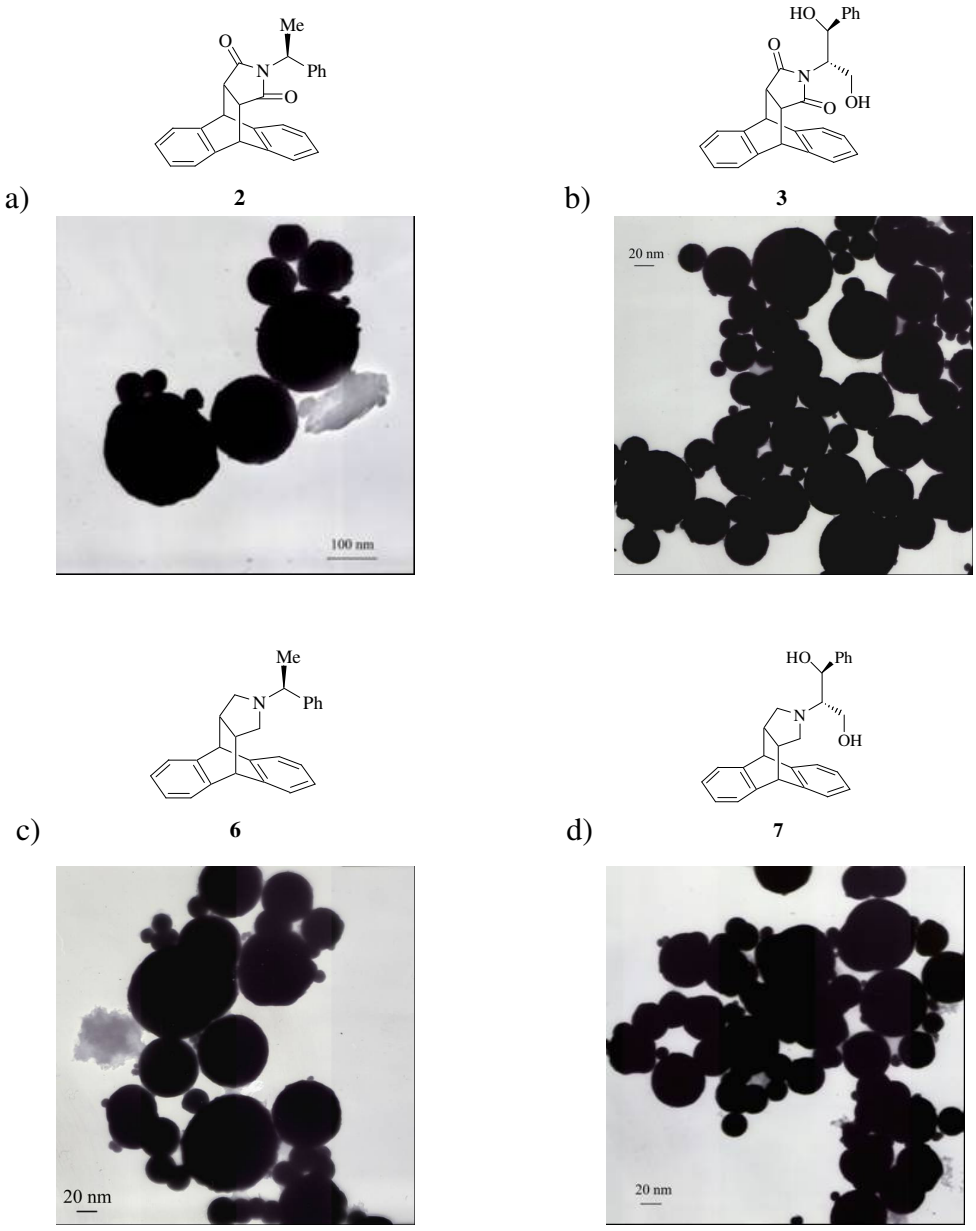


Figure 3.4 Micrographes de MET de ***Pd2b*** *(a),* ***Pd3b*** *(b),* ***Pd6b*** *(c)* ***et Pd7b*** *(d)*

En conclusion, les nanoparticules de palladium synthétisées par décomposition des précurseurs de Pd (II) sont hétérogènes en taille, en forme et sont agglomérées. De plus, l'augmentation du caractère donneur de l'atome d'azote hétérocyclique, dans les ligands **6** et **7** par rapport aux ligands à fonction dicarboxyimide **2** et **3**, n'a pas d'influence sur la stabilisation de ces clusters. La faible interaction des ligands à la surface métallique et leurs

effets stabilisants ne sont pas suffisants pour obtenir des nanoparticules mono-disperses et de petite taille ($1 < \phi < 10$ nm) pour des applications en catalyse. Aussi, nous pouvons penser que l'étape de croissance des nanoparticules n'est pas contrôlée par les précurseurs organométalliques de Pd(II) qui doivent dans un premier temps être réduits en atomes ou clusters de Pd(0).

3.2.3 Synthèse de nanoparticules à partir de précurseurs de Pd(0)

Dans l'objectif de synthétiser des nanoparticules de palladium de façon reproductible et homogènes en taille et en forme, nous avons choisis d'utiliser deux précurseurs de Pd(0), le $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ (**c**) et le [Pd(nbd)(am)] (**d**).

Dans un premier temps, la synthèse est réalisée par décomposition du précurseur $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ en absence d'agent stabilisant ou en présence des ligands à fonction dicarboxyimide **2**, **3** et **4** et des ligands à fonction amine hétérocyclique **6**, **7** et **8** (Schéma 3.7).

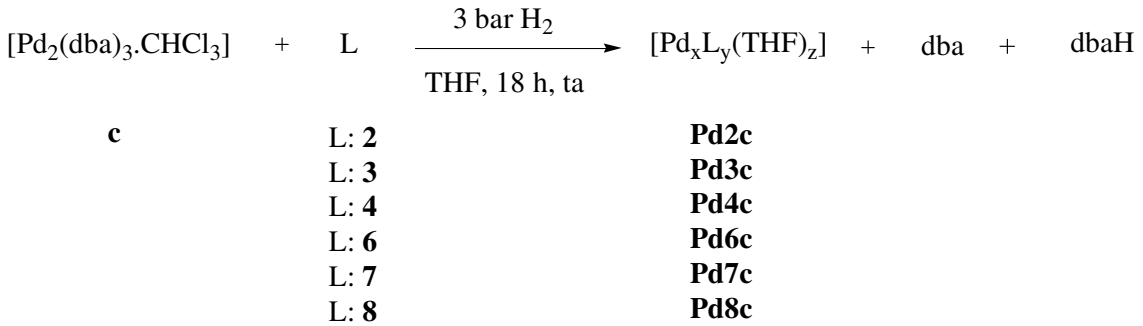


Schéma 3.7 Synthèse de PdNPs à partir du $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ en présence des ligands **2**-**4** et **6**-**8**.

La solution de précurseur organométallique en absence ou en présence de ligand est initialement rouge puis devient noire après pressurisation sous 3 bar d'hydrogène. Les nanoparticules sont isolées par précipitation au pentane au bout de 18 h d'agitation à température ambiante. Une analyse par RMN ^{1}H des solutions de lavages au pentane a révélé la présence de dibenzylidèneacétone (dba) et de sous-produits de réduction partielle de ce composé notés dbaH. Les PdNPs ainsi synthétisées sont analysées par MET, IR, DRX en poudre et analyse élémentaire.

L'analyse par MET des nanoparticules préparées par décomposition du $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ en absence de ligand (**Pdc**) montre des agglomérats de 50 nm de diamètre moyen (Figure 3.5).

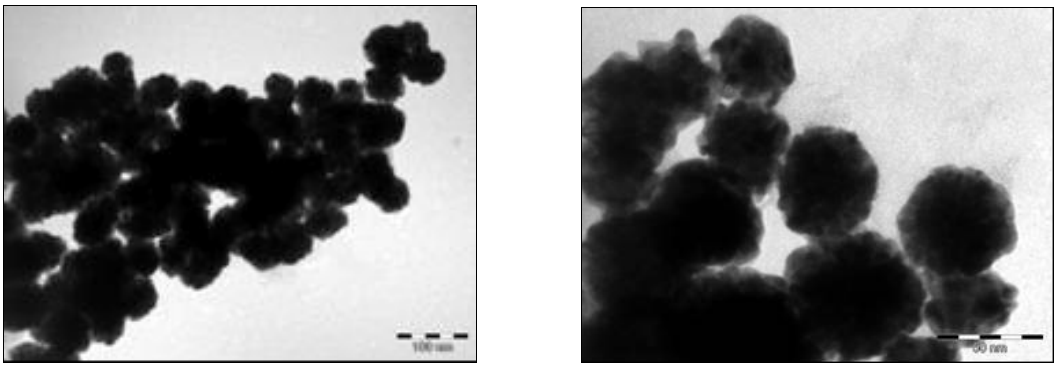


*Figure 3.5 Micrographes de MET de **Pdc** en absence de ligand.*

Dans le cas des nanoparticules stabilisées par le ligand dicarboxyimide **2**, les micrographes de MET montrent la formation de clusters sphériques de petite taille avec un diamètre moyen de 3.5 ± 1.8 nm (Figure 3.6). Cependant, l'histogramme de taille indique la présence de deux populations de particules de diamètres voisins de 3.3 et 4.2 nm. De plus, les bandes d'élongation des liaisons caractéristiques du ligand **2** sont visibles sur le spectre infrarouge de **Pd2c** confirmant ainsi la présence de l'agent stabilisant à la surface des nanoparticules.

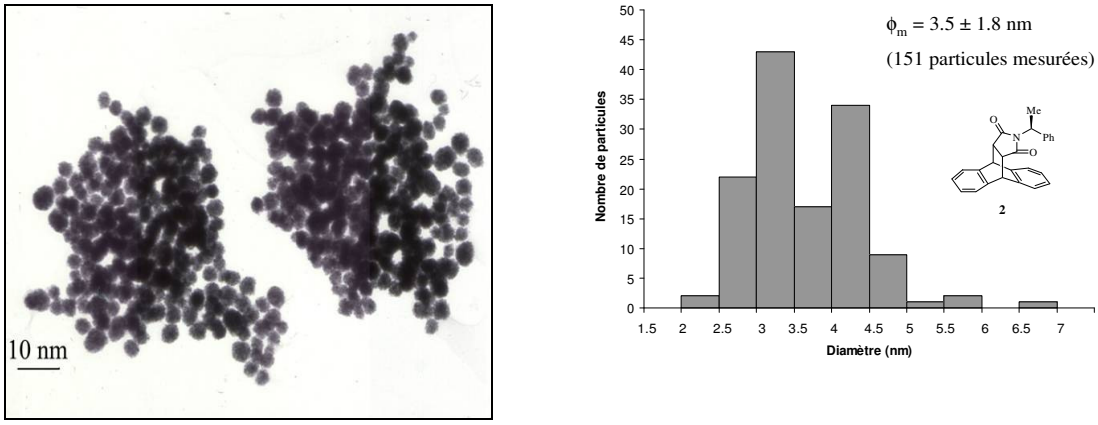


*Figure 3.6 Micrographe de MET de **Pd2c** et histogramme de taille.*

Lorsque le ligand **3** à fonction dicarboxyimide, comportant des groupements hydroxyles, est utilisé comme stabilisant, les nanoparticules **Pd3c** obtenues sont bien dispersées, homogènes en taille et en forme. Les micrographes de MET permettent de déterminer le diamètre moyen de ces particules égal à 1.9 ± 0.5 nm (Figure 3.7). Comme dans le cas précédent, la présence du ligand **3** à la surface métallique et sa faible coordination sont démontrées par spectroscopie infrarouge. De plus, l'analyse élémentaire obtenue correspond à un rapport molaire Pd/**3** de 1/0.14 cohérent avec les quantités de précurseur et de ligand utilisées pour leur synthèse.

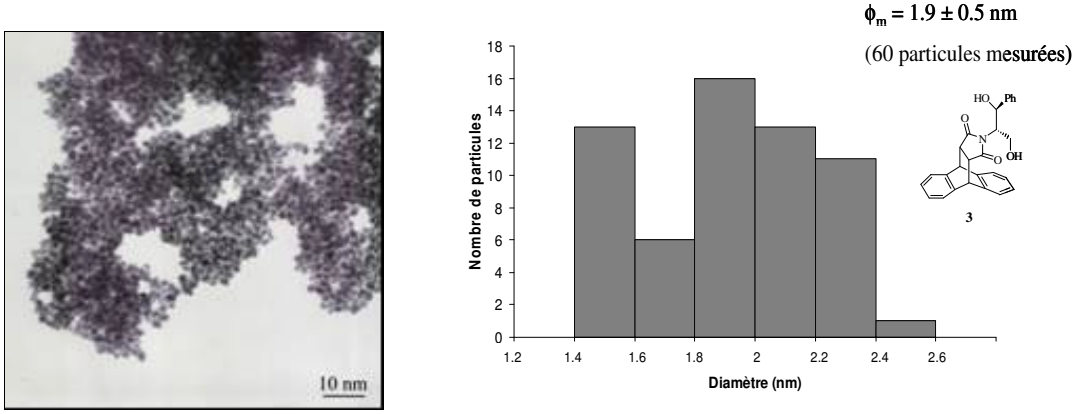
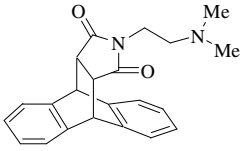


*Figure 3.7 Micrographe de MET de **Pd3c** et histogramme de taille.*

La fonction amine tertiaire du ligand **4** devrait favoriser l'interaction de ce composé organique avec la surface métallique. La caractérisation par MET de l'échantillon **Pd4c** indique des superstructures d'aspect « éponge » contenant de petites particules agglomérées (Figure 3.8).



4

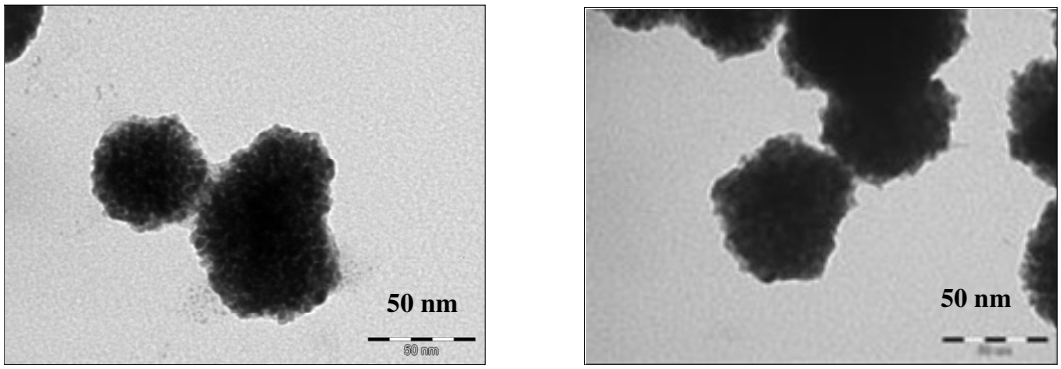


*Figure 3.8 Micrographes de MET de **Pd4c***

Aussi, le spectre infrarouge des particules **Pd4c** présente les bandes de vibrations caractéristiques du ligand **4** qui ne sont pas déplacées par rapport au ligand libre. L'agent stabilisant interagit faiblement à la surface et cette coordination n'est pas suffisante pour obtenir des particules de petite taille utilisables en catalyse. L'analyse élémentaire de cet échantillon permet de déterminer le rapport molaire Pd/**4** égal à 1/0.13. Ce résultat est cohérent avec les quantités de précurseur [$Pd_2(dba)_3.CHCl_3$] et de ligand utilisées pour leur synthèse.

Afin d'étudier l'influence du caractère donneur de l'azote hétérocyclique sur la stabilisation des particules, nous avons utilisé les ligands **6, 7** et **8** à fonction amine provenant des imides **2**, **3** et **4** respectivement. La décomposition du [$Pd_2(dba)_3.CHCl_3$] sous 3 bar d'hydrogène en présence de 0.2 équivalents de ligands **6**, **7** et **8** permet de synthétiser les

nanoparticules **Pd6c**, **Pd7c** et **Pd8c** (voir Schéma 3.8). Comme précédemment, ces nanoclusters sont analysés par MET, IR, DRX en poudre et analyse élémentaire.

Les observations par microscopie électronique en transmission montrent dans les trois cas, **Pd6c**, **Pd7c** et **Pd8c**, des nanoparticules mono-disperses, homogènes en taille et en forme (Figures 3.9, 3.10 et 3.11). Leurs diamètres moyens sont déterminés à partir des histogrammes de distribution de taille. Ces derniers sont estimés à 3.6 ± 1.2 nm, 2.4 ± 0.9 nm et 2.0 ± 0.8 nm pour les particules **Pd6c**, **Pd7c** et **Pd8c** respectivement.

L'analyse par spectroscopie IR des nanoclusters stabilisés par ces ligands à fonction amine hétérocyclique confirme pour les trois échantillons la faible interaction des composés organiques à leur surface. En effet, les longueurs d'onde des bandes de vibrations des liaisons restent inchangées par rapport aux ligands libres.

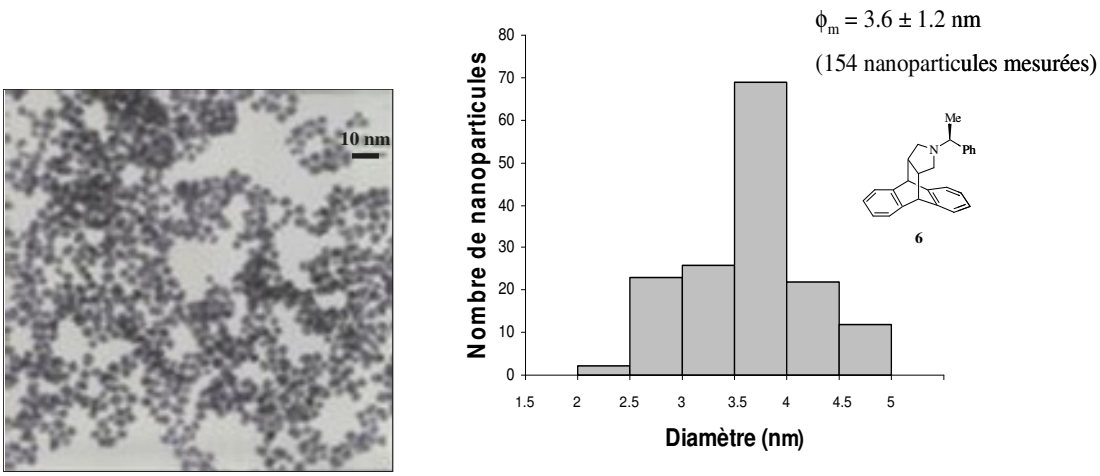


*Figure 3.9 Micrographe de MET de **Pd6c** et histogramme de taille.*

Les analyses élémentaires des nanoparticules stabilisées par les ligands **7** et **8** donnent un rapport Pd/**7** et Pd/**8** identique égal à 1/0.12. Ces résultats indiquent que la quantité totale de ligands utilisés pour la synthèse des particules n'est pas retrouvée au sein des échantillons des nanoclusters de palladium.

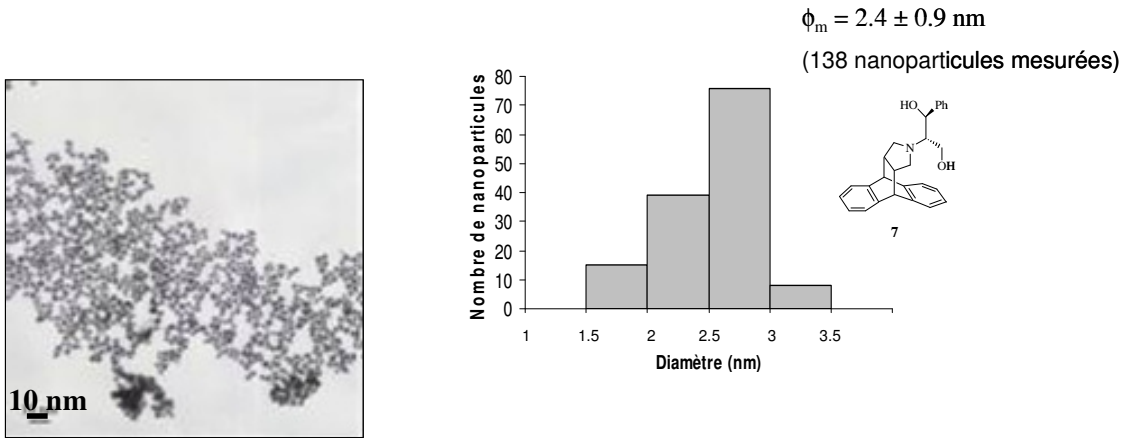


*Figure 3.10 Micrographe de MET de **Pd7c** et histogramme de taille .*

Nous pouvons également remarquer que les distributions de taille des nanoparticules stabilisées par les ligands **6** et **7**, représentées par les histogrammes des Figures 3.9 et 3.10, sont plus étroites que celle des PdNPs stabilisées par le ligand **8** possédant deux fonctions amines tertiaires capables d'interagir avec la surface métallique (Figure 3.11).

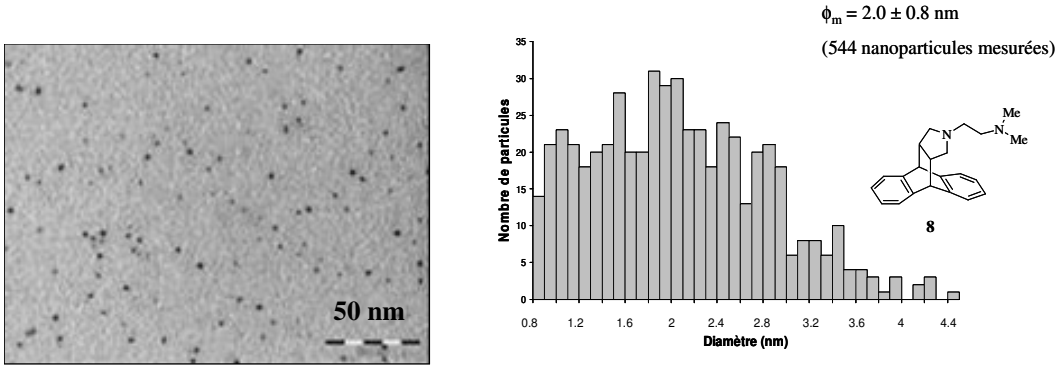
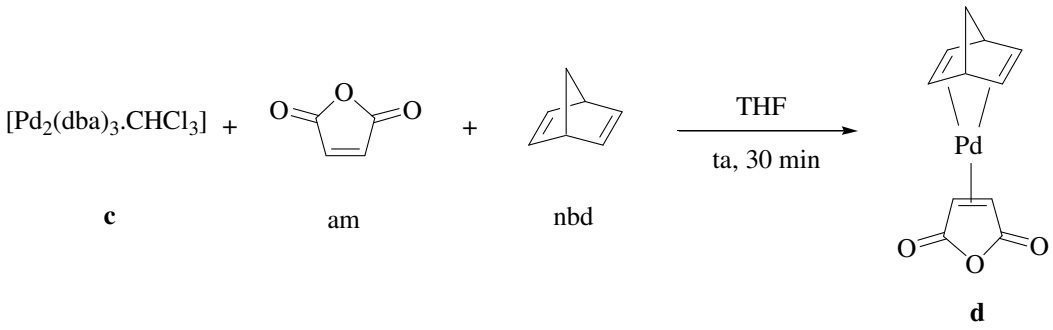


*Figure 3.11 Micrographe de MET de **Pd8c** et histogramme de taille.*

Les nanoparticules de palladium synthétisées par décomposition du précurseur organométallique [$Pd_2(dba)_3.CHCl_3$] et stabilisées par les ligands dérivés du 9,10-

dihydroanthracène sont homogènes en taille et en forme. Hormis le cas où les clusters sont stabilisés par le ligand à fonction dicarboxyimide **4**, ceux-ci présentent des diamètres inférieurs à 4 nm et seront utilisés comme catalyseurs dans la réaction de couplage C-C de Suzuki. De plus, il est intéressant de noter que les PdNPs sont beaucoup plus disperses lorsqu'elles sont stabilisées par les ligands à fonction amine hétérocyclique **6**, **7** et **8**. Par ailleurs, aucune trace de dibenzylidèneacétone ou de ces dérivés réduits à la surface des nanoparticules n'est identifiée par spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire.

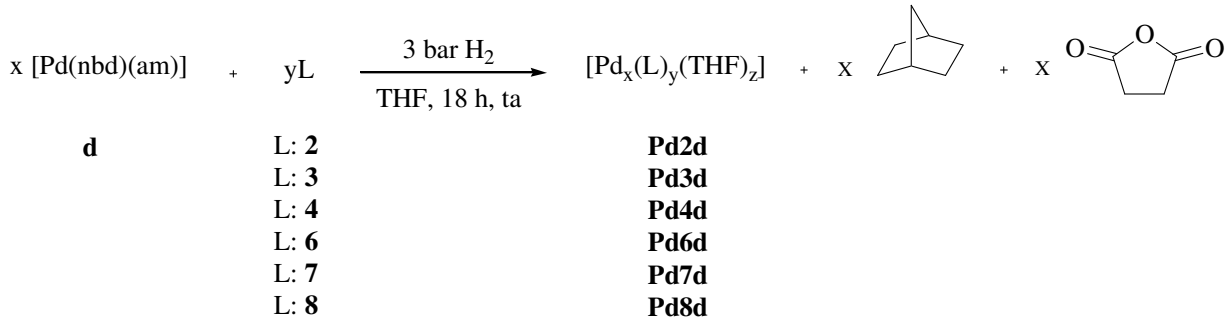
Par la suite, un autre précurseur organométallique de Pd(0), comportant des ligands labiles et facilement déplaçables par hydrogénation, est utilisé pour la synthèse des PdNPs. Ce complexe [Pd(nbd)(am)] est obtenu à partir d'une méthodologie légèrement modifiée par rapport à celle décrite par Itoh et al. et représentée dans le schéma 3.8.[40] En effet, la synthèse est réalisée dans le THF à température ambiante sous agitation pendant 30 minutes avec de larges excès de norbornadiène et d'anhydride maléique favorisant le déplacement du dibenzylidèneacétone de départ. Le précurseur est isolé par précipitation dans l'éther diéthylique avec un rendement de 74%.



c am nbd **d**

*Schéma 3.8 Synthèse du complexe organométallique [Pd(nbd)(am)](**d**).*

La réaction de synthèse des nanoparticules à partir de ce précurseur de palladium est représentée dans le schéma 3.9.



d	L: **2**	**Pd2d**
	L: **3**	**Pd3d**
	L: **4**	**Pd4d**
	L: **6**	**Pd6d**
	L: **7**	**Pd7d**
	L: **8**	**Pd8d**

*Schéma 3.9 Synthèse de PdNPs à partir du [Pd(nbd)(am)]en présence des ligands **2**-**4** et **6**-**8**.*

Le milieu réactionnel contenant le complexe et les ligands dans du THF est initialement crème puis devient gris après pressurisation sous 3 bar d'hydrogène. Les nanoparticules sont isolées par précipitation à l'éther diéthylique après 18 h d'agitation à température ambiante. Les solutions de lavages sont analysées par spectroscopie RMN ^{1}H indiquant la formation des produits de réduction à savoir le norbornane et l'anhydride succinique. Les particules ainsi synthétisées sont analysées par MET, IR, DRX en poudre et analyse élémentaire.

La Figure 3.12 montre l'analyse par microscopie électronique en transmission des nanoparticules de palladium **Pdd** obtenues par décomposition du [Pd(nbd)(am)] en absence d'agent stabilisant. Nous pouvons remarquer que les clusters ne sont pas stables et forment des agrégats.

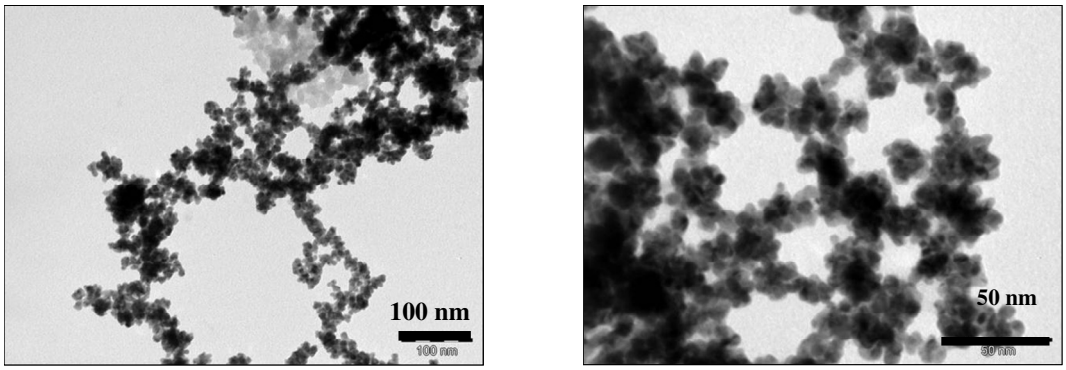


*Figure 3.12 Micrographes de MET de **Pdd** en absence de ligand.*

Les effets stabilisants des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène sont ensuite étudiés dans la synthèse des PdNPs. Les micrographes de MET des clusters **Pd2d**, **Pd4d**, **Pd6d** et **Pd8d** stabilisés respectivement par les ligands à fonction dicarboxyimide **2** et **4** et les ligands à fonction amine hétérocyclique **6** et **8** sont représentés dans la Figure 3.13.

Dans tous les cas, la morphologie de ces matériaux est semblable à celle des particules **Pdd** obtenues en absence d'agent stabilisant. En effet, des superstructures d'aspect « éponge » contenant de petits clusters sont visibles en MET. De plus, les analyses élémentaires des particules **Pd4d**, **Pd6d** et **Pd8d** indiquent des rapports molaires Pd/L inférieurs à 1/0.1 correspondant à une faible quantité de ligand dans les matériaux obtenus. Cette dernière hypothèse est vérifiée par spectroscopie infrarouge où les bandes d'élongation des liaisons caractéristiques des ligands **2**, **4**, **6** et **8**, faiblement intenses, sont présentes au niveau des spectres des nanoparticules **Pd2d**, **Pd4d**, **Pd6d** et **Pd8d**, sans déplacement significatif des longueurs d'ondes par rapport aux ligands libres.

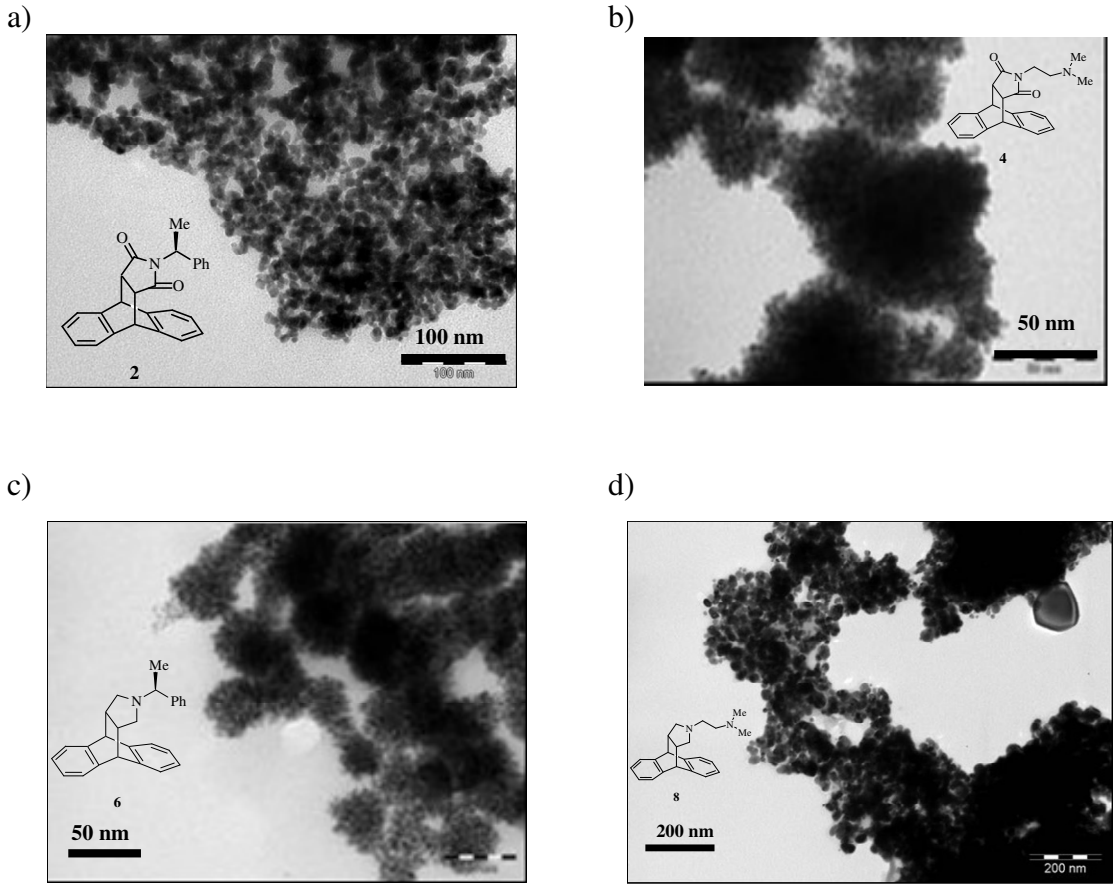


*Figure 3.13 Micrographes de MET de **Pd2d** (a), **Pd4d** (b), **Pd6d** (c) **et Pd8d** (d).*

Les ligands comportant des groupements hydroxyles à savoir le ligand **3** à fonction dicarboxyimide et son homologue réduit **7** à fonction amine sont également utilisés pour la stabilisation des PdNPs par décomposition du précurseur [Pd(nbd)(am)]. Contrairement aux cas précédents, les particules **Pd3d** et **Pd7d** sont homogènes en taille, sphériques et mono-disperses comme le montre les micrographes de MET représentés dans les Figures 3.14 et 3.15.

D'après l'histogramme de taille de l'échantillon **Pd3d** indiqué dans la Figure 3.14, nous pouvons estimer que 90% des particules présentent un diamètre moyen de 1.41 ± 0.62 nm.

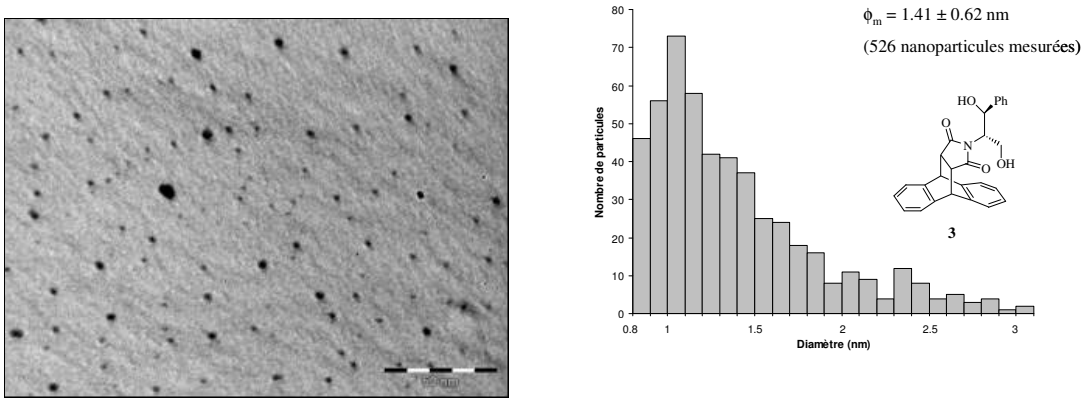


*Figure 3.14 Micrographe de MET de **Pd3d** et histogramme de taille.*

Ces nanoparticules ont aussi été caractérisées par spectroscopie infrarouge qui confirme la présence et la faible interaction du ligand **3** à la surface métallique.

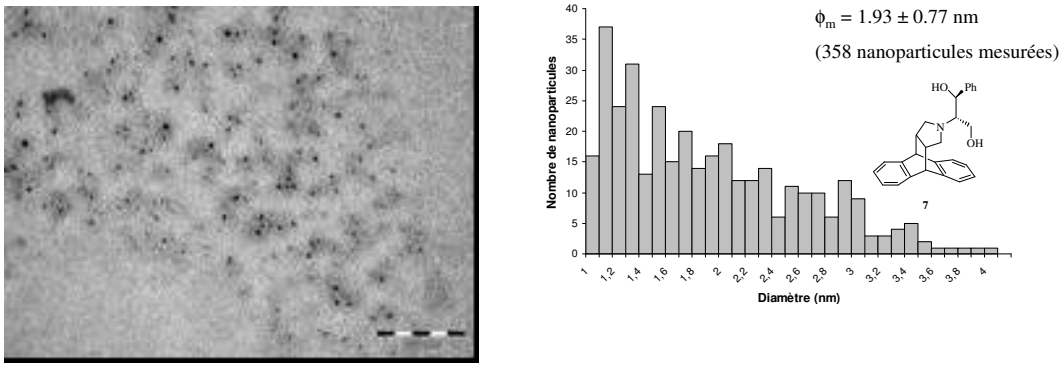


*Figure 3.15 Micrographe de MET de **Pd7d** et histogramme de taille.*

Lorsque le ligand **7** est utilisé comme agent stabilisant, les nanoparticules présentent une distribution de taille relativement large avec un diamètre moyen égal à 1.93 ± 0.77 nm.

De plus, une analyse par diffraction des rayons X en poudre est réalisée sur cet échantillon **Pd7d** sous atmosphère d'argon (Figure 3.16).

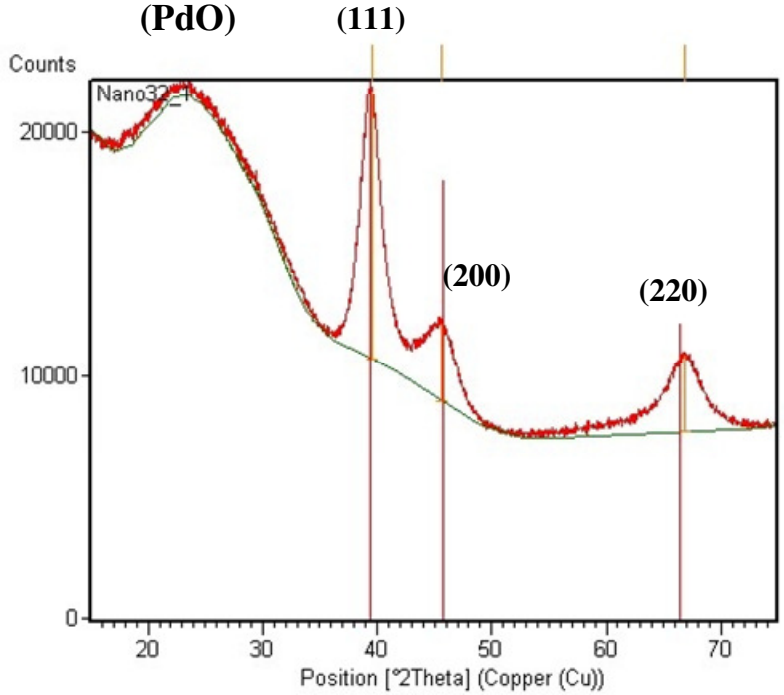


Figure 3.16 Diffraction des rayons X en poudre des nanoparticules ***Pd7d****.*

Quatre tâches de diffraction bien résolues et distinctes sont observées et peuvent être attribuées à deux composés chimiques différents, (i) du monoxyde de palladium (PdO) présentant une cellule cubique face centrée et (ii) du palladium métallique Pd(0) ((111), (200) et (220)) ayant une structure fcc cubique face centrée avec un paramètre d'unité de cellule a = 3.9910 Å. Par cette technique, le diamètre moyen des nanoparticules, déterminé par l'équation de Debye – Scherrer à partir des largeurs à mi-hauteur des plans (111), (200) et (220), est estimé entre 3.2 et 4.2 nm.[41] Ce dernier est largement supérieur à celui obtenu par MET (1.9 nm). Cependant, l'estimation du diamètre peut être surestimé par cette technique de caractérisation car elle ne tient pas en compte de la distribution des différentes tailles et des défauts cristallins des nanoparticules contrairement à la microscopie électronique en transmission.[41]

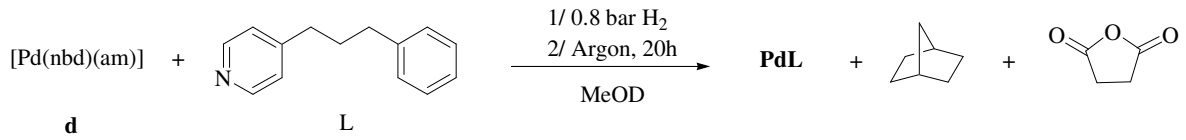
Aussi, l'analyse élémentaire de cet échantillon **Pd7d** correspond à un rapport molaire Pd/**7** de 1/0.2 en accord avec les quantités de précurseur et de ligand utilisées au départ. Cela signifie que la totalité du ligand est présent à la surface des nanoparticules.

En conclusion, un meilleur contrôle de la morphologie, de la forme et de la taille des nanoparticules de palladium est obtenu par décomposition des précurseurs de Pd(0) par rapport aux précurseurs de Pd(II). Dans le cas du [$Pd_2(dba)_3.CHCl_3$], les ligands à fonction amine permettent de former des particules plus disperses au sein des échantillons avec des diamètres moyens compris entre 2 et 4 nm. L'augmentation du caractère donneur de l'atome d'azote hétérocyclique résultant de la réduction des ligands à fonction dicarboxyimide n'a pas d'influence sur la stabilisation des PdNPs à partir du précurseur [Pd(nbd)(am)]. En effet, deux échantillons de particules obtenues par décomposition de ce complexe organométallique stabilisées par le ligand **3** à fonction dicarboxyimide et le ligand **7** à fonction amine hétérocyclique sont homogènes en taille et en forme avec des diamètres moyens compris entre 1.5 et 2.0 nm. Pour un volume constant, plus la taille des nanoparticules diminue et plus le pourcentage d'atomes à leur surface est important entraînant ainsi une augmentation des sites actifs pour des applications en catalyse. Pour cela, les PdNPs de diamètre inférieur à 10 nm seront utilisées comme catalyseurs dans la réaction de couplage C-C de Suzuki (voir paragraphe 3.2.5).

3.2.4 Etude par RMN ^1H de la formation des nanoparticules de palladium

Un des objectifs de notre groupe de recherche est la compréhension du mode de coordination des ligands à la surface des nanoparticules afin de prévoir et de synthétiser des ligands spécifiques. Récemment un nouveau mode de stabilisation des nanoparticules de Ru a été mis en évidence par des études RMN ^1H. En effet, la décomposition du précurseur de [Ru(COD)(COT)] sous pression de dihydrogène et en présence du ligand commercial 4-(3-phénylpropyl)pyridine montre un élargissement des signaux des protons aromatiques indiquant une interaction de type π avec la surface métallique.[9]

Des études similaires ont été réalisées à partir du précurseur organométallique [Pd(nbd)(am)] en présence du ligand 4-(3-phénylpropyl)pyridine. La formation des NPs suit l'approche organométallique décrite au paragraphe 3.2.1 et est représentée dans le schéma 3.10.



d L

Schéma 3.10 Synthèse des PdNPs stabilisées par le ligand 4-(3-phénylpropyl) pyridine.

Afin de pouvoir suivre la formation des nanoparticules, celle-ci est directement effectuée dans un tube RMN de Young de 5 mm. Les conditions expérimentales ont d'abord été optimisées en ce qui concerne les concentrations de palladium et de ligand, le solvant deutéré, le choix de l'étalon interne et la pression en hydrogène. Des concentrations en palladium, en ligand et en chlorotriméthylsilane (choisi comme étalon interne) égales à 24.6 M dans 0.7 µL de méthanol deutéré sont utilisées et le système est pressurisé sous 0.8 bar de H_2. La solution initialement verdâtre devient noire après la mise sous pression.

Le suivi par RMN ^{1}H montre en quelques minutes l'apparition des signaux correspondant aux produits de réduction du norbornadiène et de l'anhydride maléique (Figure 3.17).

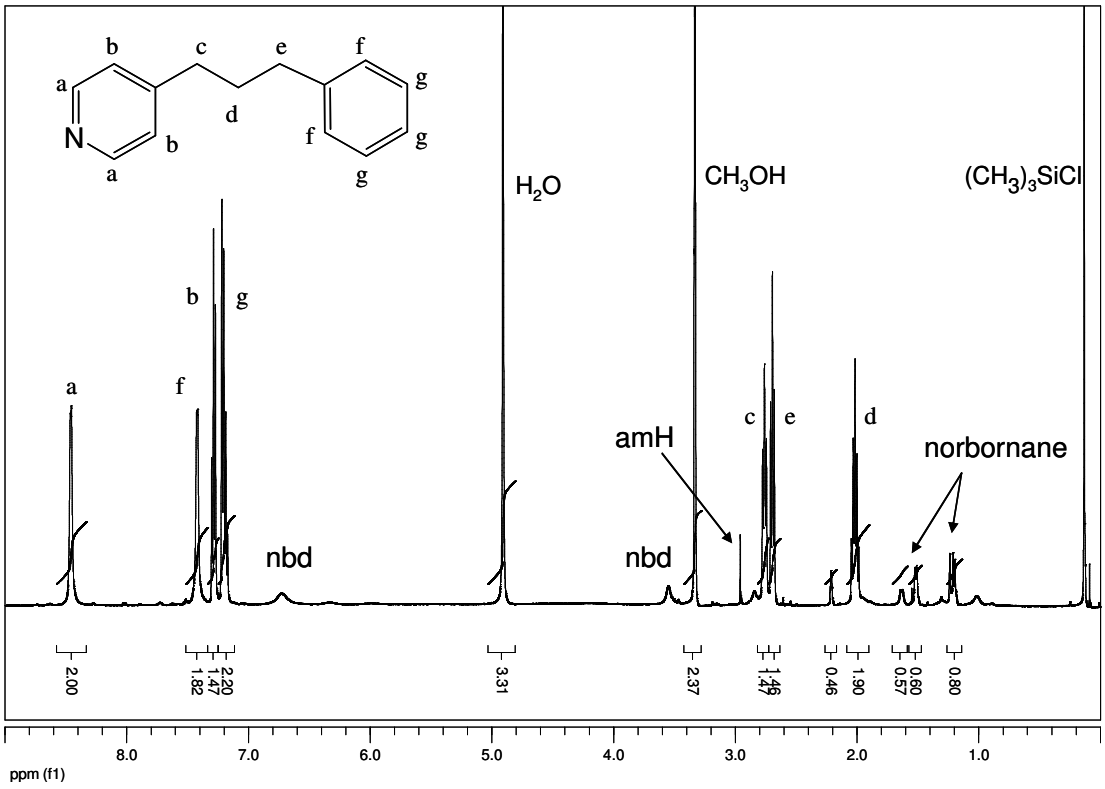


*Figure 3.17 Spectre RMN ^{1}H (500 MHz, 298 K, MeOD) de la formation des nanoparticules **PdL** après 7 minutes de réaction.*

De plus, dans la région aromatique à 8.45 ppm, un élargissement et un déplacement des signaux des protons situés en ortho de l'azote de la pyridine (a) sont observés au cours du temps vers de plus faibles déplacements chimiques (Figure 3.18). Ceci peut s'expliquer par l'interaction de l'azote avec la surface métallique. Par ailleurs, les signaux correspondant aux protons aromatiques du groupement phényle restent inchangés au cours du temps contrairement à la stabilisation des nanoparticules de Ru.[9]

a) b)

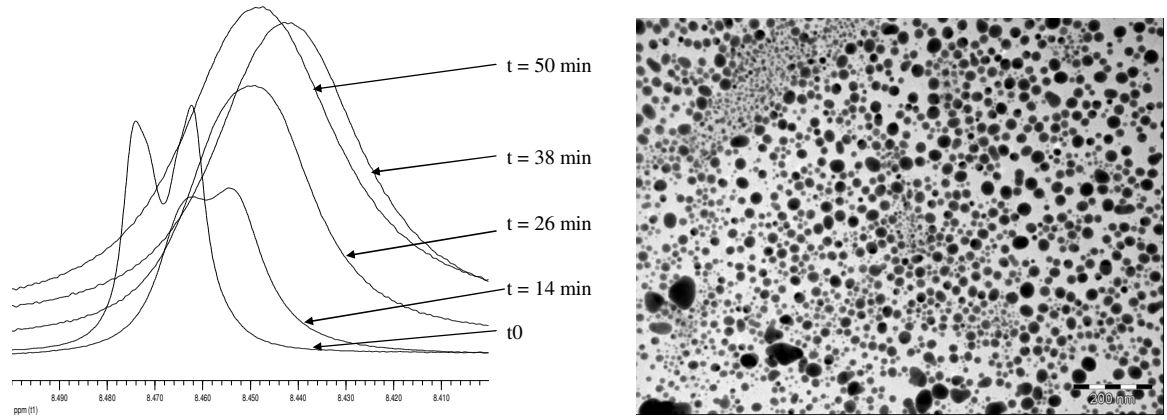


*Figure 3.18 Suivi RMN ^{1}H (protons en ortho de la pyridine, 500 MHz, 298 K, MeOD) de la formation des particules **PdL** (a), micrographe de MET de l'échantillon analysé après 30 minutes de pressurisation sous hydrogène (b).*

Après 30 minutes, tous les signaux s'élargissent et les nanoparticules précipitent au fond du tube. Le milieu réactionnel prend alors une coloration jaune pouvant indiquer la formation d'espèces moléculaires. L'atmosphère d'hydrogène est alors remplacée par de l'argon afin de bloquer la synthèse des nanoparticules et d'éviter la formation de métal massif. L'évolution de la réaction sous atmosphère d'argon, enregistrée par RMN ^{1}H, ne montre ni d'élargissement ni de déplacement des différents signaux en accord avec l'arrêt de la réaction en absence d'hydrogène. Une analyse par MET de l'échantillon après 30 minutes d'addition de 0.8 bar d'hydrogène révèle la formation de nanoparticules sphériques, mono-disperses et hétérogènes en taille avec un diamètre compris entre 5 et 35 nm.

Dans l'objectif de prouver la présence du ligand 4-(3-phénylpropyl)pyridine à la surface, une réaction d'échange de ligand est réalisée avec du dodécanethiol, dérivé soufré ayant une bonne affinité avec les surfaces métalliques. Le relargage du ligand à la surface est mis en évidence dès l'ajout du thiol dans le milieu réactionnel. En effet, le signal large à 8.5 ppm après 50 minutes s'affine en présence du dodécanethiol et est comparable à celui du ligand libre. Aussi, un déplacement vers sa position d'origine c'est-à-dire vers les hauts déplacements chimiques montre que le ligand n'est plus coordonné à la surface (Figure 3.19).

a) b)

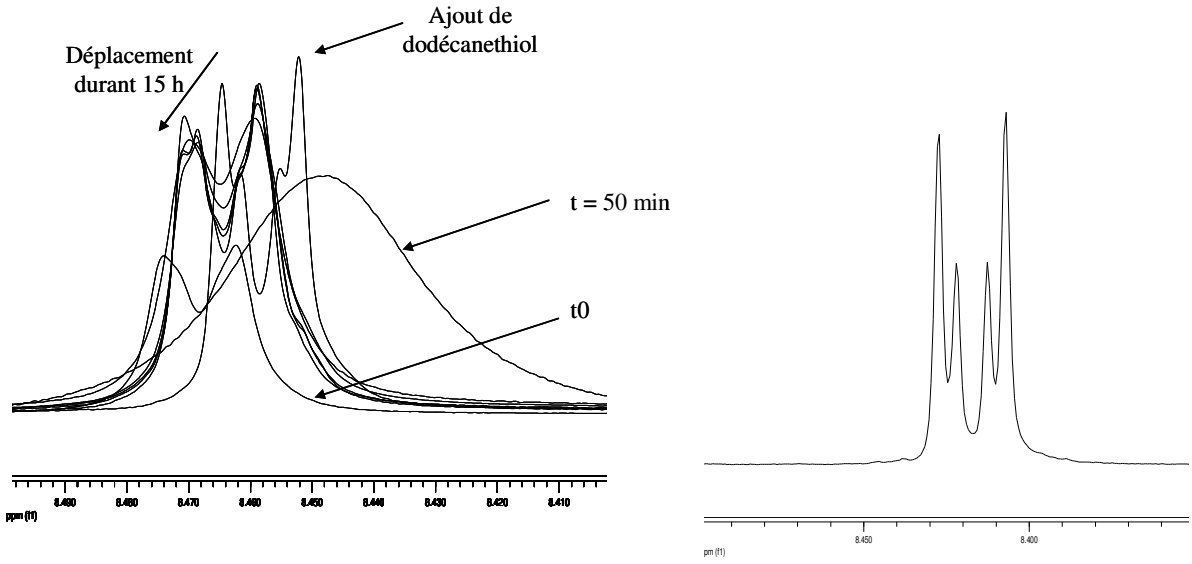


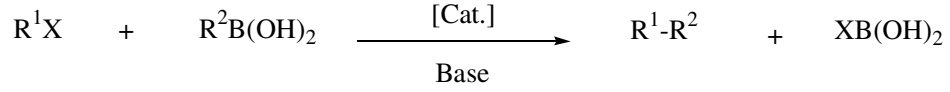
Figure 3.19 Suivi RMN ^{1}H (protons en ortho de pyridine, 500 MHz, MeOD, 298 K) du relargage du ligand à la surface des particules ***PdL*** *(a); spectre RMN ^{1}H du ligand libre (b).*

En conclusion, le suivi de la formation des nanoparticules de palladium par spectroscopie RMN ^{1}H semble indiquer une interaction de type σ entre l'atome d'azote et la surface des nanoparticules. L'élargissement du signal à 8.5 ppm correspondant aux protons en ortho de la pyridine est en accord avec ce mode de coordination du ligand 4-(3-phénylpropyl)pyridine. Dans le cas du palladium, aucune interaction π n'est mise en évidence entre les groupes aromatiques et la surface métallique.

3.2.5 Application en réaction de couplage C-C de Suzuki

Au cours de ces dernières décennies, la réaction de couplage croisé de Miyaura-Suzuki a été l'une des plus importantes méthodologies de formation de liaison C-C catalysée par des

métaux de transition.[42,43] Cette réaction entre des composés organoboroniques et des dérivés halogénés ou des dérivés triflates est facile à mettre en œuvre (Schéma 3.11).



$R_1 = R_2$ = alkyl, alcényl, aryl, vinyl...

X^- = Br^-, Cl^-, I^-, OTf^-....

Schéma 3.11 Equation générale de la réaction de couplage C-C de Suzuki.

Les réactifs ne sont pas toxiques, ils sont stables à l'air et à l'eau et une importante variété de composés est disponible commercialement. Les conditions réactionnelles sont généralement douces et une large gamme de groupes fonctionnels est tolérée au niveau des réactifs et des substrats. Le couplage croisé de Suzuki est également régiosélectif et stéréosélectif. De plus, les sous-produits inorganiques non toxiques sont facilement éliminés du milieu réactionnel permettant à cette réaction d'être un outil de synthèse pour des procédés industriels. En effet, les unités biaryles formés par couplage de Suzuki sont présentes dans de nombreux composés tels que les produits naturels,[44] les polymères, les cristaux liquides, les molécules d'intérêt médical, pharmaceutique ou agrochimique.[45]

Par exemple, la synthèse de (imidazolylbiphényl)sulfonylurées et sulfonylcarbamates en tant que récepteurs antagonistes de l'angiotensine II sont décrites pour le traitement de l'hypertension.[46] Le groupe de Nicolau reporte également la synthèse de la vancomycine, antibiotique efficace pour certaines souches bactériennes résistantes aux drogues, par couplage croisé de Suzuki.[47]

Le mécanisme accepté pour cette réaction comporte trois étapes: *1)* addition oxydante, *2)* transmétallation et *3)* élimination réductrice (Schéma 3.12).[42,43]

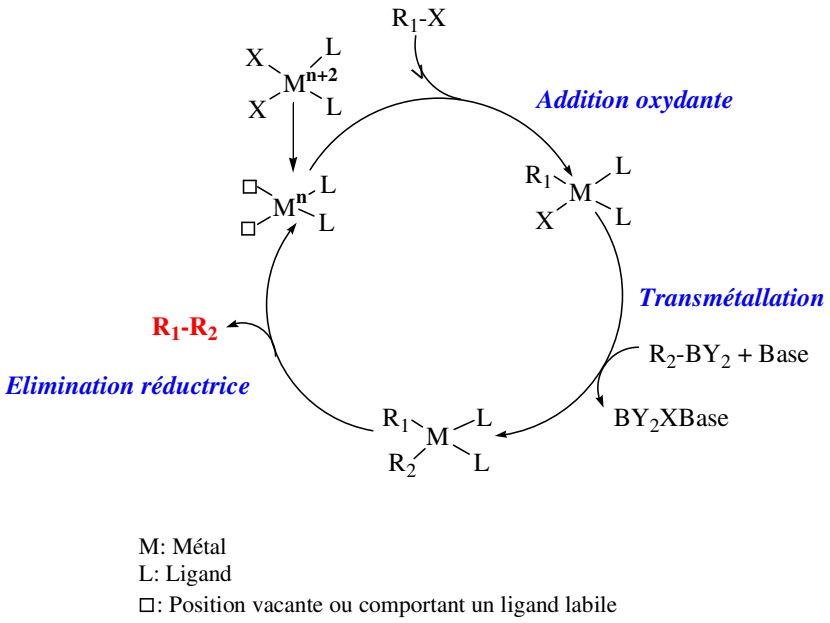


Schéma 3.12 Mécanisme accepté pour la réaction de couplage C-C de Suzuki.

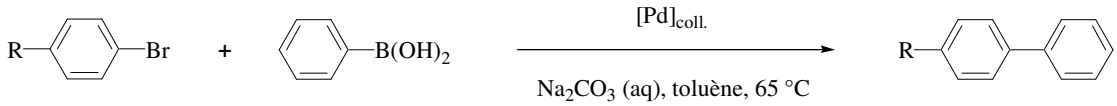
La première étape d'addition oxydante correspond à une insertion du métal M^n (n=0, I, II) dans la liaison R_1-X du dérivé halogéné entrainant un clivage de la liaison σ et la formation de deux nouvelles liaisons M^{n+2}-R et M^{n+2}-X. Cette étape est dans de nombreux cas considérée comme l'étape déterminante de la vitesse.[48] Cependant, le groupe de Jutand et Amatore démontre que des espèces anioniques et tri-coordonnés, formées par la réaction de sels de Pd(II) avec la triphénylphosphine ($[Pd(OAc)(PR_3)_2]^-$ ou $[PdCl(PR_3)_2]^-$), sont impliquées dans cette étape d'addition oxydante et non des espèces classiques di-coordonnés.[49,50] De plus, l'ordre de réactivité des substrats au cours de cette étape est : R-I > R-OTf > R-Br >> R-Cl.[42,48] Les fortes densités électroniques des métaux M^n et les ligands σ-donneurs et π-accepteurs comme les phosphines facilitent l'addition oxydante. A l'inverse, les ligands π-accepteurs comme les alcènes ou les CO tendent à réduire ce procédé.

La deuxième étape de transmétallation est une réaction entre l'intermédiaire d'addition oxydante $[M^{n+2}(R_1)(X)(L)_2]$ et le dérivé organoboré R_2-BY_2 en présence d'une base formant ainsi des espèces métalliques de type $[M^{n+2}(R_1)(R_2)(L)_2]$. Cette étape dont le mécanisme est beaucoup moins connu que pour les deux autres a suscité de nombreuses études. Par exemple, Miyaura étudie le rôle de la base dans la réaction de transmétallation de complexes de Pd(II) et propose trois mécanismes possibles.[51] La première voie est une quaternisation de l'atome

de bore avec la charge négative de la base provoquant une augmentation de la nucléophilie sur le bore pouvant alors alkyler l'espèce d'addition oxydante, $[Pd^{n+2}(R_1)(X)(L_2)]$. Un procédé alternatif générant des complexes (oxo) de Pd(II), $[Pd^{n+2}(R_1)(OR_3)(L)]$ par un échange de ligand entre les espèces $[Pd^{n+2}(R_1)(X)(L)_2]$ et la base OR_3^- est aussi proposé. Enfin, le troisième mécanisme en absence de base est une réaction en conditions neutres donnant des espèces (oxo) de Pd(II) par addition oxydante d'espèces de types R_3OR_4 (allyl phénoxyde, propargyl carbonates, phényltrifluoroacétate…) sur des complexes de Pd(0). Plus récemment, Crociani et al. réalisent des études mécanistiques dans la réaction de couplage entre les bromures d'aryle et les acides boroniques catalysée par des complexes iminophosphine de Pd(0). Les résultats de spectroscopie infrarouge, RMN multi-noyaux (^1H, ^{31}P, ^{11}B et ^{19}F) et de spectrométrie de masse mettent en évidence la formation d'un intermédiaire de Pd(II) coordonné à l'anion borate par l'atome d'oxygène au cours de cette étape de transmétallation.[52] Aussi, des études théoriques par DFT effectuées sur la réaction de couplage croisé entre l'acide phényl-boronique et le bromobenzène catalysée par le $[Pd(PPh_3)_4]$ ont permis de déterminer le rôle de la base dans le procédé de transmétallation.[53] Le complexe de départ est le *trans*-$[PdBr(Ph)(PPh_3)_2]$. Le profil énergétique des différents intermédiaires montre clairement une réaction endothermique en absence de base rendant ce processus impossible. Deux autres mécanismes sont alors suggérés, soit la base réagit avec l'acide phényl-boronique pour former une espèce $R\text{-}B(OH)_3^-$ qui réagit ensuite avec l'adduit d'addition oxydante $[(PdBr(Ph)(PPh_3)_2]$ soit la réaction lente en absence de base fait intervenir des complexes (oxo) de Pd(II). Des études théoriques similaires réalisées sur des complexes de Pd vinyliques indiquent que le mécanisme de transmétallation commence par une réaction entre la base et l'acide phényl-boronique.[54]

La troisième étape du mécanisme accepté est l'élimination réductrice qui permet la formation du produit de couplage (R_1-R_2) et la récupération de l'espèce catalytiquement active.

Les nanoparticules de palladium **Pd3c**, **Pd7c** et **Pd8c** de tailles comprises entre 2.0 et 2.5 nm, synthétisées par décomposition du précurseur $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ et stabilisées par les ligands **3**, **7** et **8**, sont utilisées comme catalyseurs dans la réaction de couplage C-C de Suzuki entre l'acide phényl-boronique et les dérivés du bromobenzène (Schéma 3.13).



R = H, OMe, CF_3

Schéma 3.13 Réaction de couplage C-C de Suzuki catalysée par des nanoparticules de palladium..

La réaction est réalisée en milieu organique dans le toluène à 65 °C pendant 6 h. Les conditions expérimentales sont mises au point et légèrement modifiées d'après une méthodologie décrite par Buchwald et al.[55] Le carbonate de sodium choisi comme base est solubilisé dans 1 mL d'eau préalablement dégazée par un barbotage d'argon. Les résultats sont donnés dans la Table 3.1.

Table 3.1 Couplage C-C de Suzuki entre les bromures d'aryles et l'acide phényl-boronique catalysé par les PdNPs préformées **Pd3c**, **Pd7c** et **Pd8c** (voir Schéma 3.13).[a]

Entrée	Substrat (R)	Catalyseur	% Conversion[b]	% Sélectivité[c]
1	H	**Pd3c**	18	78
2	MeO	**Pd3c**	0	-
3	CF_3	**Pd3c**	73	92
4	H	**Pd7c**	84	100
5	MeO	**Pd7c**	50	100
6	CF_3	**Pd7c**	43	100
7	H	**Pd8c**	12	100
8	MeO	**Pd8c**	100	100
9	CF_3	**Pd8c**	79	100

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de bromure d'aryle, 1.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1% mol de **Pd3c** (2.7 mg), **Pd7c** (1.9 mg) ou **Pd8c** (2.0 mg), 1mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b]Conversion du bromure d'aryle déterminée par CPG. [c]Sélectivité en produit de couplage croisé déterminée par CPG. Le benzène est l'unique sous produit de la réaction.

Les nanoparticules **Pd7c** sont les plus actives dans la réaction de couplage entre le bromobenzène et l'acide phényl-boronique avec une conversion en substrat de 84% (entrées 1, 4 et 7). De plus, le système catalytique **Pd3c** moins actif, 18% de conversion, est également moins sélectif en produit de couplage croisé (entrée 1). En effet, du benzène se forme au cours de la réaction provenant soit de la déhalogénation du bromobenzène soit de la déboronation de l'acide phényl-boronique. Cette chimiosélectivité dans les réactions de Heck et de Suzuki a déjà été un outil pour discuter de la nature des espèces catalytiquement actives. Des études précédentes ont montré que l'homocouplage, la déboronation ou la déhalogénation des

dérivés aryles sont catalysés par des espèces de palladium hétérogènes et plus particulièrement à la surface de nanoparticules.[56,57]

Dans les réactions de couplage C-C catalysées par des complexes de palladium, il est généralement admis dans le mécanisme dit « homogène » que de meilleures conversions sont assurées par des halogénures d'aryles substitués par des groupements électro-attracteurs plutôt qu'électro-donneurs. La liaison carbone halogénure ainsi activée permet de favoriser l'étape d'addition oxydante sur le métal qui est l'étape déterminante de la vitesse de la réaction.[58,59]

Pour cela, nous avons étudié les effets électroniques du substrat sur la réactivité des nanoparticules de palladium. Le *p*-méthoxybromobenzène possédant un groupe électro-donneur et le *p*-trifluorométhylbromobenzène possédant un groupe électro-attracteur ont été utilisés pour le couplage avec l'acide phényl-boronique.
Lorsque la réaction est catalysée par les nanoparticules stabilisées par le ligand **7** (**Pd7c**), pas d'effet significatif des substituants n'est engendré sur la réactivité des particules (entrées 5 et 6). A l'inverse, les activités des nanoparticules **Pd3c** et **Pd8c** sont affectées par les substituants méthoxy et trifluorométhyl dans la réaction de couplage C-C (entrées 2, 3, 8 et 9). Dans le cas du catalyseur **Pd3c**, une conversion nulle est obtenue avec le *p*-méthoxy-bromobenzène et une conversion de 73% avec le *p*-trifluorométhylbromobenzène (entrées 2 et 3). Les nanoparticules **Pd8c** sont très actives et sélectives pour le couplage entre le *p*-méthoxybromobenzène et l'acide phényl-boronique (entrée 8).

De ce fait, nous pouvons penser que les résultats obtenus avec le système **Pd8c**, allant à l'encontre du mécanisme catalytique impliquant des espèces homogènes, suggèrent le caractère hétérogène du catalyseur et donc une réactivité de surface des particules. Nous avons alors réalisé des analyses de MET après catalyse. La comparaison des micrographes avant et après catalyse ne montre pas de changement significatif dans la taille des nanoparticules mais plutôt dans leur organisation (Figure 3.20). En effet, avant d'être utilisées comme catalyseurs de la réaction de Suzuki, les particules sont plus disperses et individualisées alors qu'elles se présentent sous forme de superstructures après catalyse. Il est intéressant de noter que les particules sont stables et ne s'agglomèrent pas en métal massif

après la réaction de couplage croisé de Suzuki. Cependant, cette analyse n'est pas suffisante pour conclure sur la nature des espèces actives.

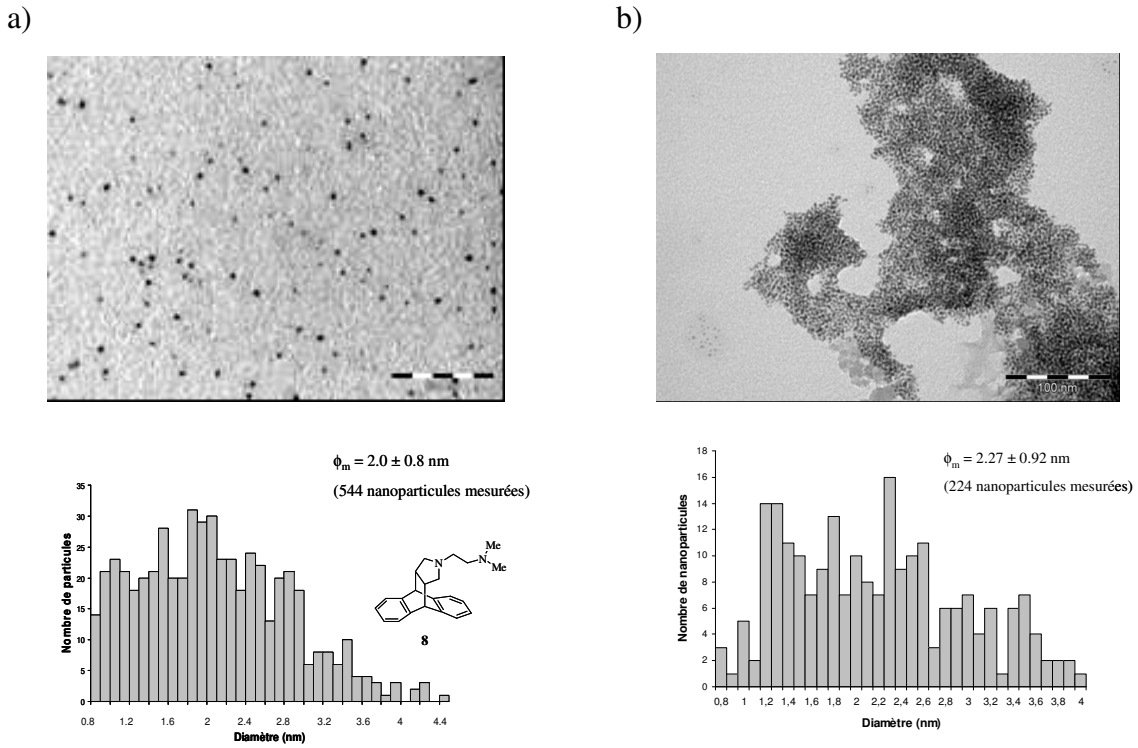


*Figure 3.20 Micrographes de MET et histogrammes de taille de **Pd7d***
a) avant et b) après catalyse.

Aussi, les nanoparticules **Pd3d** et **Pd7d** provenant de la décomposition du précurseur [Pd(nbd)(am)], de diamètres respectifs 1.41 et 1.93 nm, sont utilisées comme catalyseurs de la réaction de couplage C-C de Suzuki. Les résultats sont présentés dans la table 3.2.

*Table 3.2 Couplage C-C de Suzuki entre des bromures d'aryle et l'acide phényl-boronique catalysé par PdNPs préformées **Pd3d** et **Pd7d** (voir schéma 3.13).* [a]

Entrée	Substrat (R)	Catalyseur	% Conversion[b]	% Sélectivité[c]
1	H	**Pd3d**	100	100
2	MeO	**Pd3d**	81	95
3	CF_3	**Pd3d**	100	100
4	H	**Pd7d**	20	100
5	MeO	**Pd7d**	58	100
6	CF_3	**Pd7d**	62	92

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de bromure d'aryle, 1.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1% mol de **Pd3d** (1.5 mg) ou **Pd7d** (1.5 mg), 1mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b] Conversion du bromure d'aryle déterminée par CPG. [c]Sélectivité en produit de couplage croisé déterminée par CPG. Le benzène est le sous-produit de la réaction.

Le système catalytique **Pd3d** correspondant aux particules stabilisées par le ligand à fonction dicarboxyimide **3** est très actif et sélectif envers la formation du produit de couplage croisé (entrées 1, 2 et 3). En particulier pour le bromobenzène et le *p*-trifluorométhyl-bromobenzène, des conversions et des sélectivités de 100% sont obtenues après 6 h de réaction. Une diminution de l'activité ainsi que la formation de benzène sont observées lorsque le *p*-méthoxybromobenzène est le substrat de la réaction (entrée 2). Dans ce dernier cas, la liaison C-Br est moins activée pour l'étape d'addition oxydante. Ce catalyseur a également été testé dans la réaction de couplage entre l'acide phényl-boronique et le *p*-trifluorométhylchlorobenzène mais s'est montré inactif dans l'activation de la liaison C-Cl.

Les conversions obtenues avec les nanoparticules **Pd7d** sont plus faibles que dans le cas précédent quel que soit le bromure d'aryle utilisé (entrées 4-6) mais le système est très sélectif vers la formation du produit de couplage croisé.

D'après ces résultats et en accord avec le mécanisme accepté pour la réaction de couplage de Suzuki (voir Schéma 3.14), nous pouvons penser que les particules **Pd3d** et **Pd7d** ne sont pas responsables de l'activité catalytique. Il semblerait que ces clusters soient des réservoirs d'espèces moléculaires actives libérées de la surface métallique. Le ligand **7** présente un caractère plus coordonnant vis-à-vis de la surface par rapport au ligand **3**, ainsi le système catalytique **Pd7d** est plus lent que le système **Pd3d** entrainant une libération plus lente d'espèces moléculaires.

Nous avons ensuite étudié l'influence du solvant sur l'activité et la sélectivité des PdNPs dans la réaction de couplage C-C de Suzuki. Ces expériences sont réalisées en milieu liquide ionique dans le [BMI][PF_6]. Pour cela, les particules préformées à partir du précurseur [Pd(nbd)(am)] en présence du ligand à fonction dicarboxyimide **3** (**Pd3d**) sont solubilisées dans 1 mL de liquide ionique et utilisées dans le couplage entre les bromures d'aryles et l'acide phényl-boronique. Ce système catalytique ne présente aucune activité en milieu liquide ionique quel que soit le substrat utilisé alors que de très bonnes activités dans le toluène avaient été obtenues (entrées 1-3, Table 3.2).

Dans notre groupe de recherche, des études par RMN de diffusion DOSY sur des PdNPs stabilisées en milieu liquide ionique ([BMI][PF_6], [BMI][NTf_2]), en présence ou non de ligands comportant un squelette dérivé du norbornène, ont été réalisées pour mettre en évidence la nature des interactions dans ces systèmes.[60] Il a été montré que le cation $[BMI]^+$ interagit directement avec la surface métallique en absence de ligand. Par contre, cette interaction est moins forte en présence de bonnes bases de Lewis.

Nous pouvons alors penser que les particules **Pd3d** en milieu liquide ionique sont plus stables qu'en milieu organique dû aux interactions électrostatiques du solvant et aux interactions stériques du ligand organique avec la surface. Ainsi, la libération d'espèces

moléculaires actives est diminuée dans le [BMI][PF_6]. De plus, l'approche du substrat peut être empêchée par une couche de liquide ionique entourant la surface des nanoparticules.

Toujours dans l'objectif de comprendre le mécanisme de la réaction de couplage C-C utilisant comme précurseur catalytique les nanoparticules métalliques et surtout de mettre en évidence les espèces actives impliquées dans le cycle, nous avons préparé les PdNPs par décomposition du [Pd(nbd)(am)] sous 3 bar d'hydrogène en milieu liquide ionique [BMI][PF_6], en absence ou en présence des ligands **3** et **7**. Les résultats catalytiques de ces systèmes colloïdaux, notés respectivement **Pdd/LI**, **Pd3d/LI** et **Pd7d/LI** (où LI = [BMI][PF_6]), sont répertoriées dans la Table 3.

*Table 3.3 Couplage C-C entre les bromures d'aryles et l'acide phényl-boronique en milieu liquide ionique catalysé par **Pdd/LI**, **Pd3d/LI** et **Pd7d/LI** préformées dans le [BMI][PF_6].* [a]

Entrée	Substrat (R)	Catalyseur	% Conversion[b]	% Sélectivité[c]
1	H	**Pdd/LI**	1	100
2	MeO	**Pdd/LI**	7 (5)[d]	100
3	CF_3	**Pdd/LI**	2 (5)[d]	100
4	H	**Pd3d/LI**	79	100
5	MeO	**Pd3d/LI**	31	100
6	CF_3	**Pd3d/LI**	68	100
7	H	**Pd7d/LI**	20	100
8	MeO	**Pd7d/LI**	67	100
9	CF_3	**Pd7d/LI**	2	-

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de bromure d'aryle, 1.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1 mL de [BMI][PF_6] contenant 1% mol de [Pd(nbd)(am)] (3 mg) et 2% mol de ligand (**3**: 0.9 mg, **7**: 0.8 mg), 1mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 65 °C, 6 h. [b]Conversion du bromure d'aryle déterminée par CPG. [c]Sélectivité en produit de couplage croisé déterminée par CPG. [d]Résultats entre parenthèses obtenus après 1 h à 100 °C.

Quel que soit le substrat utilisé dans la réaction de couplage avec l'acide phényl-boronique, le système **Pdd/LI** synthétisé en absence de ligand est quasiment inactif (entrées 1-3). Une augmentation de la température à 100 °C ne permet pas d'obtenir de meilleures conversions des substrats et donc d'activer le catalyseur. Ce manque d'activité peut être dû à une forte stabilisation des nanoparticules par effets électrostatiques, ce qui peut diminuer la libération d'espèces moléculaires actives de la surface métallique.

L'addition de ligand dans la synthèse des particules **Pd3d/LI** et **Pd7d/LI** est bénéfique pour leurs réactivités catalytiques. En effet, ces systèmes possèdent de bonnes conversions et de très bonnes sélectivités envers le produit de couplage croisé (entrées 4-8) à l'exception du couplage entre le *p*-trifluorométhylbromobenzène et l'acide phényl-boronique catalysé par **Pd7d/LI** (entrée 9). Il semblerait que les ligands **3** et **7** soient proches de la surface métallique ce qui a pour conséquence de limiter les interactions électrostatiques du liquide ionique avec la surface.

Les particules **Pd3d/LI** sont moins actives en milieu liquide ionique que lorsqu'elles sont préformées en milieu organique et utilisées dans la réaction de couplage dans le toluène (entrées 1-3 de la Table 3.2 versus entrées 4-6 de la Table 3.3). Ces catalyseurs, instables en milieu organique, favorisent la formation d'espèces moléculaires responsables de l'activité catalytique. Par contre, lorsque ces mêmes particules (**Pd3d**) sont préformées en milieu organique et dispersées dans le [BMI][PF_6] pour la réaction de couplage C-C, aucune activité n'est décelée. Le comportement catalytique intermédiaire du système **Pd3d/LI** semble indiquer que le solvant et le ligand **3** interviennent simultanément dans la stabilisation des particules diminuant à la fois l'approche du substrat et la libération d'espèces actives de la surface.

Dans le cas où les particules sont stabilisées par le ligand **7** à caractère électro-donneur plus fort que le ligand **3**, les activités catalytiques sont inversées par rapport au mécanisme accepté pour la réaction de couplage C-C (voir Schéma 3.12). En effet, une meilleure conversion est obtenue avec le *p*-méthoxybromobenzène (67%), riche en électrons, par rapport au *p*-trifluorométhylbromobenzène (2%) (entrées 8 et 9 de la Table 3.3). Ces résultats catalytiques semblent indiquer une réactivité de surface du système **Pd7d/LI**. Nous pouvons penser que le ligand **7** interagit plus fortement avec la surface que le ligand **3** diminuant la libération d'espèces moléculaires actives et favorisant une réactivité de surface. De plus, il est probable que le *p*-méthoxybromobenzène interagisse avec la surface des particules entrainant une bonne activité de couplage C-C de Suzuki.

3.3 Partie expérimentale

Conditions générales de manipulation

Les synthèses de nanoparticules métalliques ont été réalisées sous atmosphère d'argon dans une bouteille Fisher-Porter en utilisant les techniques de Schlenk.
Les solvants sont distillés sous argon, séchés selon les méthodes appropriées et dégazés par trois cycles de congélation, décongélation sous argon et vide de rampe.

Les ligands **1**-**4** et **6**-**8** ont été préparés selon les méthodes décrites au chapitre 2.

Les expériences de réaction de couplage C-C de Suzuki en milieu organique et en milieu liquide ionique ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant les techniques de Schlenk.

Techniques de caractérisation structurale

Les analyses de **Microscopie Electronique en Transmission (MET)** ont été effectuées au service commun TEMSCAN de l'Université Paul Sabatier sur un microscope JEOL JEM 1011 ayant une tension d'accélération de 100 kV et une résolution de 4,5 Å. L'acquisition numérique des images est réalisée avec une caméra haut de colonne grand angle SIS (Megaview III). Les échantillons sont préparés par déposition de quelques gouttes de solutions colloïdales de nanoparticules dispersées dans le THF sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone. Les distributions de taille ont été déterminées à l'aide du logiciel de traitement d'images « Image-J » associé à une macro « Excel » développé par Christian Pradel.

Les analyses de **Diffraction des Rayons X sur poudre (DRX)** ont été réalisées au service de diffraction de la Structure Fédérative Toulousaine situé du Laboratoire de Chimie

de Coordination. Le diffractomètre est un appareil MPD-Pro de Panalytical fonctionnant en multi-configurations thetha/theta (transmission, réflexion, température variable) et équipé d'un détecteur linéaire rapide.

Les spectres **Infrarouge (IR)** ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer FT-IR 1760-X et réalisés sur pastille de KBr (concentration approximative de 0,5% en masse de produit). Ces analyses ont été réalisées au service commun d'infrarouge de la Structure Fédérative de Toulouse.

Les **analyses élémentaires** et les **analyses de métaux** ont été réalisées au service central d'analyse du CNRS de Vernaison.

Les spectres de **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** ^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$, $^{31}P\{^{1}H\}$ et ^{19}F ont été enregistrés sur des spectromètre Bruker Advance 300, 400 et 500 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et comptés positivement vers les champs faibles. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Les standards internes sont: le tétraméthylsilane (Me_4Si) pour le ^{1}H et le $^{13}C\{^{1}H\}$, l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour le $^{31}P\{^{1}H\}$ et l'acide trifluoroacétique (CF_3COOH) pour le $^{19}F\{^{1}H\}$. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire la multiplicité des signaux:

- J_{AB} : constante de couplage entre les atomes A et B.
- s : singulet.
- d : doublet.
- dd : doublet dédoublé.
- t : triplet.
- q : quadruplet.
- m : multiplet.
- arom : aromatique.

Les spectres de **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** ^{1}H pour le suivi de la formation des nanoparticules ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Advance 500 MHz équipé d'une cryosonde.

Les **spectrométries de masse (SM)** par impact électronique ont été effectuées sur un appareil Hewlett Packard 5989A avec une énergie de 70 eV. Les spectres de masse par ionisation chimique (Cl, gaz réactant : NH_3 ou CH_4) ou ionisation électrospray ont été réalisés sur un appareil Nermag R10-10 au Service commun de spectrométrie de masse de la Structure Fédérative de Toulouse de l'Université Paul Sabatier.

Les analyses par **Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)** ont été réalisées au laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée sur un appareil Agilent GC6890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne apolaire SGE BPX5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm) possède une phase stationnaire composée de 5 % de phénylméthylsiloxane.

Synthèse du complexe [Pd(nbd)(am)][40]

Dans un schlenk sous argon, 1.3 mL de norbornadiène (12.4 mmol) et 258 mg d'anhydride maléique (2.6 mmol) sont solubilisés dans 10 mL de THF anhydre. A cette solution sont ajoutés, sous agitation magnétique, 300 mg de $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ (0.3 mmol). Le milieu réactionnel rouge devient verdâtre après 30 minutes d'agitation à température ambiante. La solution est ensuite filtrée sur célite et rincée avec du THF anhydre (3 × 5 mL). Le filtrat est concentré sous vide de rampe et un solide jaune est isolé par précipitation dans 5 mL d'éther diéthylique. Le complexe est obtenu après plusieurs lavages à l'éther et évaporation du solvant sous vide de rampe sous forme d'un solide jaune.
Rendement : 74 % (0.2 mmol, 64 mg)

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_2$ + norbornadiène): δ 5.75 (s, 2H, C=C-*H*), 5.50 (s, 2H, C=C-*H*), 4.68 (s, 2H, C=C-*H*), 3.77 (m, 2H, C*H*), 1.55 (d, 1H, ^{3}J=7.5 Hz, CH_2), 0.78 (d, 1H, ^{3}J=7.5 Hz, CH_2).
IR (KBr, ν cm^{-1}): 3099 (=C-H), 2937 (C-H), 1813(C=O), 1746 (C=O), 1621 (C=C), 1458 (C=C), 1225 (C-O).
Analyse élémentaire : Calculé pour $C_{11}H_{10}O_3Pd$ (M = 296.62): C 44.57%, H 3.40%. Expérimental: C 44.43%, H 3.31%.

Synthèse des nanoparticules de Palladium en milieu organique

*Procédure générale de synthèse par décomposition du [$PdCl_2$(COD)] (**a**).*

Dans la procédure standard, 100 mg de [$PdCl_2$(COD)] (0.35 mmol) et 0.2 équivalents de ligand (0.07 mmol) sont placés sous pression réduite et sous agitation magnétique dans une bouteille Fischer-Porter. Les réactifs sont solubilisés dans 80 mL de THF anhydre préalablement dégazé et le milieu réactionnel est mis sous 3 bar d'hydrogène pendant 15 minutes à température ambiante. La solution initialement jaune devient noire en quelques minutes. L'agitation magnétique et la pression en hydrogène sont maintenues pendant 18 h. Après cette période, la pression en hydrogène est éliminée et la solution colloïdale noire est concentrée à la rampe à vide. Le résidu noir est ensuite dispersé dans 2 mL de THF et quelques gouttes de la solution sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone pour être analysées par microscopie électronique en transmission (MET). Les nanoparticules sont caractérisées par infrarouge (IR).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 2 (Pd2a).

La quantité de ligand **2** utilisée est de 26.5 mg (0.07 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 20 - 80 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2959 (C-H), 1702 (C=O), 1465 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 3 (Pd3a).

La quantité de ligand **3** utilisée est de 30.0 mg (0.07 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 5-100 nm.

IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3431 (O-H), 2959 (C-H), 1767-1697 (C=O), 1461 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 6 (Pd6a).

La quantité de ligand **6** utilisée est de 12.2 mg (0.035 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 15-50 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2929 (C-H), 1454 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 7 (Pd7a).

La quantité de ligand **7** utilisée est de 13.9 mg (0.035 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3306 (OH), 2924-2854 (C-H), 1647-1458 (C=C).

*Procédure générale de synthèse par décomposition du [Pd (allyl)Cl]$_2$ (**b**).*

Dans la procédure standard, 50 mg de [Pd(allyl)Cl]$_2$ (0.27 mmol) et 0.2 équivalents de ligand (0.055 mmol) sont placés sous pression réduite et sous agitation magnétique dans une bouteille Fischer-Porter. Les réactifs sont solubilisés dans 80 mL de THF anhydre préalablement dégazé et le milieu réactionnel est mis sous 3 bar d'hydrogène pendant 15 minutes à température ambiante. La solution initialement jaune devient noire en quelques minutes. L'agitation magnétique et la pression en hydrogène sont maintenues pendant 18 h. Après cette période, la pression en hydrogène est éliminée et la solution colloïdale noire est concentrée à la rampe à vide. Le résidu noir est ensuite dispersé dans 2 mL de THF et quelques gouttes de la solution sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone pour être analysées par microscopie électronique en transmission (MET). Les nanoparticules sont caractérisées par infrarouge (IR).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 2 (Pd2b).

La quantité de ligand **2** utilisée est de 20.7 mg (0.055 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 10 - 280 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2958 - 2929 (C-H), 1701 (C=O), 1465 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 3 (Pd3b).

La quantité de ligand **3** utilisée est de 23.2 mg (0.055 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 10 - 80 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3439 (OH), 2963 (C-H), 1770 - 1688 (C=O), 1458 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 6 (Pd6b).

La quantité de ligand **6** utilisée est de 19.2 mg (0.055 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 10 - 100 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2922 (C-H), 1458 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 7 (Pd7b).

La quantité de ligand **7** utilisée est de 21.7 mg (0.055 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 5 - 85 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3310 (OH), 2924 - 2854 (C-H), 1458 (C=C).

*Procédure générale de synthèse par décomposition du $[Pd_2(dba)_3.CHCl_3]$ (**c**).*

Dans la procédure standard, 100 mg de [$Pd_2(dba)_3.CHCl_3$] (0.19 mmol) et 0.2 équivalents de ligand (0.039 mmol) sont placés sous pression réduite et sous agitation magnétique dans une bouteille Fischer-Porter. Les réactifs sont solubilisés dans 80 mL de THF anhydre préalablement dégazé et le milieu réactionnel est mis sous 3 bar d'hydrogène pendant 15 minutes à température ambiante. La solution initialement rouge devient noire en quelques minutes. L'agitation magnétique et la pression en hydrogène sont maintenues pendant 18 h. Après cette période, la pression en hydrogène est éliminée et la solution colloïdale noire est concentrée à la rampe à vide. Le précipité noir obtenu est lavé au pentane (3 x 5 mL) et séché sous pression réduite. Le résidu noir est ensuite dispersé dans 2 mL de THF et quelques gouttes de la solution sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone pour être analysées par microscopie électronique en transmission (MET). Les nanoparticules sont caractérisées par infrarouge (IR) et analyse élémentaire (AE).

- Nanoparticules de Pd sans agent stabilisant (Pdc).

MET (taille des nanoparticules en nm): 50 nm.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 2 (Pd2c).

La quantité de ligand **2** est de 14.6 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 3.5 nm.
IR (KBr, $\nu\ cm^{-1}$): 2958 (C-H), 1701 (C=O), 1458 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 3 (Pd3c).

La quantité de ligand **3** est de 16.4 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 1.9 nm.
IR (KBr, $\nu\ cm^{-1}$): 3401 (OH), 3064 - 3018 (=C-H), 2923 - 2848 (C-H), 1684 (C=O), 1458 (C=C).

Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{27}H_{23}NO_4$: Pd 55.60%, C 33.87%, H 2.42%, N 1.46%. Expérimental: Pd 39.41%, C 40.52%, H 4.67%, N 1.58%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 4 (Pd4c).

La quantité de ligand **4** utilisée est de 13.5 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2954 - 2922 - 2846 (C-H), 1695 (C=O), 1464 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{22}H_{22}N_2O_2$: Pd 60.60%, C 30.10%, H 2.51%, N 3.19%. Expérimental: Pd 45.38%, C 30.36%, H 3.22%, N 1.58%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 6 (Pd6c).

La quantité de ligand **6** utilisée est de 15.3 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 3.6 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2915 - 2841 (C-H), 1653 - 1458 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{26}H_{25}N$: Pd 60.22%, C 35.34%, H 2.85%, N 1.59%. Expérimental: Pd 60.74%, C 24.12%, H 2.14%, N 1.64%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 7 (Pd7c).

La quantité de ligand **7** utilisée est de 13.4 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 2.4 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3425 (OH), 2959 - 2926 - 2856 (C-H), 1638 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{27}H_{27}NO_2$: Pd 57.27%, C 34.89%, H 2.93%, N 1.51%. Expérimental: Pd 57.28%, C 26.82%, H 2.44%, N 0.90%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 8 (Pd8c).

La quantité de ligand **8** utilisée est de 13.6 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 2.0 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2959 - 2919 - 2863 (C-H), 1617 - 1457 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{22}H_{26}N_2$: Pd 62.56%, C 31.07%, H 3.08%, N 3.29%. Expérimental: Pd 45.31%, C 29.63%, H 3.51%, N 1.41%.

*Procédure générale de synthèse par décomposition du [Pd(nbd)(am)] (**d**).*

Dans la procédure standard, 50 mg de [Pd(nbd)(am)] (0.17 mmol) et 0.2 équivalents de ligand (0.034 mmol) sont placés sous pression réduite et sous agitation magnétique dans une bouteille Fischer-Porter. Les réactifs sont solubilisés dans 80 mL de THF anhydre préalablement dégazé et le milieu réactionnel est mis sous 3 bar d'hydrogène pendant 15 minutes à température ambiante. La solution initialement crème devient grise en quelques minutes. L'agitation magnétique et la pression en hydrogène sont maintenues pendant 18 h. Après cette période, la pression en hydrogène est éliminée et la solution colloïdale noire est concentrée à la rampe à vide. Le précipité noir obtenu est lavé à l'éther (3 x 5 mL) et séché sous pression réduite. Le résidu noir est ensuite dispersé dans 2 mL de THF et quelques gouttes de la solution sont déposées sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone pour être analysées par microscopie électronique en transmission (MET). Les nanoparticules sont caractérisées par infrarouge (IR), analyse élémentaire (AE) et diffraction des rayons X en poudre (DRX).

- Nanoparticules de Pd sans agent stabilisant (Pdd).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 2 (Pd2d).

La quantité de ligand **2** utilisée est de 13.6 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2961 - 2925 - 2853 (C-H), 1700 (C=O), 1650 – 1465 (C=C).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 3 (Pd3d).

La quantité de ligand **3** utilisée est de 14.3 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 1.41 ± 0.62 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3398 (OH), 2963- 2916 - 2848 (C-H), 1767 - 1696 (C=O).

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 4 (Pd4d).

La quantité de ligand **4** utilisée est de 11.7 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats. Pas homogènes en taille
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2960 - 2921 - 2852 (C-H), 1702 (C=O), 1458 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{22}H_{22}N_2O_2$: Pd 60.60%, C 30.10%, H 2.51%, N 3.19%. Expérimental: Pd 71.01%, C 18.75%, H 2.05%, N 0.57%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 6 (Pd6d).

La quantité de ligand **6** utilisée est de 11.8 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats. Pas homogènes en taille.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2922 (C-H), 1561 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{26}H_{25}N$: Pd 60.22%, C 35.34%, H 2.85%, N 1.59%. Expérimental: Pd 65.38%, C 18.27%, H 1.58%, N 0.67%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 7 (Pd7d).

La quantité de ligand **7** utilisée est de 13.4 mg (0.039 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): 1.93 ± 0.77 nm.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 3395 (OH), 2959 - 2915 - 2849 (C-H), 1561 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{27}H_{27}NO_2$: Pd 57.27%, C 34.89%, H 2.93%, N 1.51%. Expérimental: Pd 40.31%, C 36.21%, H 2.92%, N 1.17%.

- Nanoparticules de Pd stabilisées par le ligand 8 (Pd8d).

La quantité de ligand **8** utilisée est de 10.7 mg (0.034 mmol).

MET (taille des nanoparticules en nm): agglomérats.
IR (KBr, $\nu\, cm^{-1}$): 2959 - 2863 (C-H), 1457 (C=C).
Analyse élémentaire: Calculé pour $Pd_5C_{22}H_{26}N_2$: Pd 62.56%, C 31.07%, H 3.08%, N 3.29%. Expérimental: Pd 77.83%, C 12.27%, H 1.25%, N 0.64%.

Synthèse des nanoparticules de Palladium en milieu liquide ionique

Dans une bouteille Fischer-Porter, le [Pd(nbd)(am)] (0.05 mmol, 14.8 mg) et 0.01 mmol de ligand (**3**: 4.3 mg, **7**: 4 mg) dispersés dans 5 mL de [BMI][PF_6] sont mis sous agitation magnétique et sous vide de rampe pendant 30 minutes. Le système est ensuite pressurisé sous 3 bar d'hydrogène et le milieu est agité à température ambiante pendant 5 h.

Expériences de couplage C-C de Suzuki en milieu organique

Dans un Schlenk sous argon, sont introduits respectivement les nanoparticules préformées (0.01 mmol, 1.0 mol%), 183 mg d'acide phényl-boronique (1.5 mmol), 212 mg de carbonate

de sodium (2.0 mmol) solubilisés dans 1 mL d'eau préalablement dégazée sous argon pendant 30 min. Après une solubilisation des réactifs dans 3 mL de toluène anhydre, 1.0 mmol de substrat dérivé de bromure d'aryle est additionné au milieu réactionnel (105 µL de bromobenzène, 125 µL de p-méthoxybromobenzène, 138 µL de p-trifluorométhylbromobenzène). La réaction est réalisée à 65 °C pendant 6 h. Le catalyseur se retrouve en fin de réaction à l'interface entre la phase organique contenant les produits de la réaction et la phase aqueuse contenant la base. Au bout de 6 h, 100 µL de phase organique sont prélevés, dilués dans 2 mL de diéthyléther puis filtrés sur célite. Le mélange est lavé avec 2 mL de NaOH 1M puis la phase organique analysée par chromatographie en phase gazeuse afin de déterminer la conversion en substrat.

Conditions CPG: 40 °C (5 min) et gradient de 15 °C par minute jusqu'à 300 °C.

Expériences de couplage C-C de Suzuki en milieu liquide ionique

Nanoparticules préformées en milieu organique (THF)

Les nanoparticules préformées (0.01 mmol, 3.0 mol%) en solution dans 1 mL de [BMI][PF_6] sont introduites dans un Schlenk sous argon. La solution prend une coloration grise sous agitation à température ambiante. 61 mg d'acide phényl-boronique (0.5 mmol), 71 mg de carbonate de sodium (0.7 mmol) solubilisés dans 0.3 mL d'eau préalablement dégazée sous argon pendant 30 min et 0.3 mmol de substrat (35 µL de bromobenzène, 42 µL de p-méthoxybromobenzène) sont ajoutés respectivement au milieu réactionnel. La réaction est réalisée à 65 °C pendant 6 h, température à laquelle la solution devient noire. Au bout de 6 h, le milieu réactionnel est dilué dans 10 mL de diéthyléther et lavé plusieurs fois avec une solution de NaOH 1M (3 × 5 mL) puis avec de l'eau jusqu'à neutralisation du pH de la phase éthérée. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre, concentrée et analysée par RMN ^{1}H.

Nanoparticules préformées en milieu liquide ionique [BMI][PF_6]

La solution de nanoparticules dispersées dans 1 mL de [BMI][PF_6] (0.01 mmol de Pd) et stabilisées par 0.2 équivalents de ligand **3** et **7** (0.002 mmol) est placée dans un Schlenk sous argon. 183 mg d'acide phényl-boronique (1.5 mmol), 212 mg de carbonate de sodium (2.0 mmol) solubilisés dans 1 mL d'eau préalablement dégazée sous argon pendant 30 min et 1 mmol de substrat (105 µL de bromobenzène, 125 µL de p-méthoxybromobenzène, 138 µL de p-trifluorométhylbromobenzène) sont introduits respectivement au milieu réactionnel. La réaction est réalisée à 65 °C pendant 6 h. La solution est refroidie à température ambiante et extraite au cyclohexane (5 × 3 mL). La phase organique est lavée successivement avec une solution de NaOH 1M et d'eau puis séchée sur sulfate de sodium anhydre, concentrée et analysée par CPG.

Conditions CPG: 40 °C (5 min) et gradient de 15 °C par minute jusqu'à 300 °C.

3.4 Références

[1] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev*. **2002**, *102*, 3757.

[2] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem*. **1998**, *22*, 1179.

[3] J. A. Aiken III, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 1.

[4] R. G. Finke dans *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications*, (Eds: D. L. Feldheim, C. A. Foss Jr.), Marcel Dekker, New York, **2002**, Chapitre 2, 17.

[5] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.

[6] G. Schmid, S. Emde, V. Maihack, W. Meyer-Zaika, S. Peschel, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *107*, 95.

[7] A. Duteil, G. Schmid, W. Meyer-Zaika, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. **1995**, 31.

[8] F. Dassenoy, K. Philippot, T. Ould Ely, C. Amiens, P. Lecante, E. Snoeck, A. Mosset, M. J. Casanove, B. Chaudret, *New. J. Chem*. **1998**, *22*, 703.

[9] I. Favier, S. Massou, E. Teuma, K. Philippot, B. Chaudret, M. Gómez, *Chem. Commun.* **2008**, 3296.

[10] A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res*. **2000,** 33, 27.

[11] M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev*. **2004**, *104*, 293.

[12] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801.

[13] V. P. Ananikov, N. V. Orlov, I. P. Beletskaya, V. N. Khrustalev, M. Y. Antipin, T. V. Timofeeva, *J. Am. Chem. Soc*. **2007**, *129*, 7252.

[14] E. Ramirez, S. Jansat, K. Philippot, P. Lecante, M. Gómez, A. M. Masdeu-Bultó, B. Chaudret, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4601.

[15] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M. J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*, 565.

[16] M. Gómez, K. Philippot, V. Collière, P. Lecante, G. Muller, B. Chaudret, *New J. Chem*. **2003**, *27*, 114.

[17] S. Jansat, D. Picurelli, K. Pelzer, K. Philippot, M. Gómez, G. Muller, P. Lecante, B. Chaudret, *New J. Chem*. **2006**, *30*, 115.

[18] K. Pelzer, O. Vidoni, K. Philippot, B. Chaudret, V. Collière, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 118.

[19] a) J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Langmuir* **1998**, *14*, 2730; b) J. U. Köhler, J. S. Bradley, *Catal. Lett.*, **1997**, *45*, 203; c) H. Bönnemann, G. A. Braun, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1992; d) H. Bönnemann, G. A. Braun, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1200.

[20] A. Kraynov, R. Richards, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 884.

[21] J. Liu, J. Alvarez, W. Ong, E. Román, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2001**, *17*, 6762.

[22] L. Strimbu, J. Liu, A. E. Kaifer, *Langmuir* **2003**, *19*, 483.

[23] L. Durán Pachón, G. Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem*. **2008**, *22*, 288.

[24] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97.

[25] S. Hashiguchi, A. Fujii, K. J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl*. **1997**, *36*, 288.

[26] M. Tamura, H. Fujihara, *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 15742.

[27] S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillón, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 1592.

[28] I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M. R. Axet, S. Castillón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2459.

[29] J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3577.

[30] D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1884.

[31] A. Imre, D. L. Beke, E. Gontier-Moya, I. A. Szabo, E. Gillet, *Appl. Phys. A* **2000**, *71*, 19.

[32] M. Gómez, I. Favier dans *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The issue of Size Control*, (Eds: B. Corain, G. Schmid, N. Toshima), Elsevier, **2008**, Chapitre 31, 427.

[33] K. Philippot, B. Chaudret, *C. R. Chimie* **2003**, *6*, 1019.

[34] B. Chaudret, *C. R. Physique* **2005**, *6*, 117.

[35] T. O. Ely, C. Amiens, B. Chaudret, *Chem. Mater.* **1999,** *11,* 526.

[36] C. Pan, K. Pelzer, K. Philippot, B. Chaudret, F. Dassenoy, P. Lecante, M. J. Casanove, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123,* 7584.

[37] D. Wostek-Wojciechowska, J. K. Jeszka, C. Amiens, B. Chaudret, P. Lecante, *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *287*, 107.

[38] I. Favier, M. Gómez, G. Muller, D. Picurelli, A. Nowicki, A. Roucoux, J. Bou, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *105*, 2772.

[39] O. Vidoni, K. Philippot, C. Amiens, B. Chaudret, O. Balmes, J. O. Malm, J. O. Bovin, F. Senocq, M. J. Casanove, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3736.

[40] K. Itoh, F. Ueda, K. Hirai, Y. Ishii, *Chem. Lett.* **1977**, *6*, 877.

[41] C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011.

[42] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

[43] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

[44] S. R. Chemler, D. Trauner, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4544.

[45] S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263.

[46] P. Deprez, J. Guillaume, R. Becker, A. Corbier, S. Didierlaurent, M. Fortin, D. Frechet, G. Hamon, B. Heckmann, H. Heitsch, H. W. Kleeman, J. P. Vevert, J. C. Vincent, A. Wagner, J. Zhang, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 2357.

[47] K. C. Nicolaou, J. M. Ramanjulu, S. Natarajan, S. Bräse, H. Li, C. N. C. Boddy, F. Rübsam, *Chem. Commun*. **1997**, 1899.

[48] J. P. Corbet, G. Mignani, *Chem. Rev*. **2006**, *106*, 2651.

[49] C. Amatore, A. Jutand, M. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.

[50] C. Amatore, A. Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 314.

[51] N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 54.

[52] B. Crociani, S. Antonaroli, A. Marini, U. Matteoli, A. Scrivanti, *Dalton Trans*. **2006**, 2698.

[53] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, A. Lledos, F. Maseras, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4459.

[54] A. A. C. Braga, N. H. Morgon, G. Ujaque, F. Maseras, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127,* 9298.

[55] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9551.

[56] L. Djakovitch, M. Wagner, C.G. Hartung, M. Beller, K. Koehler, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 121.

[57] R. Y. Lai, C. L. Chen, S. T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 979.

[58] Y.-C. Lai, H.-Y. Chen, W.-C. Hung, C.-C. Lin, F.-E. Hong, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9484.

[59] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, *14*, 1810.

[60] J. Durand, F. Fernández, C. Barrière, E. Teuma, K. Gómez, G. González, M. Gómez, *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, 739.

Chapitre 4

Nanoparticules de palladium stabilisées en milieu liquide ionique. Applications en catalyse.

4.1 Introduction

Les liquides ioniques désignés sous le nom de sels fondus sont des électrolytes composés uniquement d'ions, liquides à une température inférieure à 100 °C et possédant une tension de vapeur négligeable, une faible viscosité et une excellente stabilité thermique et chimique.[1,2] Certains d'entre eux ne se décomposent qu'à des températures supérieures à 400 °C. Les structures des liquides ioniques rencontrées le plus souvent dans la littérature correspondent à des cations organiques volumineux, principalement dérivés d'alkyl imidazolium, pyridinium, ammonium, phosphonium, pyrrolidinium et des anions inorganiques (Figure 4.1).

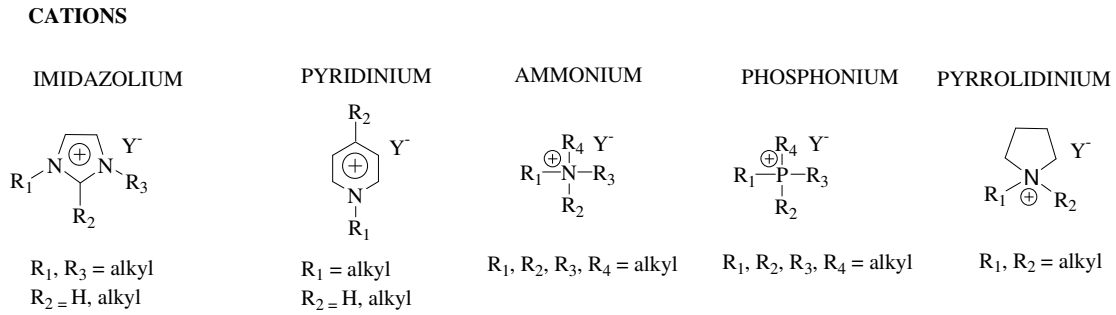


Figure 4.1 Structures classiques des liquides ioniques

Les propriétés physico-chimiques de ces sels permettent de les considérer comme une alternative « verte » aux composés organiques volatiles (COVs), notamment les solvants chlorés.[3,4] Cependant leur toxicité et leur biodégradabilité n'ont jamais été complètement déterminées et leur synthèse présente souvent une étape de métathèse limitant leur crédibilité en tant que solvant « propre ».[5] De ce fait, des efforts ont alors été réalisés dans le développement de nouvelles voies de préparation et de caractérisation analytique des liquides ioniques.[6,7,8,9] Ces derniers sont généralement synthétisés en deux étapes par une simple *N*-

alkylation du cation par des halogénures d'alkyles suivie d'une association avec un halogénure métallique.

Les liquides ioniques possèdent une faible miscibilité avec les solvants et les substrats polaires et apolaires mais permettent de dissoudre certains gaz à différentes concentrations (CO_2, éthane, méthane, argon, oxygène, hydrogène) et les précurseurs organométalliques.[1,10] Ainsi, ces sels ioniques sont utilisés en catalyse bi-phasique pour immobiliser le catalyseur et faciliter son recyclage et la récupération des produits par simple décantation ou extraction. Ces systèmes bi-phasiques présentent à la fois les avantages de la catalyse homogène (meilleure efficacité du catalyseur et conditions de réaction douces) et de la catalyse hétérogène (récupération du catalyseur et séparation aisée des produits).[11,12] De plus, ces solvants non conventionnels sont considérés comme des superstructures polymériques, formées par une association de liaisons d'hydrogènes entre les cations et les anions.[13] Ils peuvent alors induire des réactivités chimiques particulières dans les procédés catalytiques énantiosélectifs.[14]

Le groupe de Jairton Dupont reporte une large gamme de catalyseurs sous forme de nanoparticules de métaux de transition dispersées en milieu liquide ionique. Des particules de Ir,[15,16] Rh,[15] Ru,[17] Pt,[18] Pd,[19] Ni[20] et Au[21] de diamètre inférieur à 10 nm sont obtenues par une même procédure de décomposition de précurseur organométallique sous 4 atm d'hydrogène à 75 °C dans les liquides possédant un cation imidazolium et un contre ion PF_6, BF_4 ou NTf_2. Le comportement catalytique de ces systèmes a été principalement testé en hydrogénation d'oléfines et de composés aromatiques depuis que Dyson et al. ont démontré la solubilité de l'hydrogène dans plusieurs liquides ioniques.[22]

Des analyses de microscopie électronique en transmission et de diffraction des rayons X montrent la formation de nanoparticules de Ir et de Rh de diamètre moyen 2.0 - 2.5 nm par réduction des complexes $[IrCl(COD)]_2$ et $RhCl_3$ dans le $[BMI][PF_6]$.[15,16] Ces catalyseurs sont isolés, redispersés en milieu liquide ionique ou dans l'acétone pour des applications en hydrogénation d'arènes. Les particules d'iridium peuvent être réutilisées jusqu'à sept fois sans perte d'activité alors que les particules de rhodium s'agglomèrent après hydrogénation. Aussi, la réduction d'arènes substitués comme l'anisole, le toluène, l'acétophénone catalysée par les colloïdes d'Ir est concomitante avec l'hydrogénolyse de la liaison C-O suggérant le

comportement hétérogène des espèces actives. Il est démontré également que la présence d'eau dans le milieu réactionnel induit la décomposition partielle du liquide ionique entrainant la synthèse de phosphates, de fluorure d'hydrogène et de fluorures de rhodium et d'iridium.[15]

La différence de solubilité des substrats et des produits d'hydrogénation d'arènes dans le [BMI][PF_6] a été exploitée pour contrôler la sélectivité de la réaction catalytique.[17] En effet, l'étude du diagramme de phase tertiaire benzène/cyclohexène/[BMI][PF_6] indique un maximum de 1% de concentration en cyclohexène soluble dans le liquide ionique lorsque 4% de benzène sont présents dans cette même phase. Ceci permet d'extraire le produit au cours de la réduction du benzène catalysée par des nanoparticules de Ru stabilisées dans le [BMI][PF_6], le [BMI][BF_4] et le [BMI][OTf]. La sélectivité en cyclohexène est limitée à 39% dans le [BMI][PF_6] obtenue à très faible conversion du substrat. Malgré cela, ces résultats sont un rare exemple d'hydrogénation partielle du benzène par des particules solubles de métaux de transition. Précédemment, peu d'études réalisées en catalyse biphasique attribuaient la sélectivité de la réaction à des différences de solubilité des diènes et des monoènes dans le liquide ionique.[23, 24]

Dupont et al. ont utilisé des nanoparticules de Pd stabilisées dans différents liquides ioniques pour l'hydrogénation du 1,3-butadiène.[19] Une sélectivité de 72% en but-1-ène à 99% de conversion du substrat est obtenue dans le [BMI][BF_4] à 40 °C sous 4 atm d'hydrogène. Ces études ont montré que la sélectivité des produits de réduction dépend de l'anion du liquide ionique. En effet, des concentrations plus élevées en butane et en *cis*-but-2-ène (produit d'isomérisation des oléfines internes) se forment dans le [BMI][PF_6]. Comme précédemment, les différences de solubilité du substrat (1,3-butadiène) et des produits de réduction (but-1-ène, but-2-ène) en milieu liquide ionique semblent être à l'origine de la sélectivité de la réaction.

A l'inverse, les PtNPs, de 2 - 2.5 nm de diamètre, synthétisées par décomposition du [$Pt_2(dba)_3$] à 40 °C sous 4 atm d'hydrogène dans le [BMI][PF_6] ne donnent pas de produits de réduction partielle de diènes (1,3-cyclohexadiène) ou d'arènes (benzène, toluène).[18] Dans tous les cas, les nanoparticules isolées, redispersées en milieu liquide ionique ou en solvant

organique, catalysent l'hydrogénation totale des substrats et peuvent être réutilisées plusieurs fois sans changement significatif d'activité.

Les liquides ioniques jouent le rôle de solvant dans de nombreuses réactions catalytiques mais aussi d'agents stabilisants des nanoparticules métalliques. Bien que le mode de stabilisation n'ait jamais été clairement mis en évidence, il est fortement suggéré que les liquides ioniques agissent comme des superstructures polymériques créant à la fois une barrière électrostatique et stérique entre les particules.[18] Cette hypothèse est similaire aux modèles proposés pour la stabilisation des nanoclusters par les polyoxo-anions et les sels de tétraalkylammonium.[25,26] En effet, des études par MET à haute résolution réalisées sur des colloïdes de Pt dispersés dans les liquides ioniques à fonction imadozolium montrent de fortes fluctuations de densité de contraste caractéristiques de substances amorphes.[27,28] Ces observations sont une forte indication de l'interaction du liquide ionique à la surface métallique. De plus, des analyses par SAXS (Small Angle X-ray Scattering) indiquent la formation d'une couche protectrice de sels ioniques autour des particules d'iridium et de platine.[27,29] Aussi, des résultats intéressants obtenus par spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) indiquent la présence de fluor, de carbone et d'oxygène à la surface des clusters stabilisés dans le [BMI][BF_4] et [BMI][PF_6] mettant en évidence l'interaction de l'anion du liquide ionique avec le métal.[19,27,29] Ce mode de stabilisation est identique à la stabilisation électrostatique de type DLVO (Derjaugin-Landau-Verwey-Overbeek).[26] Par ailleurs, le groupe de Jairton Dupont décrit un nouveau mode de coordination et de stabilisation de particules d'Au par le liquide ionique fonctionnalisé, le 1-triéthylène glycol monométhyl éther-3-méthylimidazolium méthanesulfonate.[21] Des expériences de spectroscopie SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) de la solution colloïdale obtenue par réduction à l'hydrazine de l'acide chloroaurique montrent une bande de vibration caractéristique de la liaison Au-N à 276 cm^{-1}. Ces résultats mettent en évidence l'interaction entre un des deux atomes d'azote du cycle imidazolium du liquide ionique et les atomes d'Au en surface et l'absence de coordination de la fonction éther du sel ionique avec la surface métallique. Ceci suggère le rôle décisif du liquide ionique dans la stabilisation des particules et des agrégats d'Au. Deux modes de stabilisation sont proposés par les auteurs : 1) l'encombrement stérique de la chaîne éthérée greffée au cation imidazolium crée une barrière

entre les clusters et 2) la stabilisation du cation par une coordination du cycle imidazolium crée une couche protectrice ionique autour des particules.

Dans notre équipe de recherche, des expériences de RMN DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY) réalisées sur des nanoparticules de Pd dispersées dans le [BMI][PF_6] et le [BMI][NTf_2] en absence ou en présence de ligands organiques, ont permis de mettre en évidence les interactions du liquide ionique et des composés organiques avec la surface métallique.[30]

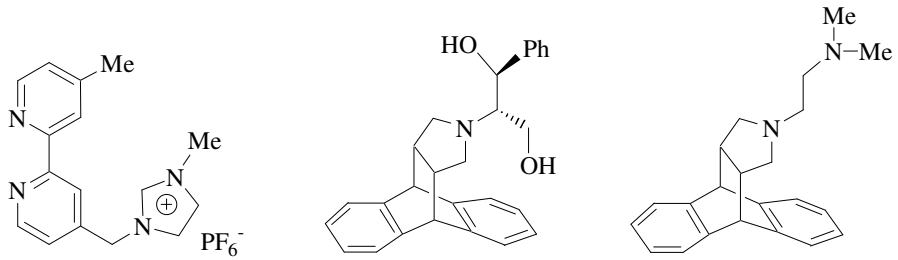
Les effets des liquides ioniques sur la stabilisation, la taille et la solubilité des catalyseurs métalliques sont des facteurs importants en catalyse. Cependant, il a également été démontré que ces solvants n'étaient pas sans réactivité et pouvaient être à l'origine de complexes carbéniques *N*-hétérocycliques coordonnés à la surface des nanoparticules. Ces espèces ont été mises en évidence par Finke et al. par des études spectroscopiques RMN ^{2}D de la formation de nanoparticules à partir du précurseur [Ir(COD)$(MeCN)_2$]BF_4 solubilisé dans un mélange [BMI][NTf_2]/acétone et en présence du 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène.[31] L'échange H/D catalysé par les particules montre une incorporation du deutérium en position 2 et 4 de l'imidazolium seulement après une période d'induction. Récemment, le groupe de Dupont a décrit des réactions d'échange de D/H préférentiellement en positions 4 et 5 du cation imidazolium observées au cours de réactions d'hydrogénation catalysées par des précurseurs et des nanoparticules d'Ir dispersés dans des liquides ioniques deutérés.[32] Les échanges H/D ne se produisent que lorsque la conversion du substrat d'hydrogénation (alcène) est totale et l'alcane n'incorpore pas de deutérium. Ces observations suggèrent une forte coordination des carbènes à la surface métallique et ces derniers sont facilement déplacés par l'alcène. De plus, un test poison au Hg induit une diminution de la vitesse d'hydrogénation du cyclohexène et d'échange D/H catalysées par le complexe [Ir(COD)(PCy_3)(py)]PF_6 indiquant la présence simultanée de complexes et de particules d'iridium à l'état d'oxydation (0).

Bien que ces solvants non usuels, possédant un cycle imidazolium, aient largement été décrits comme de bons agents stabilisants pour les nanoparticules de métaux de transition,[33] une agglomération est possible et peut provoquer une perte d'activité catalytique. De ce fait,

d'autres types de stabilisants peuvent être additionnés afin de former des catalyseurs plus stables. Notre groupe de recherche a étudié l'influence du solvant et le rôle décisif des nanoparticules de Pd générées *in situ* dans la réaction de Suzuki.[34] Pour cela, les clusters ont été synthétisés à partir de précurseur moléculaire en présence de différents ligands dérivés du norbornène dans le [BMI][PF_6]. Aussi, Huang et al. démontrent la très bonne activité et sélectivité de nanoparticules de Pd stabilisées par la phénanthroline et dispersées dans le [BMI][PF_6] dans la réaction d'hydrogénation des oléfines. Le système catalytique peut être utilisé plusieurs fois sans perte d'activité. En absence de ligand, une agrégation et une précipitation des particules sont observées.[35]

Dans le cadre d'une collaboration avec le Pr. Jairton Dupont, j'ai réalisé un stage de trois mois au sein de son équipe dans le Laboratoire de Catalyse Moléculaire à l'Université Fédérale de Rio Grande do Sul à Porto Alegre (Brésil). Ce groupe de recherche présente une large expérience dans la synthèse et la caractérisation de nanoparticules de nombreux métaux de transition dispersées en milieu liquide ionique et leurs applications en catalyse biphasique, couplage C-C et hydrogénation d'oléfines et d'arènes.[10,36]

Dans ce contexte, l'objectif de mon stage a été de synthétiser des PdNPs dispersées en milieu liquide ionique [BMI][NTf_2] en présence d'un ligand ionophilique **10** dérivé de la 2,2'-bipyridine comportant un cation imidazolium et des ligands **7** et **8** dérivés du 9,10-dihydroanthracène comportant des groupes polaires (Figure 4.2). L'influence de ces composés organiques sur la stabilité, l'activité et la sélectivité des particules a été étudiée dans les réactions d'hydrogénation et de dismutation du 1,4-cyclohexadiène.[37] Ce composé, plus difficile à réduire que les diènes conjugués, a rarement été utilisé comme substrat dans des réactions catalysées par des particules métalliques. La réaction de dismutation a été choisie comme modèle pour vérifier la réactivité de surface des nanoparticules.[38]



10 **7** **8**

Figure 4.2 Ligands organiques utilisés comme agents stabilisants des PdNPs en milieu liquide ionique.

4.2 Résultats et discussion

4.2.1 Synthèse de nanoparticules en milieu liquide ionique

La voie générale de synthèse des nanoparticules en milieu liquide ionique est basée sur une méthodologie utilisée dans le laboratoire et légèrement modifiée.[39,40] Il s'agit d'une réaction d'insertion intramoléculaire du diméthylallène **12** dans la liaison σ Pd-C du chloropalladacycle azoté à 5 membres **11** conduisant à la formation d'un complexe η^3-allylique. Un réarrangement intramoléculaire de ce précurseur allylique permet de former des espèces de Pd(0) et des espèces N-hétérocycliques cationiques (Schéma 4.1).[39,41]

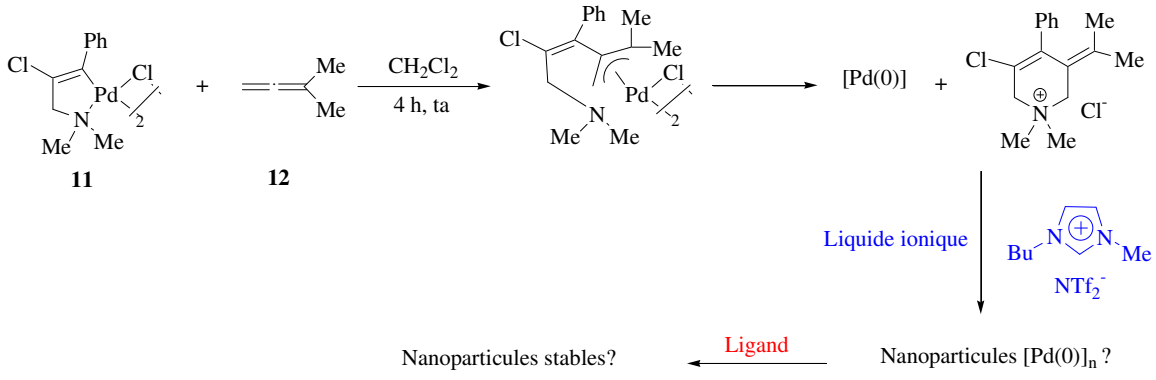


Schéma 4.1 Voie de synthèse générale des PdNPs en milieu liquide ionique

Cette synthèse est réalisée dans le dichlorométhane pendant 4 h à température ambiante. La solution colloïdale noire, obtenue instantanément, est ensuite dispersée dans le [BMI][NTf_2]. Ce liquide ionique a été choisi pour son anion faiblement coordonnant et très peu basique, pour sa faible viscosité et faible sensibilité à l'eau et à l'air.[42] De plus, ses propriétés physico-chimiques permettent de solubiliser de nombreux précurseurs catalytiques, produits organiques et inorganiques ainsi que des matériaux polymériques.[43] Dans notre cas, il facilite la solubilisation des ligands **7**, **8** et **10**. Par ailleurs, le ligand ionophilique **10**, possédant une fonction bipyridine capable d'interagir avec la surface des particules et un fragment imidazolium, a été choisi en tant qu'agent stabilisant pouvant augmenter la solubilité du catalyseur dans la phase liquide ionique. En effet, le groupe de Jairton Dupont décrit la synthèse de ligands phosphine fonctionnalisées par un cation imidazolium et utilisés dans la préparation de nouveaux catalyseurs de type Grubbs ionophiliques de seconde génération. Ces complexes de ruthénium possèdent ainsi une haute affinité pour le milieu ionique et une bonne activité dans les réactions de métathèse en cycle fermé de diènes variés en condition biphasique [BMI][PF_6]/toluène.[44]

Dans l'objectif de vérifier le rôle des ligands organiques **7, 8** et **10** dans la stabilité et l'activité des particules en réaction d'hydrogénation et de dismutation du 1,4-cyclohexadiène, ces derniers ont été additionnés à la solution colloïdale avec différents rapports molaires Pd/Ligand (1/0.25, 1/0.5, 1/0.75 et 1/1).

4.2.2.1 Synthèse du palladacycle {Pd[κ^2-*C,N*-C=(Ph)C(Cl)CH_2NMe_2](μ-Cl)}$_2$

Le précurseur métallique **11** est obtenu d'après une procédure précédemment décrite dans la littérature et utilisée au laboratoire.[45,46] La réaction de chloropalladation entre la propargylamine, 3-(diméthylamino)-1-phényl-1-propyne et le $Li_2[PdCl_4]$ dans le méthanol chaud conduit à la formation du palladacycle dimérique à cinq chaînons stable à l'air (Schéma 4.2).

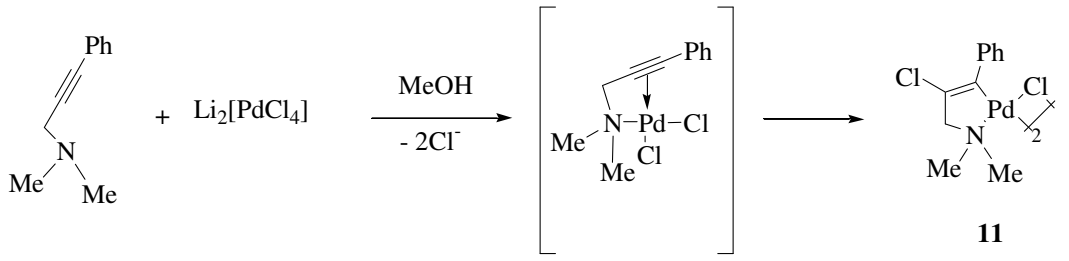


*Schéma 4.2 Synthèse du palladacycle **11** à partir de propargylamine et $Li_2[PdCl_4]$.*

D'un point de vue mécanistique, la propargylamine se coordonne au centre métallique par l'hétéroatome d'azote et par insertion intramoléculaire de la triple liaison dans la liaison Pd-Cl. L'addition nucléophile d'un ion chlorure sur la triple liaison du complexe de palladium permet d'obtenir l'isomère *trans* du palladacycle **11** désiré. Des études précédentes, réalisées au sein du laboratoire de Jairton Dupont, ont montré que la vitesse de réaction dépend de la concentration en ions chlorures dans le milieu réactionnel et que celle-ci diminue lorsque des propargylthioéthers sont utilisés comme réactifs.[46,47] En effet, la coordination de l'atome de soufre diminue l'électrophilie du palladium et donc l'activation du centre métallique vis-à-vis de la triple liaison. Le mécanisme et la sélectivité de la réaction vers le produit thermodynamiquement le plus stable de configuration *trans* ont été proposé à la suite de ces observations.

Le composé **11** obtenu avec un rendement de 85% est caractérisé par spectroscopies RMN ^{1}H, $^{13}C\ \{^{1}H\}$, infrarouge et analyse élémentaire. Les résultats d'analyse sont en accord avec ceux précédemment reportés dans la littérature.[45,46]

Par ailleurs, le complexe **11** a été utilisé comme précurseur catalytique dans la réaction de couplage C-C de Heck dans des conditions douces de température et de pression.[48] Il s'est révélé être l'un des plus actifs pour le couplage d'iodoarènes et de bromoarènes désactivés avec le *n*-butylacrylate et le styrène à température ambiante. Aussi, une meilleure activité avec les bromoarènes (TOF=85000 h^{-1}) par rapport aux chloroarènes (TOF<1000 h^{-1}) ont été obtenues pour des températures plus élévées (80-150 °C). Le test au Hg arrête la réaction d'arylation des oléfines indiquant la participation des espèces de Pd(0) dans la réaction

catalytique. Ce complexe semble agir comme un réservoir d'espèces de Pd(0) solubles et actives.

4.2.2.2 Synthèse du diméthylallène 12

Le 3-méthyl-1,2-butadiène, utilisé comme réactif de synthèse des nanoparticules de palladium dispersées en milieu liquide ionique, est obtenu en deux étapes d'après une méthodologie légèrement modifiée par rapport à celles décrites dans la littérature.[41, 49] La voie de synthèse est représentée dans le Schéma 4.3.

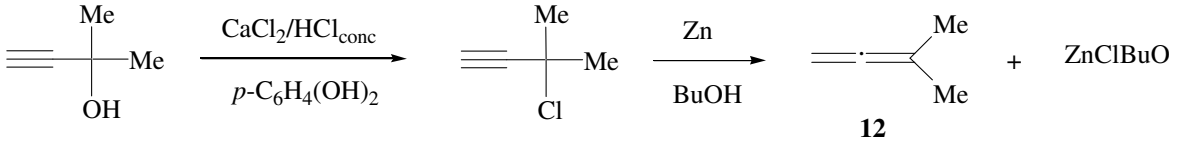


*Schéma 4.3 Méthode de préparation du 3-méthyl-1,2-butadiène **12**.*

Dans une première étape, le 3-chloro-3-méthyl-1-butyne est synthétisé par substitution nucléophile entre le 2-méthyl-3-butyn-2-ol et le chlorure de calcium en milieu acide et à température ambiante. L'hydroquinone est utilisée comme anti-oxydant. Une phase organique contenant le produit attendu se forme au cours de la réaction. Des études précédentes ont montré la formation d'un sous produit, le 2,3-dichloro-3-méthyl-but-1-ène identifié par spectroscopie RMN. Le 3-chloro-3-méthyl-1-butyne est alors purifié par deux distillations successives. Le liquide incolore est caractérisé par spectroscopie RMN ^{1}H et ^{13}C en accord avec les résultats précédemment reportés dans la littérature.[41,49]

Dans la deuxième étape, le 3-méthyl-1,2-butadiène **12** est synthétisé à partir du 3-chloro-3-méthyl-1-butyne et de la poudre de zinc activé dans le butanol. Cette réaction exothermique est amorcée par une addition lente du 3-chloro-3-méthyl-1-butyne. Le composé **12**, isolé avec un rendement de 68% après distillation, est caractérisé par spectroscopie RMN

^{1}H et ^{13}C. Les résultats d'analyse sont en accord avec ceux précédemment décrits dans la littérature.[41,49]

4.2.2 Applications en réaction d'hydrogénation

Les solutions colloïdales de nanoparticules de palladium dispersées dans le [BMI][NTf_2] en absence ou en présence des ligands (**7**, **8** et **10**) sont utilisées comme catalyseurs de la réaction d'hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène sous conditions biphasiques (Schéma 4.4).

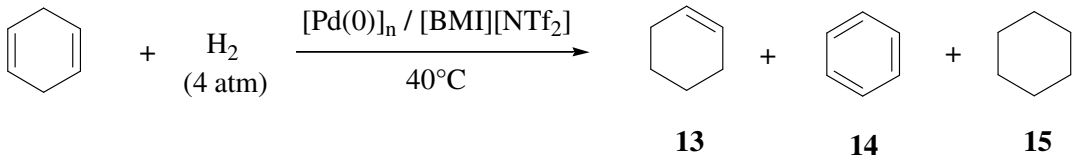


Schéma 4.4 Réaction d'hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène catalysée par des PdNPs.

La réaction est réalisée à 40 °C dans un réacteur Fischer-Porter connecté à un réservoir alimenté par une pression constante de 4 atm d'hydrogène. Les rapports Pd/substrat et Pd/ligand employés sont respectivement de 1/500 et 1/1. Le milieu réactionnel biphasique comporte une phase liquide ionique immobilisant les nanoparticules et une phase organique supérieure formée par le substrat et solubilisant les produits de la réaction. L'avancement de la réduction du diène cyclique est contrôlé par des analyses de chromatographie en phase gazeuse réalisées sur des échantillons prélevés de la phase organique. Une première expérience de contrôle, effectuée à 40 °C et sous 4 atm de H_2 en absence de catalyseur métallique, ne montre aucune conversion du 1,4-cyclohexadiène après 4 h.

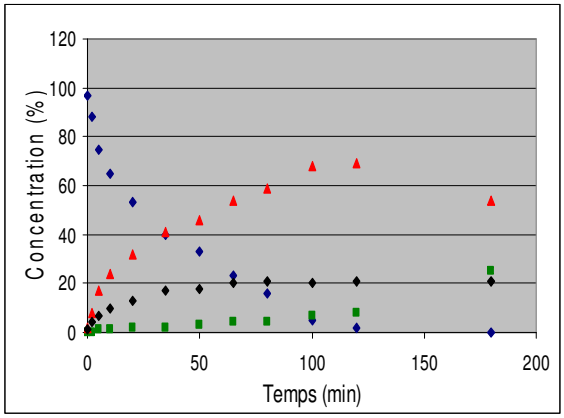
Les activités des PdNPs, dans la réduction du diène cyclique, dispersées en milieu liquide ionique en absence ou en présence des ligands **7**, **8** et **10** sont représentées dans la

Figure 4.3. Des conversions en 1,4-cyclohexadiène de 100% sont obtenues après 180 minutes pour les systèmes catalytiques sans agent stabilisant (Figure 4.3 (a)) et en présence du ligand **7** comportant les deux groupements hydroxyles (Figure 4.3 (c)). La vitesse d'hydrogénation la plus élevée est obtenue lorsque la réaction est catalysée par les nanoparticules stabilisées par le composé **10**. En effet, une conversion totale du substrat est reportée après 60 minutes de réaction (Figure 4.3 (b)). A l'inverse, la réaction est plus lente dans le cas de nanoparticules stabilisées en présence du ligand **8** possédant les deux fonctions amines tertiaires (Figure 4.3 (d)), et totale après 240 minutes.

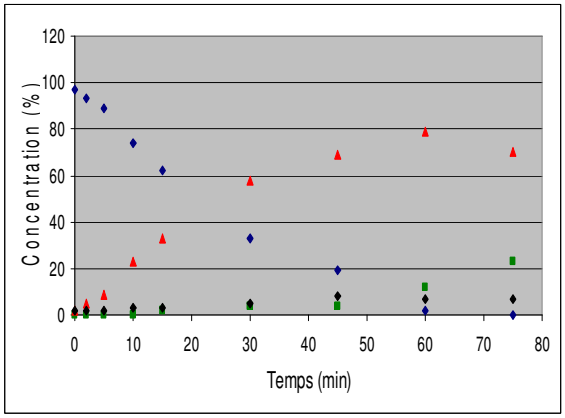
Dans tous les cas, le cyclohexène est le produit majoritairement obtenu par une réduction partielle du 1,4-cyclohexadiène et sa concentration augmente au cours de la réaction. La formation de benzène croît rapidement à très faible conversion du substrat puis devient constante au cours du temps pour les systèmes catalytiques stabilisés par les ligands **7** et **8** ou en absence de ligand (Figure 4.3 (a), (c) et (d)). De très faibles quantités de benzène sont produites en présence du ligand ionophilique **10** (Figure 4.3 (b)).

Il est intéressant de noter que les solutions colloïdales en absence d'agent stabilisant ou contenant le ligand **7** ne sont pas stables sous les conditions expérimentales utilisées. Les clusters précipitent à l'interface du milieu réactionnel après cinq minutes sous 4 atm de H_2 et à 40 °C. De plus, ces deux systèmes présentent un comportement catalytique similaire. La faible solubilité du composé **7** dans le [BMI][NTf_2] peut expliquer son inefficacité en tant qu'agent stabilisant des nanoparticules.

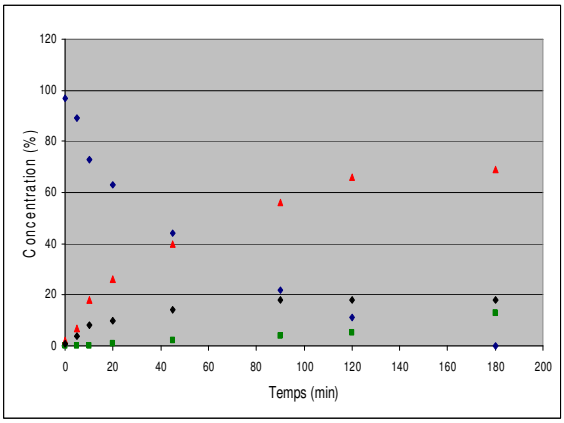
a)



b)



c)



d)

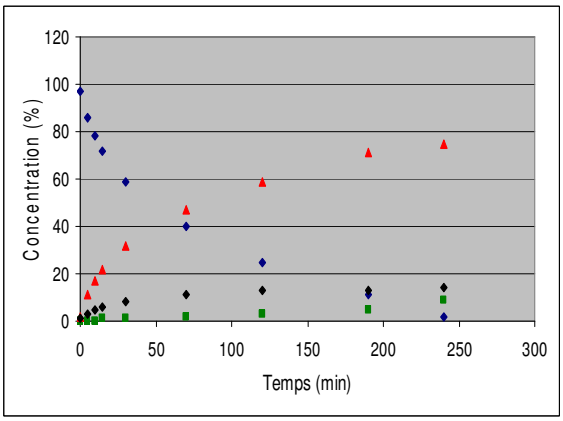


*Figure 4.3 Activités d'hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène catalysé par PdNPs (0.02 mmol) en absence (a) ou en présence de **10** (b), **7** (c) et **8** (d).*

◆ 1,4-cyclohexadiène; ▲ cyclohexène; ◆ benzène; ■ cyclohexane

Par ailleurs, l'influence des composés organiques sur la sélectivité des particules a été étudiée. La Figure 4.4 montre les sélectivités des différents produits de réduction en fonction de la conversion du substrat pour les quatre catalyseurs synthétisés.

En absence de ligand, les sélectivités en cyclohexène, en benzène et en cyclohexane, obtenues à 32% de conversion du substrat, sont respectivement égales à 68, 29 et 3% et restent quasiment constantes au cours du temps (Figure 4.4 (a)). L'utilisation du composé organique **7** n'induit aucun changement de sélectivité du catalyseur par rapport aux

nanoparticules dispersées dans le [BMI][NTf_2] en absence d'agent stabilisant (Figure 4.4 (c) versus Figure 4.4 (a)). Des sélectivités de 70% en cyclohexène, 27% en benzène et 3% en cyclohexane sont obtenues à 34% de conversion et sont comparables à celles précédemment observées. A l'inverse, un comportement différent est observé dans le cas du ligand **10**. A 35% de conversion, 87% de cyclohexène, 8% de benzène et 5% de cyclohexane sont déterminés par CPG (Figure 4.4 (b)). Ce système catalytique permet une bonne activité et une bonne sélectivité dans la réaction d'hydrogénation du diène cyclique, favorisant la formation du produit de réduction partielle. Le comportement catalytique de la solution colloïdale stabilisée par le composé **8** est intermédiaire entre celui obtenu en l'absence d'agent stabilisant et le plus sélectif en cyclohexène obtenu par stabilisation avec le ligand ionophilique **10**. Les sélectivités en cyclohexène, en benzène et en cyclohexane sont respectivement de 78, 20 et 2 % pour une conversion de substrat de 38%. Nous pouvons également remarquer que pour une conversion supérieure à 80%, le cyclohexène est réduit en cyclohexane, quel que soit la solution colloïdale utilisée pour catalyser l'hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène.

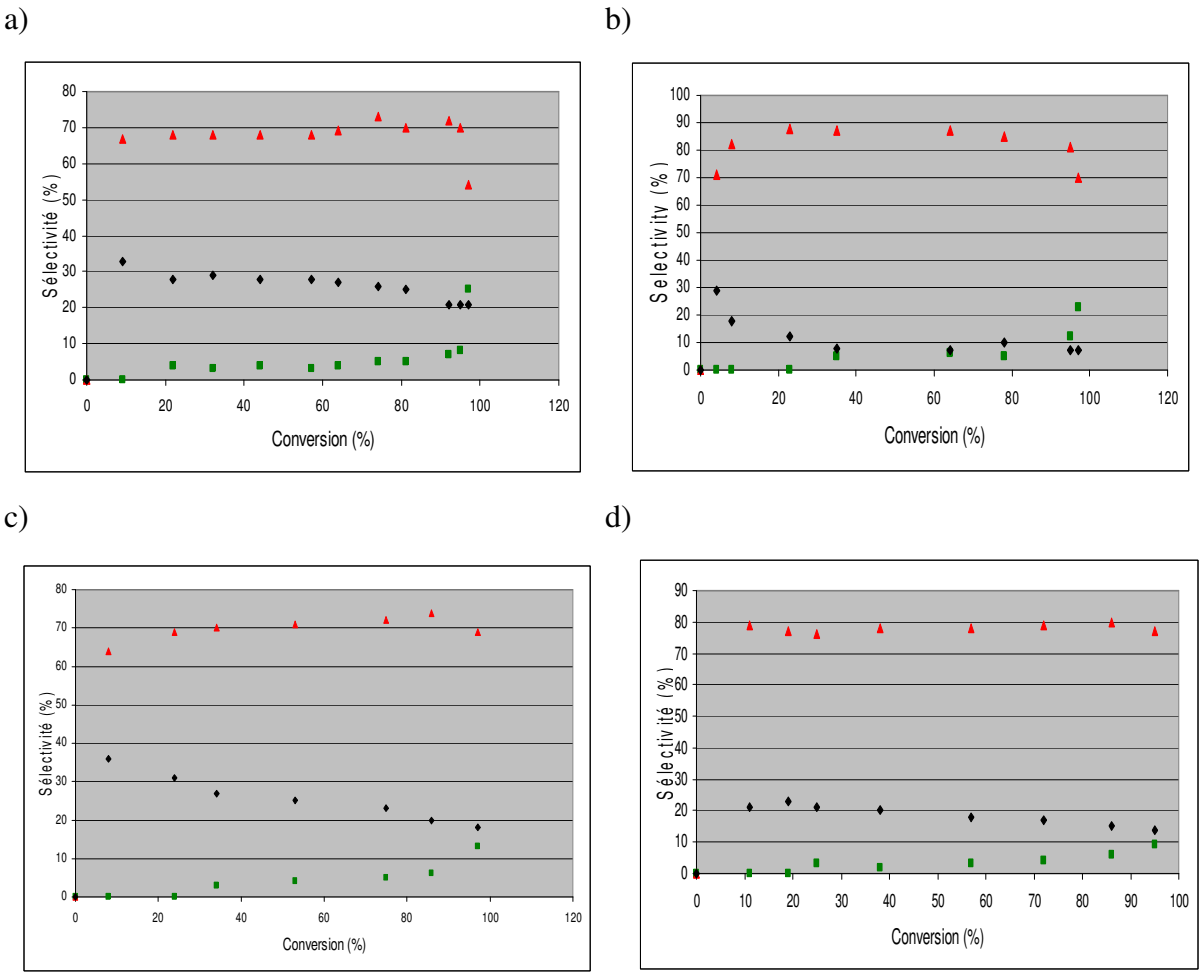


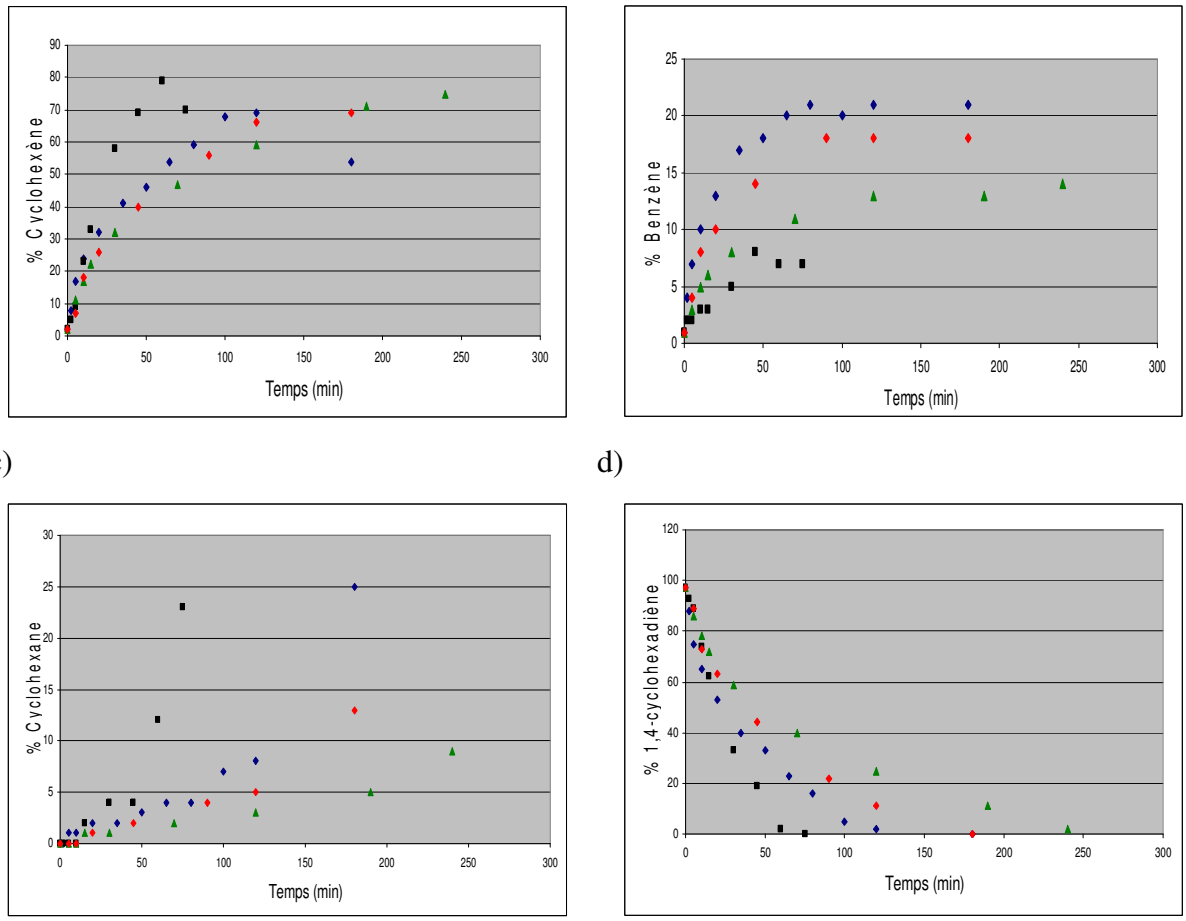
*Figure 4.4 Sélectivités en produits d'hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène catalysée par PdNPs (0.02 mmol) en absence (a) ou en présence de **10** (b), **7** (c) et **8** (d).*

▲ cyclohexène; ◆ benzène; ■ cyclohexane

La Figure 4.5 présente les concentrations en substrat et en produits d'hydrogénation en fonction du temps obtenues pour les quatre systèmes catalytiques. Nous pouvons ainsi vérifier et confirmer les observations faites précédemment. En effet, la réduction du 1,4-cyclohexadiène catalysée par la suspension colloïdale en présence du ligand **10** favorise l'hydrogénation partielle du substrat et la formation de cyclohexène (Figure 4.5 (a)). Aussi, ce même catalyseur est moins sélectif dans la formation de benzène par rapport aux nanoparticules dispersées dans le [BMI][NTf_2] en absence de ligand ou stabilisées par les composés **7** et **8** (Figure 4.5 (b)). Par contre, la présence des agents stabilisants **7** et **8** dérivés

du 9,10-dihydroanthracène ne favorisent pas la réduction totale du substrat en cyclohexane en comparaison avec le catalyseur stabilisé par le ligand **10** (Figure 4.5 (c)).

a) b)



c) d)

*Figure 4.5 Concentrations en cyclohexène (a), benzène (b), cyclohexane (c) et 1,4-cyclohexadiène (d) par hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène catalysée par PdNPs (0.02 mmol) en présence de ligand **7**, **8** et **10**.*

◆ Sans ligand; ◆ Ligand **7**; ▲ Ligand **8**; ■ Ligand **10**

Ces résultats montrent que les ligands **8** et **10** ont une influence sur la réactivité et la sélectivité des particules de palladium immobilisées en milieu liquide ionique dans la réduction de diène cyclique. Cependant, la formation de benzène au cours de la réaction peut s'expliquer par une dismutation concomitante du 1,4-cyclohexadiène à la surface des

nanoparticules de palladium en milieu liquide ionique. Pour vérifier cette hypothèse, ces catalyseurs ont été testés dans la réaction de dismutation de ce même diène.

4.2.3 Applications en réaction de dismutation

Les solutions colloïdales de nanoparticules de palladium dispersées dans le [BMI][NTf_2] en absence ou en présence des ligands (**7**, **8** et **10**) sont utilisées en tant que catalyseurs de la réaction de dismutation du 1, 4-cyclohexadiène en condition biphasique (Schéma 4.5).

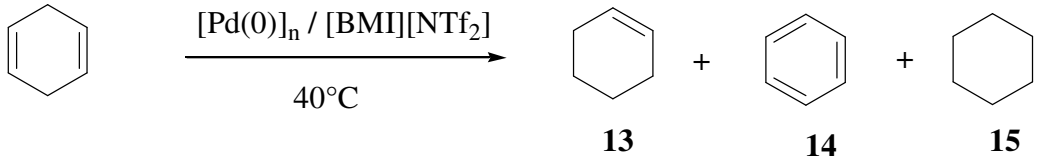


Schéma 4.5 Réaction de dismutation du 1, 4-cyclohexadiène catalysée par des PdNPs.

Dans l'objectif d'étudier la réactivité de ces PdNPs et de vérifier que les réactions d'hydrogénation et de dismutation du 1,4-cyclohexadiène sont catalysées de façon simultanée à la surface métallique, les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles précédemment décrites. Les expériences sont réalisées à 40 °C dans un tube de Schlenk à pression atmosphérique. Les rapports Pd/ligand et Pd/substrat sont de 1/1 et 1/500 respectivement. Une première expérience de contrôle effectuée à 40 °C en absence de catalyseur métallique n'a montré aucune consommation et aucune dismutation du 1,4-cyclohexadiène au bout de 4 h. Les résultats obtenus avec les quatre systèmes catalytiques sont présentés dans la Figure 4.6.

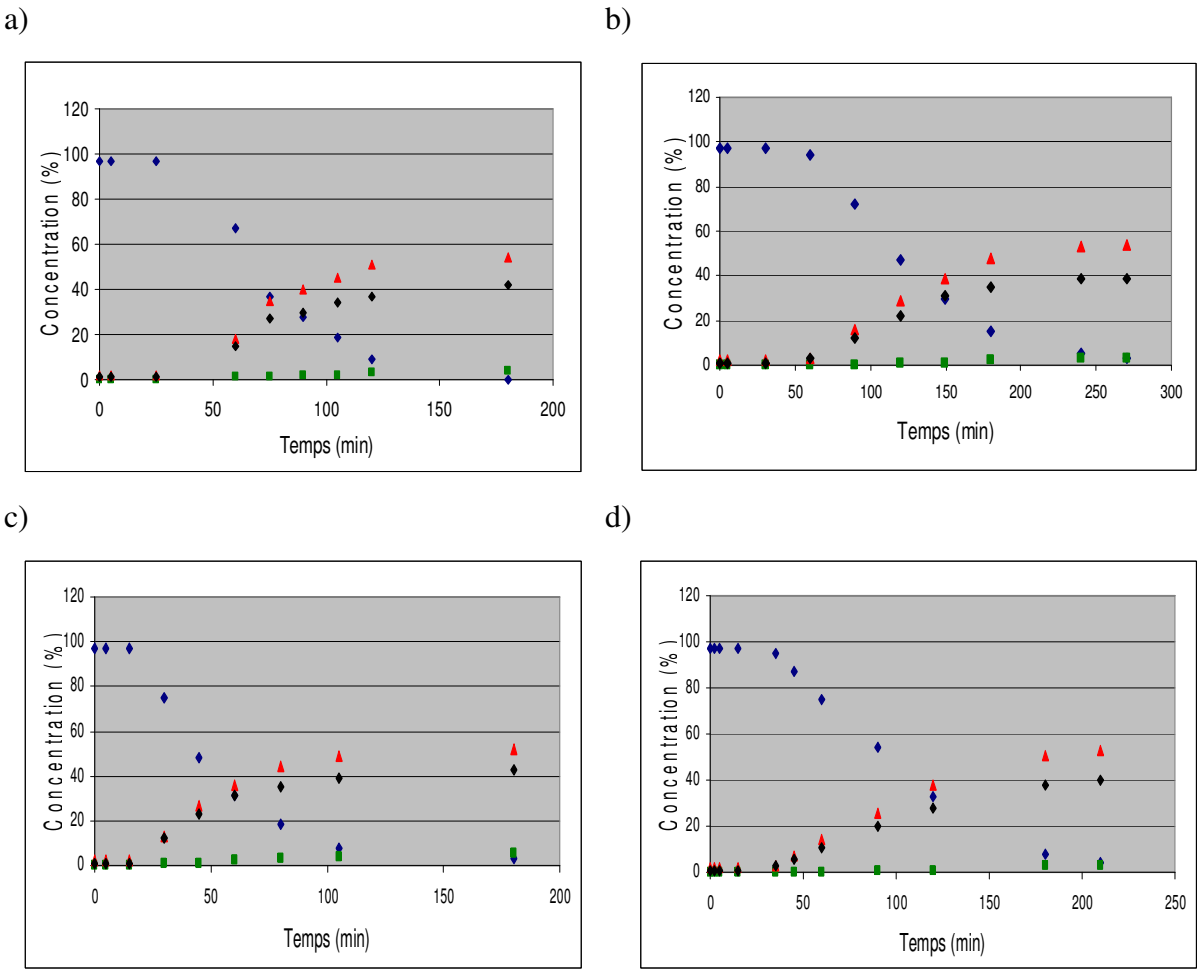


*Figure 4.6 Activités de dismutation du 1,4-cyclohexadiène catalysée par PdNPs (0.02 mmol) en absence (a) ou en présence de **10** (b), **7** (c) et **8** (d).*

◆ 1,4-cyclohexadiène; ▲ Cyclohexène; ◆ Benzène; ■ Cyclohexane

Dans tous les cas, la dismutation du substrat et la formation de cyclohexène et de benzène n'est détectée qu'après une période d'induction. Il est intéressant de noter que les solutions colloïdales dispersées dans le [BMI][NTf_2] en absence ou en présence d'agents stabilisants **7** et **8** sont homogènes et stables à température ambiante pendant plusieurs semaines mais précipitent à 40 °C sous les conditions expérimentales utilisées. En absence de ligand organique, les clusters de Pd s'agglomèrent au bout de 70 minutes à 40 °C, 45 minutes dans le cas des particules stabilisées par le ligand **7** et entre 60 et 90 minutes pour les particules formées en présence du ligand **8**. A l'inverse, la solution colloïdale stabilisée par le

ligand ionophilique **10** reste stable à 40 °C jusqu'à totale conversion du 1,4-cyclohexadiène. Nous avons remarquer que la consommation du substrat n'est effective qu'à partir du moment où les particules de palladium précipitent à l'interface du milieu réactionnel biphasique (phase liquide ionique/phase organique). De plus, ce temps d'induction pendant lequel la conversion du substrat est quasi-nulle varie en fonction des différents ligands organiques. En effet, celui-ci est inférieur à 50 minutes lorsque la réaction est catalysée par les particules non stabilisées par un ligand organique (Figure 4.6 (a)) ou stabilisées par le composé **7** comportant deux groupements hydroxyles (Figure 4.6 (c)). Aussi, la consommation totale du 1,4-cyclohexadiène est plus rapide pour des catalyseurs les moins stables, environ 170 minutes dans le cas des particules sans ligand ou stabilisées par le ligand **7** contre 250 à 270 minutes dans le cas des particules stabilisées par les composés **8** et **10**. Du cyclohexane est également formé à l'état de traces et sa concentration est constante au cours de la réaction quel que soit le système catalytique employé.

Les proportions relatives des différents produits de dismutation du diène cyclique obtenues pour des conversions en substrat équivalentes avec les quatre systèmes catalytiques sont reportées dans la Table 4.1. Il est clairement notable que les proportions en cyclohexène (50-57%), benzène (43-46%) et cyclohexane (0-4%) sont du même ordre de grandeur pour les réactions catalysées par les différentes solutions colloïdales de particules en milieu liquide ionique. Le ligand ionophilique **10** ou les dérivés du 9,10-dihydroanthracène **7** et **8** n'ont aucune influence sur la sélectivité et la réactivité des espèces actives dans la réaction de dismutation du 1,4-cyclohexadiène.

*Table 4.1 Dismutation du 1,4-cyclohexadiène catalysée par des PdNPs dispersées dans le [BMI][NTf$_2$] en absence et présence des ligands **7**, **8** et **10**.*[a]

Entrée	Ligand	% Conversion[b]	% Proportions relatives[c] **13**	% Proportions relatives[c] **14**	% Proportions relatives[c] **15**
1	-	30	53	44	3
2	**7**	22	50	46	4
3	**8**	22	56	44	0
4	**10**	31	57	43	0

[a]10 mmol de 1,4-cyclohexadiène (956 µL), 1 mL de solution colloïdale de PdNPs (0.02 mmol) dans le [BMI][NTf$_2$], 0.02 mmol de **7** (7.9 mg), **8** (6.4 mg) et **10** (8.5 mg), 40 °C, 4 atm H_2. [b]Conversion du substrat en produits de la réaction déterminée par CPG. [c]Proportions en produits **13**, **14** et **15** déterminées par CPG.

Ces observations sont en accord avec une réactivité de surface des nanoparticules. Les agents stabilisants semblent être faiblement coordonnés à la surface métallique n'induisant ainsi aucun changement de sélectivité des produits de la réaction. La solubilité partielle de ces composés organiques dans le [BMI][NTf$_2$] peut être à l'origine de ces résultats.

4.4 Partie expérimentale

Conditions générales de manipulation

La méthodologie de préparation des nanoparticules est basée sur celle décrite dans la littérature.[39] Le palladacycle {Pd[κ^1-*C*, κ^1-*N*-C=(Ph)C(Cl)CH$_2$NMe$_2$](µ-Cl)}$_2$ utilisé dans notre travail a été précédemment synthétisé au laboratoire.[45,46] La méthode de synthèse du diméthylallène ou 3-méthyl-1,2-butadiène en deux étapes est conforme à celle décrite dans la littérature.[41,49] Le liquide ionique [BMI][NTf$_2$] a été préparé selon la procédure déjà connue, il

est dégazé sous pression réduite et sous agitation magnétique pendant 30 minutes avant utilisation.[6] Les ligands **7** et **8** ont été préparés selon les méthodes décrites au chapitre 2. La synthèse du ligand **10** a été réalisée au Laboratoire de Catalyse Moléculaire de l'Université Fédérale de Rio Grande do Sul à Porto Alegre et n'a jamais été décrite dans la littérature.

Techniques de caractérisation

Les spectres de **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** ^{1}H et ^{13}C $\{^{1}H\}$ ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Gemini 300 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et comptés positivement vers les champs faibles. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Le standard interne est le tétraméthylsilane (Me_4Si). Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire la multiplicité des signaux:

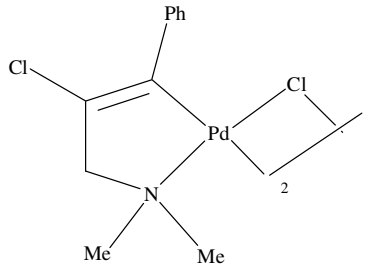
- J_{AB} : constante de couplage entre les atomes A et B.
- s : singulet.
- d : doublet.
- dd : doublet dédoublé.
- t : triplet.
- q : quadruplet.
- m : multiplet.
- arom : aromatique.

Les analyses par **Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)** ont été réalisées au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée sur un appareil Agilent GC6820 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne DB-17 de J&M Scientific (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm) possède une phase stationnaire de 0.25 µm d'épaisseur composée de diphényldiméthylpolysiloxane.

Les analyses de **Microscopie Electronique en Transmission (MET)** ont été effectuées sur un microscope JEOL JEM 1200 opérant à une tension d'accélération de 200 et

120 kV. Les échantillons sont préparés par déposition de nanoparticules de Pd dispersées en milieu liquide ionique sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone.

Synthèse du $\{Pd[\kappa^1\text{-}C, \kappa^1\text{-}N\text{-}C{=}(Ph)C(Cl)CH_2NMe_2](\mu\text{-}Cl)\}_2$ **11** [45,46]



Une solution de $Li_2[PdCl_4]$ est préparée par dissolution de $PdCl_2$ (500 mg, 2.8 mmol) et de LiCl (435 mg, 10.3 mmol) dans du méthanol chaud (20 mL). Le milieu est porté à reflux jusqu'à solubilisation complète du solide puis refroidi à température ambiante. 445 mg de ligand 3-(diméthylamino)-1-phényl-1-propyne (2.8 mmol) sont additionnés et la suspension est agitée à température ambiante pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel change de couleur et un précipité correspondant au complexe désiré se forme. Le solide est filtré, rincé avec du méthanol puis séché sous pression réduite. Le complexe souhaité est obtenu sous forme d'un solide jaune.

Rendement : 85% (1.2 mmol, 800 mg).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.13 (m, 10H, H_{arom}), 3.61 (s, 2H, CH_2N), 3.59 (s, 2H, CH_2N), 2.88 (s, 6H, N(CH_3)$_2$), 2.77 (s, 6H, N(CH_3)$_2$).

RMN ^{13}C{^{1}H} (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ 142.9 (C_{arom}), 142.7(C_{arom}), 141.9 (C_{arom}), 141.7(C_{arom}), 116.1 (C=C), 115.7 (C=C), 128.1 (CH_{arom}), 127.7 (CH_{arom}), 127.5 (CH_{arom}), 127.4 (CH_{arom}), 125.9 (CH_{arom}), 74.6 (CH_2N), 74.3 (CH_2N), 53.2 (N(CH_3)$_2$), 52.9 (N(CH_3)$_2$).

IR (KBr, ν cm^{-1}): 1600 (C=C).

Analyse élémentaire : Calculé pour $(C_{11}H_{13}Cl_2NPd)_2$ (M = 673.11): C 39.26%, H 3.89%, N 4.16%. Expérimental: C 39.40%, H 3.99%, N 4.15%.

Point de fusion : 172 °C.

Synthèse du diméthylallène ou 3-méthyl-1,2-butadiène **12** [41,49]

Première étape : Synthèse du 3-chloro-3-méthylbutyne

Dans un ballon de 500 mL, sont introduits 400 mL d'acide chlorhydrique à 36-40%, 70 g de 2-méthyl-3-butyn-2-ol (0.83 mol) et 0.75 g d'hydroquinone (0.68 mol). Le système est refroidi dans un bain de glace (0-5 °C) et 93 g de chlorure de calcium (0.83 mol) sont additionnés lentement sous agitation magnétique. Le milieu réactionnel jaune devient verdâtre puis noir. La réaction s'effectue sous agitation magnétique à température ambiante pendant 1 h. Il se forme deux phases, la phase supérieure est séparée, séchée sur carbonate de potassium puis filtrée sur coton. Le matériel est distillé à 40 °C sous 110 mmHg, collecté et distillé une seconde fois à 75 °C sous pression atmosphérique. Le produit est obtenu sous forme d'un liquide incolore.
Rendement : 36% (0.30 mol, 30.6 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 2.48 (s, 1H, C*H*), 1.82 (s, 6H, 2 CH_3).
RMN ^{13}C{^{1}H} (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ 86.2 (HC≡*C*), 71.9 (H*C*≡), 56.4 (*C*$(CH_3)_2$Cl), 34.3 (2 *C*H_3).
Point d'ébullition: 74-76 °C.

Deuxième étape : Synthèse du 3-méthyl-1,2-butadiène

De la poudre de zinc métallique (37 g, 0.57 mmol) est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 3% (4 × 40 mL), une solution aqueuse de sulfate de cuivre à 2% (2 × 60 mL), de l'éthanol (2 × 60 mL) et du *n*-butanol (2 × 60 mL). Le zinc traité est additionné à 100 mL de *n*-butanol dans un bicol surmonté d'une ampoule de coulée, d'un barreau aimanté et d'une tête de distillation avec une colonne de Vigreux (30 cm). Le 3-chloro-3-méthyl-1-butyne (29 g, 0.28 mmol) est placé dans l'ampoule de coulée et 3 mL sont ajoutés au milieu réactionnel sous agitation magnétique. Le mélange est chauffé avec précaution jusqu'à ce que la réaction commence. L'addition au goutte à goutte est ensuite contrôlée par la vitesse de

distillation du diméthylallène (température de distillation entre 38 et 40 °C). Le matériel collecté est redistillé donnant un liquide incolore.
Rendement : 68% (0.19 mmol, 13.1 g).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$): δ 4.52 (septuplet, ^{5}J = 3.2 Hz, 2H, H_2C=), 1.50 (t, ^{5}J = 3.2 Hz, 6H, 2 CH_3).
RMN ^{13}C{^{1}H} (100,6 MHz, $CDCl_3$): δ 86.2 (HC≡*C*), 71.9 (H*C*≡), 56.4 (*C*$(CH_3)_2$Cl), 34.3 (2 *C*H_3).
Point d'ébullition: 38-40 °C.

Synthèse des nanoparticules de Palladium en milieu liquide ionique [39]

A une solution de palladacyle {Pd[κ^{1}-*C*, κ^{1}-*N*-C=(Ph)C(Cl)CH_2NMe_2](μ-Cl)}$_2$ **11** (33 mg, 0.1 mmol) dans du dichlorométhane (1 mL) est ajouté un large excès de 3-méthyl-1,2-butadiène (0.3 mL) à température ambiante. La solution initialement jaune devient instantanément noire et est agitée à température ambiante pendant 4 h. Le milieu réactionnel est dilué dans 10 mL de dichlorométhane et 2 mL de cette solution, contenant théoriquement 0.02 mmol de palladium, est transférée dans 1 mL de [BMI][NTf_2]. Dans chaque échantillon de particules dispersées dans 1 mL de liquide ionique est ajouté 0.25, 0.5, 0.75 ou 1 équivalent de ligand **10** (respectivement 2.1 mg, 4.2 mg, 6.4 mg et 8.5 mg), **7** (respectivement 2.0 mg, 4.0 mg, 5.9 mg, 7.9 mg) et **8** (respectivement 1.6 mg, 3.2 mg, 4.8 mg, 6.4 mg). Les solutions sont ensuite évaporées sous pression réduite à température ambiante, stockées dans un tube Schlenk et utilisées pour les tests catalytiques. Une goutte de solution est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone et analysée par MET (résultats en attente).

Expériences d'hydrogénation en milieu liquide ionique

Les réactions d'hydrogénation du 1,4-cyclohexadiène ont été réalisées dans un réacteur Fisher-Porter connecté à un réservoir alimenté par une pression constante.

La solution de nanoparticules de palladium (0.02 mmol) dispersées dans 1 mL de liquide ionique [BMI][NTf_2] et stabilisées par 0.25, 0.5, 0.75 ou 1 équivalent de ligand **10**, **7** ou **8** est placée dans le réacteur Fischer-Porter. Le 1,4-cyclohexadiène est ajouté à l'aide d'une seringue (956 µL, 10 mmol) et le système est mis sous pression d'hydrogène (4 atm). La réaction s'effectue à 40 °C sous agitation magnétique. Des échantillons de phase organique sont collectés par une valve manuelle en tête de réacteur et analysés par CPG afin de suivre l'avancement de la réaction.

Expériences de dismutation en milieu liquide ionique

La solution de nanoparticules de palladium (0.02 mmol) dispersées dans 1 mL de liquide ionique [BMI][NTf_2] et stabilisées par 0.25, 0.5, 0.75 ou 1 équivalent de ligand **10**, **7** ou **8** est placée dans un tube de Schlenk. Le 1,4-cyclohexadiène est ajouté à l'aide d'une seringue (956 µL, 10 mmol) et le tube est scellé. Le milieu réactionnel est chauffé à 40 °C et placé sous agitation magnétique. Des échantillons de phase organique sont collectés et analysés par CPG afin de suivre l'avancement de la réaction.

4.5 Références

[1] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.

[2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.

[3] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **1998**, 1765.

[4] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Ebeling, B. Ferrera, S. S. X. Chiaro, J. Dupont, *Int. J. Mol. Sci.* **2007**, *8*, 593.

[5] B. Jastorff, R. Störmann, J. Ranke, K. Mölter, F. Stock, B. Oberheitmann, W. Hoffmann, J. Hoffmann, M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Filser, *Green Chem*. **2003**, *5*, 136.

[6] C. C. Cassol, G. Ebeling, B. Ferrera, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal*. **2006**, *348*, 243.

[7] P. A. Z. Suarez, J. E. L. Dullius, S. Einloft, R. F. De Souza, J. Dupont, *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.

[8] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, *4*, 407.

[9] V. Lecocq, A. Graille, C. C. Santini, A. Baudouin, Y. Chauvin, J. M. Basset, L. Arzel, D. Bouchu, B. Fenet, *New. J. Chem.* **2005**, *29*, 700.

[10] J. Dupont, R. F. De Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.

[11] T. Welton, *Chem. Rev*. **1999**, *99*, 2071.

[12] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev*. **2007**, *107*, 2615.

[13] J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc*. **2004**, *15*, 341.

[14] J. Durand, E. Teuma, M. Gómez, *C. R. Chimie* **2007**, *10*, 152.

[15] G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3263.

[16] J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124,* 4228.

[17] E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3734.

[18] C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4738.

[19] A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, J. Dupont, *Adv. Synth. Catal*. **2005**, *347*, 1404.

[20] P. Migowski, G. Machado, S. R. Teixeira, M. C. M. Alves, J. Morais, A. Traverse, J. Dupont, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2007**, *9*, 4814.

[21] H. S. Schrekker, M. A. Gelesky, M. P. Stracke, C. M. L. Schrekker, G. Machado, S. R. Teixeira, J. C. Rubim, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *316*, 189.

[22] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. A. Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun*. **2003**, 2418.

[23] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.

[24] C. S. Consorti, A. P. Umpierre, R. F. De Souza, J. Dupont, P. A. Z. Suarez, *J. Braz. Chem. Soc*. **2003**, *14*, 401.

[25] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science*, **1995**, *267*, 367.

[26] L. Starkey Ott, R. G. Finke, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1075.

[27] C. W. Scheeren, G. Machado, S. R. Teixeira, J. Morais, J. B. Domingos, J. Dupont, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13011.

[28] P. Migowski, J. Dupont, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 32.

[29] G. S. Fonseca, G. Machado, S. R. Teixeira, G. H. Fecher, J. Morais, M. C. M. Alves, J. Dupont, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *301*, 193.

[30] J. Durand, F. Fernández, C. Barrière, E. Teuma, K. Gómez, G. González, M. Gómez, *Magn. Reson. Chem.* **2008**, *46*, 739.

[31] L. Starkey Ott, M. L. Cline, M. Deetlefs, K. R. Seddon, R. G. Finfe, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127,* 5758.

[32] J. D. Scholten, G. Ebeling, J. Dupont, *Dalton Trans*. **2007**, 5554.

[33] J. Durand, E. Teuma, F. Malbosc, Y. Kihn, M. Gómez, *Catal. Commun*. **2008**, *9*, 273.

[34] F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2007**, 5572.

[35] J. Huang, T. Jiang, B. Han, H. Gao, Y. Chang, G. Zhao, W. Wu, *Chem. Commun*. **2003**, 1654.

[36] G. Machado, J. D. Scholten, T. De Vargas, S. R. Teixeira, L. H. Ronchi, J. Dupont, *Int. J. Nanotechnol.* **2007**, *4*, 541.

[37] B. Cornils, W. A. Herrmann dans *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, (Eds: Wiley-VCH), Weinheim, Germany, **1996**, 201.

[38] G. W. Parshall, S. D. Ittel dans *Homogeneous catalysis. The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, (Eds: John Wiley & Sons, Inc.), New York, **1992**, 31.

[39] C. Sirlin, J. Chengebroyen, R. Konrath, G. Ebeling, I. Raad, J. Dupont, M. Paschaki, F. Kotzyba-Hibert, C. Harf-Monteil, M. Pfeffer, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1724

[40] C. C. Cassol, A. P. Umpierre, G. Machado, S. I. Wolke, J. Dupont, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127,* 3298.

[41] J. Chengebroyen, M. Linke, M. Robitzer, C. Sirlin, M. Pfeffer, *J. Organomet. Chem*. **2003**, *687*, 313.

[42] T. Welton, *Coord. Chem. Rev*. **2004**, *248*, 2459.

[43] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Phys. Chem*. **2002**, *3*, 161.

[44] C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, G. Ebeling, J. Dupont, *Org. Lett*. **2008**, *10*, 237.

[45] T. Yukawa, S. Tsutsumi, *Inorg. Chem*. **1968**, *7*, 1458.

[46] J. Dupont, N. R. Basso, M. R. Meneghetti, R. A. Konrath, *Organometallics* **1997**, *16*, 2386.

[47] J. Dupont, N. R. Basso, M. R. Meneghetti, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2299.

[48] C. S. Consorti, M. L. Zanini, S. Leal, G. Ebeling, J. Dupont, *Org. Lett*. **2003**, *5*, 983.

[49] J. K. Crandall, D. J. Keyton, J. Kohne, *J. Org. Chem*. **1968**, *33*, 3655.

Chapitre 5

Complexes de palladium comportant des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène. Applications en catalyse.

5.1 Introduction

Dans ce cinquième chapitre, nous allons aborder dans une première partie la chimie de coordination des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène autour du palladium. A notre connaissance, ces composés organiques n'ont jamais été utilisés dans ce domaine d'applications. Ainsi, trois complexes moléculaires seront décrits à partir du diphosphite **5**, de l'amine **6** et de la diamine **8**.

Dans une deuxième partie, les applications en réaction de couplage C-C de Suzuki catalysée par des complexes de palladium générés *in situ* à partir du $Pd(OAc)_2$ en présence des ligands **2**-**9** seront discutées.

Dans une troisième partie, les ligands optiquement purs **3**, **5**, **6**, **7** et **9** seront utilisés dans des réactions énantiosélectives afin d'étudier leur induction asymétrique dans des réactions d'alkylation allylique et de couplage croisé de Suzuki.

5.2 Résultats et discussion

5.2.2 Synthèse et caractérisation des complexes

La synthèse du complexe **C5**, présentée dans le schéma 5.1, est réalisée d'après une méthodologie légèrement modifiée de celle décrite par Kirchner et al.[1]

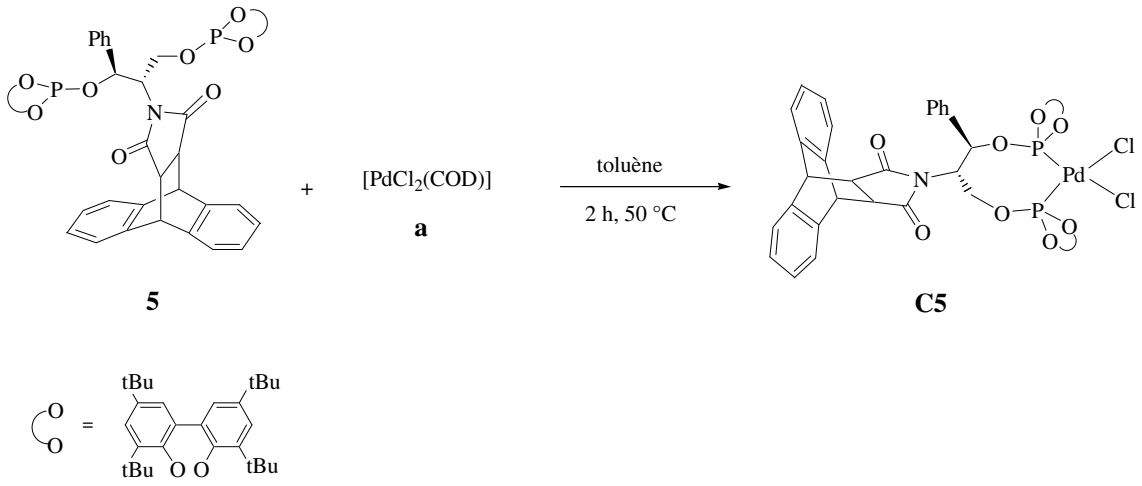
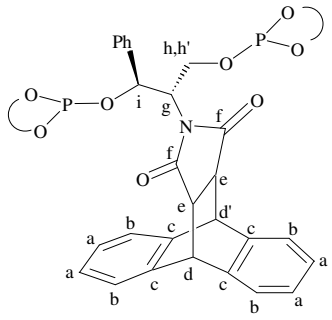
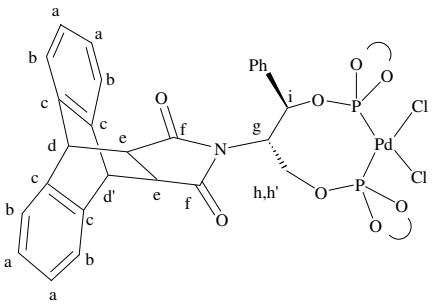


*Schéma 5.1 Synthèse du complexe **C5***

Le palladacycle à huit chaînons est obtenu par une réaction entre le $[PdCl_2(COD)]$ et un équivalent de ligand **5** dans le toluène pendant 2 h à 50 °C. Celui-ci est isolé avec un rendement de 54% et caractérisé par RMN $^{31}P\{^1H\}$, ^1H et ^{13}C, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge et analyse élémentaire. La coordination du ligand sur le palladium est confirmée par RMN $^{31}P\{^1H\}$ et ^1H (Table 5.1). En effet, les deux atomes de phosphore résonnent à 147.4 et 133.8 ppm dans le cas du ligand libre et sont fortement blindés à 101.0 et 98.9 ppm lorsqu'ils sont coordonnés au métal. Ces deux signaux sont sous forme de doublet, dans le cas du complexe **C5**, avec des constantes de couplage de 67 Hz caractéristiques d'une disposition *cis* entre les atomes de phosphore et correspondant à une coordination κ^2-*P*,*P* sur le palladium. Le spectre RMN ^1H présente tous les signaux du ligand **5** mais les déplacements chimiques sont modifiés, en particulier pour les protons situés en α des deux groupements diphosphites. Les protons méthyléniques Hh résonnent à 5.12 et 2.46 ppm dans le cas du complexe et à 3.30 et 3.20 ppm dans le cas du ligand libre. Aussi, le doublet dédoublé correspondant au proton méthynique Hi est déblindé au niveau du composé **C5** à 5.65 ppm par rapport à 5.33 ppm dans le cas du ligand **5**. Quand aux signaux des protons Hd, Hg et Hh', ils sont déplacés vers les hauts déplacements chimiques par rapport à ceux du composé **5** libre (Table 5.1).



5



C5

*Table 5.1 Sélection de données RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) et $^{31}P\{^{1}H\}$ (202 MHz, $CDCl_3$, 298 K) des composés **5** et **C5** [a]*

Composés	H_{arom}	He	Hd	Hd'	Hg	Hh	Hh'	Hi	CH_3	^{31}P
5	7.23 (m, 21H)	2.44 (m, 2H)	4.77 (d, 1H, $^{3}J_{H-H}$=2.8)	4.63 (d, 1H, $^{3}J_{H-H}$=2.4)	4.58 (m, 1H)	3.30 (m, 1H)	3.20 (m, 1H)	5.33 (m, 1H)	1.72-1.13 (s, 72H)	147.4 (s, 1P); 133.8 (s, 1P)
C5	7.08 (m, 21H)	2.62 (m, 2H)	4.57 (d, 1H, $^{3}J_{H-H}$=2)	4.49 (d, 1H, $^{3}J_{H-H}$=2)	4.27 (m, 1H)	5.12 (dd, 1H, $^{3}J_{P-H}$=20, $^{3}J_{H-H}$=10)	2.46 (dd, 1H, $^{3}J_{H-H}$=10, $^{3}J_{P-H}$=5)	5.65 (dd, 1H, $^{3}J_{H-H}$=10, $^{3}J_{P-H}$=5)	1.82-1.30 (s, 72H)	101.0 (d, 1P, $^{2}J_{P-P}$=67); 98.9 (d, 1P, $^{2}J_{P-P}$=67)

[a]Déplacements chimiques (en ppm) et entre parenthèses multiplicité, intégrale et constante de couplage J_{H-H}, J_{P-H}, J_{P-P} (en Hz). Abréviations: s=singulet; d=doublet; dd=doublet dédoublé et m=multiplet.

Sur le spectre RMN ^{13}C, les atomes de carbone des fonctions carbonyles résonnent à 175.3 et 175.1 ppm dans le cas du composé **C5** et sont légèrement déblindés dans le cas du ligand libre (176.9 et 176.4 ppm). Les signaux correspondant aux carbones aromatiques résonnent entre 148.2 et 124.1 ppm pour le complexe **C5** et entre 146.5 et 122.5 ppm pour le ligand libre. Le carbone méthynique Ci et le carbone méthylénique Ch sont fortement déblindés par la coordination des atomes de phosphore sur le centre métallique. Le signal du carbone Ci apparait à 77.8 ppm sur le spectre du composé **C5** et à 71.6 ppm sur le spectre du ligand libre. Le carbone Ch résonne à 62.0 ppm dans le cas du complexe et à 59.6 ppm dans le cas du ligand **5**. A l'inverse, le carbone tertiaire Cg, situé en α de l'atome d'azote hétérocyclique, est légèrement blindé dans le cas du complexe. Le signal est présent à 52 ppm pour le composé **C5** et à 57.6 ppm pour le ligand libre.

Le spectre IR de **C5** indique les bandes de vibration de la liaison C-H à 2962 cm^{-1}, de la liaison C=O du groupement imide à 1781 et 1718 cm^{-1}, de la double liaison C=C aromatique à 1467 cm^{-1} et surtout de la liaison Pd-P à 535 cm^{-1}.

Malgré de nombreuses tentatives de cristallisation du complexe **C5** en solution dans différents solvants ou mélange de solvants, aucun monocristal n'a présenté une bonne qualité pour être analysé par diffraction des rayons X.

Nous avons synthétisé par la suite un deuxième complexe métallique **C6** par réaction entre le précurseur [$PdCl_2$(COD)] et deux équivalents de ligand **6** à fonction amine tertiaire hétérocyclique (Schéma 5.2). La réaction est réalisée dans le toluène à 70 °C pendant 4 h. Le solide jaune est obtenu avec un rendement de 68% et caractérisé par les techniques classiques de RMN ^{1}H et ^{13}C, spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge. Deux atomes de chlores et deux molécules de ligand **6** sont présents dans la sphère de coordination du métal. Les ligands se trouvent probablement dans une disposition *trans* autour d'une géométrie plan-carré du palladium mais aucune évidence expérimentale n'exclue l'isomère de configuration *cis*.[1,2]

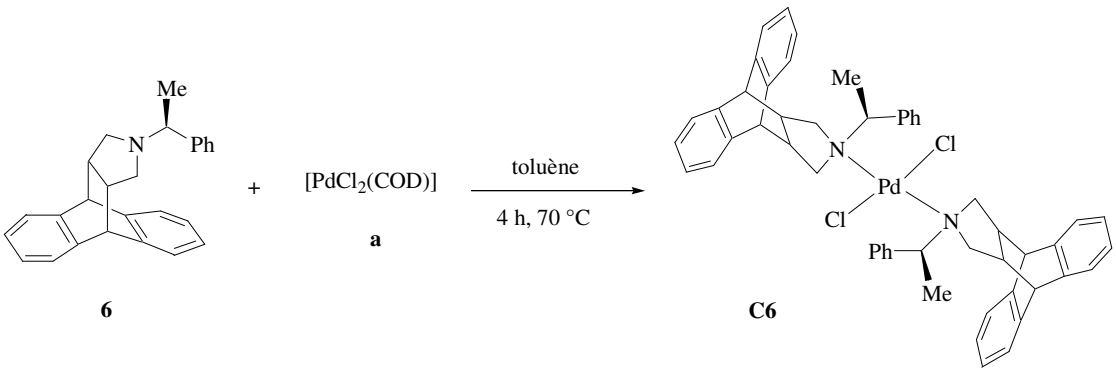
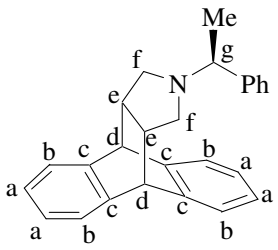


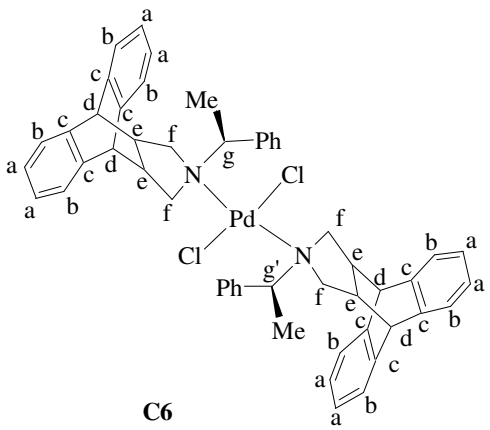
*Schéma 5.2 Synthèse du complexe **C6***

Une comparaison entre les spectres RMN ^{1}H du ligand libre **6** et du complexe **C6** permet d'identifier les protons affectés par la coordination du ligand sur le centre métallique.

En effet, certains déplacements chimiques et certaines multiplicités des signaux sont modifiés (Table 5.2).



6



C6

*Table 5.2 Sélection de données RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) du ligand **6** et RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K) du complexe **C6**.* [a]

Composés	He	Hf	Hf_1	Hf_2	Hf_3	Hg	Hg'	CH_3
6	2.58 (m, 4H)	1.72 (m, 2H)	-	-	2.82 (m, 1H)	-	1.10 (d, 3H, $^3J_{H-H}$=6)	
C6	3.34 (m, 6H)	2.86 (m, 2H)	2.56 (d, 2H, $^3J_{H-H}$=8)	1.88 (m, 2H)	3.92 (m, 1H)	4.78 (m, 1H)	1.73 (d, 3H, $^3J_{H-H}$=6.8); 1.68 (d, 3H, $^3J_{H-H}$=6.8)	

[a]Déplacements chimiques (en ppm) et entre parenthèses multiplicité, intégrale et constante de couplage J_{H-H} (en Hz). Abréviations: d=doublet et m=multiplet.

Il est intéressant de noter un dédoublement des signaux Hg (3.92 et 4.78 ppm) et des protons méthyliques (1.73 et 1.68 ppm). Cette observation peut être due à la présence des deux isomères *trans* et *cis*. Nous observons, sur le spectre RMN ^{1}H du complexe **C6**, quatre signaux correspondant aux huit protons méthyléniques Hf alors que deux signaux sont présents pour le composé **6** résonnant à 1.72 ppm et à 2.58 ppm. Les deux protons

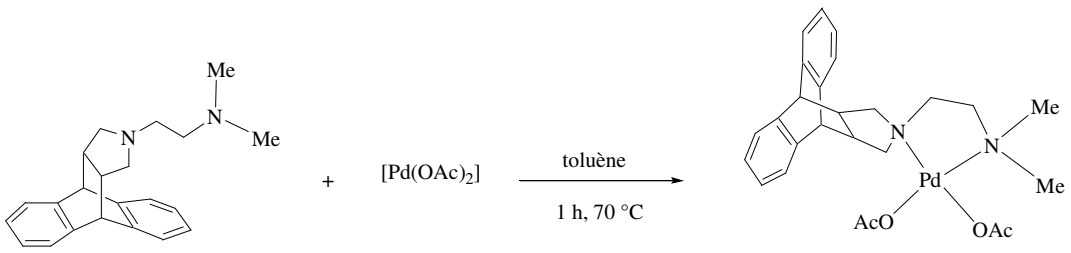
méthyniques Hg et Hg' résonnent à 3.92 et 4.78 ppm dans le cas du composé **C6** et sont fortement déblindés par rapport au ligand libre (2.82 ppm). Aussi, les protons des groupements méthyles résonnent sous forme de deux doublets à 1.73 et 1.68 ppm. Ces derniers sont déblindés par rapport au ligand libre où le doublet apparait à 1.10 ppm. De plus, les signaux caractéristiques des protons méthyniques He apparaissent entre 3.51 et 3.17 ppm dans le cas du complexe **C6** et entre 2.96 et 2.47 ppm dans le cas du ligand libre. La coordination de l'atome d'azote sur le métal entraine une diminution de la densité électronique des protons en α (Hg, Hg' et Hf) et aussi en β (He et CH_3) de la fonction amine et en conséquence un fort déblindage des signaux.

La caractérisation du complexe **C6** par spectroscopie RMN ^{13}C indique deux signaux à 64.7 et 56.8 ppm correspondant aux carbones tertiaires Cg et Cg' situés en α de la fonction amine. Ce même carbone résonne à 65.6 ppm dans le cas du ligand libre. Aussi, les carbones méthyléniques Cf résonnent sous forme de quatre signaux à 61.8, 58.2, 54.8 et 52.5 ppm sur le spectre du complexe **C6** et de deux signaux à 56.1 et 56.0 ppm sur le spectre du ligand **6**. Nous pouvons également identifier les quatre signaux des carbones tertiaires Ce à 44.5, 42.4, 42.2 et 39.1 ppm ainsi que les quatre signaux des carbones tertiaires situés entre les deux cycles aromatiques (Cd) résonnant à plus faible champ, entre 47.4 et 44.7 ppm. Les atomes de carbones des groupements méthyles sont légèrement blindés dans le cas du complexe **C6** et apparaissent à 20.8 et 18.4 ppm. Les signaux des carbones aromatiques sont également présents entre 129.8 et 123.7 ppm ainsi que les carbones les plus déblindés correspondant aux carbones quaternaires des cycles aromatiques entre 142.0 et 133.7 ppm.

Le complexe **C6** est également caractérisé par spectroscopie infrarouge. Les bandes de vibration caractéristiques des liaisons =C-H à 3064, 3040 et 3016 cm^{-1}, de la liaison C-H à 2937 cm^{-1}, des doubles liaisons C=C à 1629 et 1457 cm^{-1}, de la liaison C-N à 1113 cm^{-1} et aussi de la liaison Pd-N à 547 cm^{-1} sont présentes sur le spectre.

Par la suite, la chimie de coordination de la diamine **8** est étudiée vis-à-vis du palladium. Pour cela, le complexe **C8** est préparé à partir du [Pd(OAc)$_2$] et de 1.1 équivalents de ligand **8** selon la méthode précédemment décrite dans la littérature.[1] La réaction s'effectue dans le toluène à 70 °C pendant 1 h (Schéma 5.3). Le composé jaune est isolé avec un

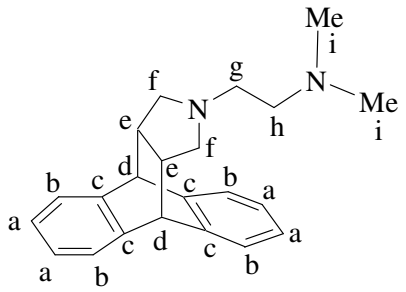
rendement de 60% et caractérisé par spectroscopies RMN ^{1}H et ^{13}C, spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse et analyse élémentaire.



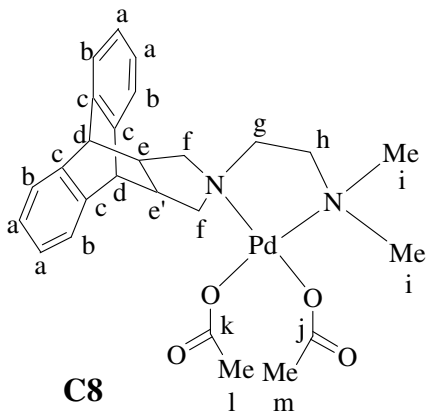
8 **C8**

*Schéma 5.3 Synthèse du complexe **C8***

La différence de déplacements chimiques entre les signaux du ligand libre et ceux du complexe **C8,** en RMN ^{1}H, indique une coordination bidente du ligand par les deux atomes d'azote sur le palladium. En effet, nous observons des changements de multiplicité et de déplacements chimiques reportés dans la Table 5.3. Le signal des protons méthyléniques Hf est légèrement déblindé par rapport à celui du ligand libre, 2.47 ppm sur le spectre du composé **C8** et 2.23 ppm dans le cas du composé **8**. Aussi, les protons méthyléniques situés en α et en β de l'atome d'azote hétérocyclique, respectivement Hg et Hh, résonnent à des déplacements chimiques plus élevés dans le cas du complexe **C8**. Les protons Hi ont un environnement chimique équivalent au sein des composés **8** et **C8** et résonnent sous forme de singulet à 2.10 ppm dans le cas du ligand libre et à 2.52 ppm dans le cas du complexe métallique. Nous pouvons également observer les deux singulets correspondant aux protons méthyliques des fonctions acétates (Hl et Hm) à 1.81 et 1.43 ppm.



8



C8

*Table 5.3 Sélection de données RMN ^1H (300 MHz, $CDCl_3$, 298 K) des composés **8** et **C8**.*[a]

Composés	He	Hf	Hg	Hh	Hi	Hl, Hm
8	2.62 (m, 2H)	2.23 (m, 4H)	2.93 (t, 2H, $^3J_{H-H}$=6)	1.40 (t, 2H, $^3J_{H-H}$=6)	2.10 (s, 6H)	-
C8	2.67 (m, 2H)	2.47 (m, 4H)	3.24 (m, 2H)	2.44 (m, 2H)	2.52 (s, 6H)	1.81 (s, 3H) 1.43 (s, 3H)

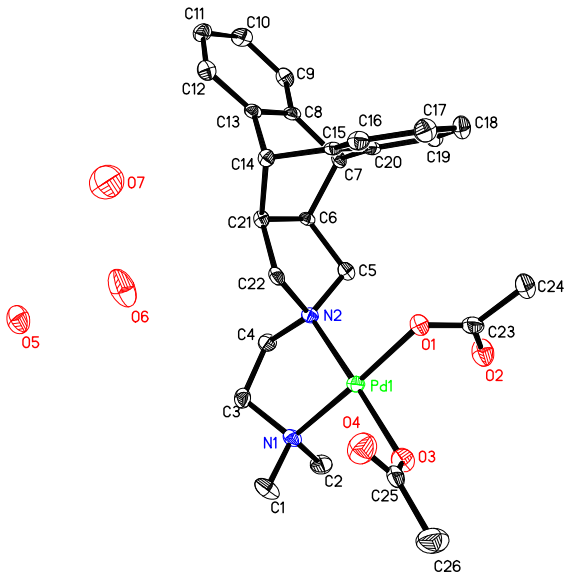
[a]Déplacements chimiques (en ppm) et entre parenthèses multiplicité, intégrale et constante de couplage J_{H-H} (en Hz). Abréviations: s=singulet; t=triplet et m=multiplet.

La caractérisation par RMN ^{13}C du complexe **C8** présente les signaux caractéristiques de la fonction acétate à 178.1 ppm correspondant aux carbones du carbonyle (Ck et Cj), à 23.4 et 22.8 ppm correspondant aux carbones méthyliques (Cl et Cm). La coordination du ligand **8** de type bidente sur le centre métallique entraine des changements de déplacements chimiques des signaux par rapport à ceux obtenus dans le cas du ligand libre. En effet, les carbones méthyléniques Ch et Cg résonnent à 57.5 ppm dans le cas du composé **8** et sont déblindés à 64.4 et 60.1 ppm dans le cas du composé **C8**. Aussi, les signaux des carbones méthyliques Ci apparaissent à 45.8 ppm sur le spectre du ligand libre et à 50.7 ppm sur celui du complexe de palladium. Les carbones méthyléniques Cf sont également déblindés à 62.7 et 58.2 ppm dans le cas du composé **C8** par rapport aux signaux à 58.0 et 54.4 ppm pour le ligand **8**. Les carbones quaternaires des cycles aromatiques résonnent entre 143.6 et 139.6

ppm, les carbones aromatiques sont présents dans la région comprise 126.9 et 123.8 ppm et les carbones méthyniques Cd et Ce résonnent respectivement à 45.4 et 42.1 ppm.

D'autre part, la caractérisation du complexe **C8** par spectroscopie IR indique les bandes de vibrations des liaisons C-H à 2962 et 2851 cm^{-1}, de la liaison C=O du groupement acétate à 1625 et 1590 cm^{-1} ainsi que de la liaison C-O à 1020 cm^{-1}. Les bandes caractéristiques des liaisons Pd-N et Pd-O respectivement à 546 et 522 cm^{-1} sont également présentes sur le spectre en accord avec la coordination du ligand **6** et des groupements acétates sur le palladium.

Par ailleurs, une recristallisation du complexe dans un mélange dichlorométhane/éther (1/5) a permis d'obtenir des monocristaux qui ont été analysés par diffraction des rayons X. La structure cristalline à l'état solide est représentée dans la Figure 5.1. Trois molécules d'eau ont cristallisé avec le complexe **C8**. Le palladium forme un métallacycle à cinq chaînons par coordination du ligand **8** par les deux atomes d'azote. La géométrie autour du centre métallique est de type plan carré par coordination deux groupes acétates au palladium à l'exception de l'angle « bite » N(2)-Pd-N(1) de 86° (Table 5.4). De ce fait, l'angle de torsion N2-O1-O3-N1 est égal à 2.1°. Nous pouvons également constater que les angles de liaison autour du palladium sont voisins de 90° (Table 5.4). Les longueurs des liaisons Pd-N(1), Pd-N(2), Pd-O(1) et Pd-O(3) sont pratiquement toutes égales (2.03 Å). Il est intéressant de noter que l'angle de torsion entre les deux hétérocycles, à savoir le cycle amine C6-C5-N2-C22-C21 et le métallacycle formé, est voisin de 80° donnant lieu à une disposition de type « spiro ».



*Angle de torsion **N2**-**O1**-**O3**-**N1** = 2.1°; Angle de torsion C5-C22-**Pd**-C4 = 79.6°*

*Figure 5.1 Représentation ORTEP du complexe **C8.3H$_2$O** (ellipsoïdes à 50 % de niveau de probabilité). Les atomes d'hydrogène ont été omis pour une meilleure clarté.*

*Table 5.4 Longueurs et angles de liaison sélectionnés du complexe **C8**.*

Liaisons	**Longueurs de liaison (Å)**	**Liaisons**	**Angles de liaison (°)**
Pd-N(1)	2.036(3)	O(3)-Pd-N(1)	90.99(11)
Pd-N(2)	2.031(3)	N(2)-Pd-O(1)	91.84(11)
Pd-O(1)	2.034(2)	O(1)-Pd-O(3)	91.03(10)
Pd-O(3)	2.036(3)	N(2)-Pd-N(1)	86.19(12)

De plus, nous observons uniquement la formation d'un seul conformère où l'un des groupes aromatiques du squelette 9,10-dihydroanthracène est à proximité spaciale de la

sphère de coordination du métal. L'isomère le moins encombré n'est ni détecté à l'état solide ni en solution (Figure 5.2).

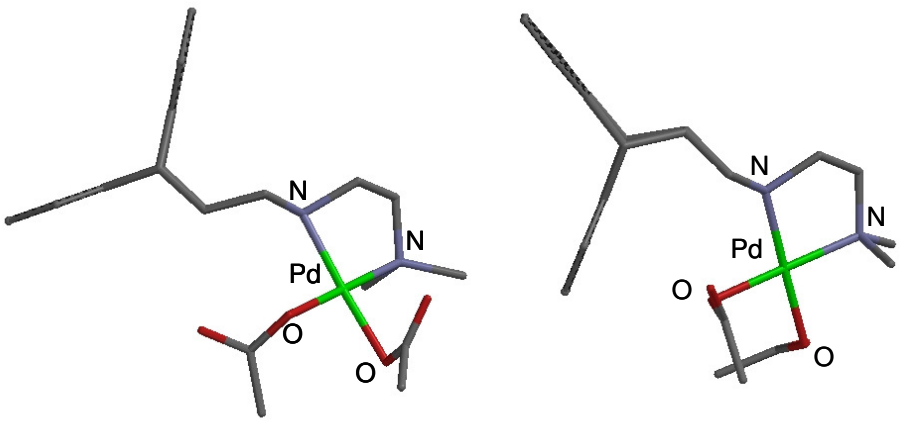


Figure 5.2 Structures calculées (PM3 (tm)) pour les deux conformères possibles du complexe ***C8*** *(à gauche : conformère « non encombré »; à droite : conformère « encombré »).*

5.2.3 Application en couplage C-C de Suzuki

5.2.3.1 Précurseur catalytique formé « *in situ* »

Le sel de $Pd(OAc)_2$ est utilisé comme précurseur dans la réaction de couplage de Suzuki entre l'acide phényl-boronique et différents bromures d'aryles en présence des ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène (**2**-**9**) (Schéma 5.4). Le catalyseur est alors généré *in situ* à partir du $Pd(OAc)_2$ et des ligands hétéro-donneurs **2**-**9**.

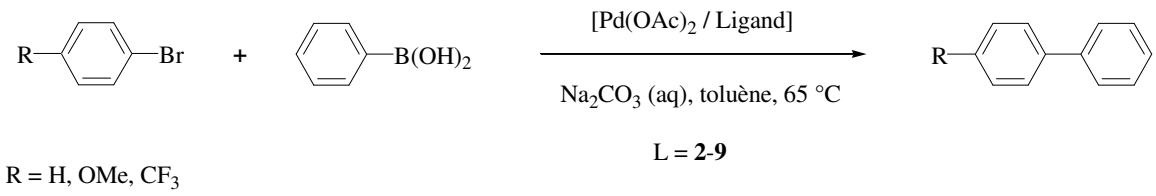


*Schéma 5.4 Réaction de couplage C-C de Suzuki catalysée par l'acétate de palladium en présence des ligands **2-9**.*

Les conditions expérimentales ont été mises au point et légèrement modifiées d'après la méthodologie décrite par Buchwald et al.[3] La réaction est réalisée dans le toluène à 65 °C pendant 6 h. Le rapport Pd/ligand utilisé est égal à 1/2 et la concentration en catalyseur est de 1% mol par rapport au substrat. La base choisie est le carbonate de sodium solubilisé dans 1 mL d'eau préalablement dégazée par un barbotage d'argon. Les résultats de couplage avec le bromobenzène sont présentés dans la Table 5.5.

*Table 5.5 Couplage C-C de Suzuki entre le bromobenzène et l'acide phényl-boronique catalysé par le $Pd(OAc)_2$ en présence des ligands **2-9** et **PPh_3**.*[a]

Entrée	Ligand	% Conversion[b]	% Rendement[c] (Sélectivité)[d]
1	-	100	21
2	PPh_3	100	51
3	**2**	100	21
4	**3**	100	3
5	**4**	100	12
6	**5**	93	(100)
7	**6**	0	-
8	**7**	100	40
9	**8**	100	85
10	**9**	94	(81)[e]

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de bromobenzène, 1.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1% mol de $Pd(OAc)_2$ (2.3 mg), 2% mol de ligand, 1 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b]Conversion du bromobenzène en produits de la réaction déterminée par RMN ^{1}H. [c]Rendement en produit isolé de couplage croisé. [d]Sélectivité en produit de couplage déterminée par CPG. [e]Le benzène est le sous produit de la réaction.

L'acétate de palladium en l'absence de ligand catalyse la réaction de couplage, une conversion de 100% et un rendement de 21% en biphényle isolé sont obtenus après 6 h à 65 °C (entrée 1). Un tel rendement montre une faible chimiosélectivité et peut s'expliquer par la formation de benzène comme sous produit de déhalogénation ou de déboronation. Cependant, celui-ci ne peut être détecté par spectroscopie RMN ^{1}H après traitement du mélange réactionnel.

En présence de PPh_3, un meilleur rendement en biphényle (51%) et une meilleure chimiosélectivité sont reportés (entrée 2 versus entrée 1) probablement en raison de la formation d'un complexe stable avec le $Pd(OAc)_2$.

Les réactivités en présence des ligands **2-9** sont comparées avec celle du complexe formé avec la triphénylphosphine. Les ligands phosphines sont souvent utilisés dans la littérature pour leur efficacité dans la réaction de couplage C-C en association avec un précurseur de Pd(0) ou de Pd(II).[4,5] Amatore et al. ont démontré, par spectroscopie RMN ^{31}P et par des études de voltamétrie cyclique, la formation d'un complexe de Pd(0) *in situ* à partir de $Pd(OAc)_2$ et de PPh_3 ou du précurseur $[Pd(OAc)_2(PPh_3)_2]$. Ce complexe de Pd(II), obtenu par réduction intramoléculaire du Pd(II) par la triphénylphosphine, représente l'espèce catalytique active.[6] Par la suite, les phosphines plus riches en électrons et plus encombrées, comme la PCy_3,[7,8] P(*t*-Bu)$_3$,[9,10] PAd_2Bu (diadamantyl-*n*-butylphosphine),[11] les dérivés du 2-dicyclohexyl-phosphanyl-2'-diméthylamino-biphényle,[12,13] ont été préférées pour leur importante activité dans le couplage C-C des chloroarènes. Ces composés plus riches en électrons que la PPh_3 favorisent l'insertion oxydante du Pd dans la liaison C-X et l'encombrement stérique facilite la dissociation entre le ligand et le complexe.

Par la suite, l'effet des différents ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène a été étudié. Dans le cas des composés à fonction dicarboxyimide **2**-**4**, des conversions complètes du substrat sont obtenues mais les rendements en produit de couplage croisé sont inférieurs ou égaux à celui obtenu en absence de ligand (entrées 3-5 versus 1). Le ligand **2** n'a pas d'influence sur la réactivité catalytique. Ceci peut s'expliquer par le caractère non électro-donneur de l'atome d'azote de la fonction dicarboxyimide. De ce fait, aucun complexe de palladium actif ne se forme au cours du cycle catalytique et seule l'activité du $Pd(OAc)_2$ est détectée. A l'inverse, un rendement en produit de couplage quasi nul est obtenu lorsque le catalyseur est généré à partir du ligand **3** (entrée 4). Ce composé agit comme un poison dans la réaction de Suzuki. Les deux fonctions alcools peuvent interagir avec le palladium formant ainsi un complexe inactif. Comme précédemment, aucun sous produit n'a été identifié par RMN ^1H malgré la conversion totale du substrat. De plus, le système catalytique généré *in situ* à partir du ligand **4** et du $Pd(OAc)_2$ est moins sélectif que le $Pd(OAc)_2$ seul et que le système préformé en présence de PPh_3 (entrée 5 versus 1-2). Deux molécules de ligand **4**

peuvent se coordonner au palladium par l'atome d'azote de la fonction amine formant ainsi un complexe stable à l'origine de cette faible activité.

D'autre part, les ligands à fonction amine tertiaire hétérocyclique **7** et **8** sont plus sélectifs dans la formation de biphényle que leurs homologues à fonction dicarboxyimide **3** et **4** (entrées 8-9 versus 4-5). Le ligand **7** peut se coordonner au centre métallique par l'atome d'azote de la fonction amine et par l'un des deux atomes d'oxygène des fonctions alcools. Dans le cas du système généré à partir du ligand **8**, un rendement de 85% montre une bonne activité et une bonne chimiosélectivité du catalyseur (entrée 9). Ces derniers résultats semblent indiquer la formation d'un complexe stable par coordination des deux atomes d'azote sur le palladium. Par contre, une conversion nulle est observée dans le cas du ligand **6** à fonction amine hétérocyclique (entrée 7). Nous pouvons ainsi remarquer que les complexes de palladium coordonnés aux atomes d'azotes des ligands monodentes **4** et **6** sont inactifs dans la réaction de couplage croisé de Suzuki probablement par manque de stabilité.

Pour les deux systèmes actifs et sélectifs dans l'activation de la liaison C-Br générés à partir des composés **7** et **8**, nous avons testé l'activation de la liaison C-Cl du *p*-trifluorométhylchlorobenzène par réaction de couplage avec l'acide phényl-boronique. Sous les mêmes conditions expérimentales, les catalyseurs se sont révélés inactifs.

Pour vérifier que le biphényle synthétisé provenait du couplage croisé entre les deux réactifs et non d'un homocouplage du substrat ou du réactif, deux expériences ont été réalisées avec le système obtenu à partir du ligand **8**. La première en l'absence de bromobenzène et la seconde en l'absence d'acide phényl-boronique. Dans les deux cas, après 6 h de réaction dans les conditions établies au cours de ce travail, les catalyseurs ont été inactifs et aucun produit d'homocouplage n'a été détecté par CPG.

Par ailleurs, les catalyseurs formés *in situ* à partir des ligands **5** et **9**, fonctionnalisés par des diphosphites, sont les plus sélectifs dans la formation du biphényle (entrées 6 et 10). En effet, une sélectivité de 100% est obtenue en présence du ligand **5** et de 81% dans le cas du ligand **9**. Ainsi, l'amine hétérocyclique du ligand **9** n'induit pas une meilleure sélectivité du système catalytique par rapport à son homologue dicarboxyimide (ligand **5**). La formation de benzène comme produit de déhalogénation ou de déboronation est ici détectée par CPG.

D'excellents résultats sont également décrits par le groupe de Bedford dans le couplage C-C de Suzuki de chlorures d'aryles catalysé par des complexes de palladium préformés comportant des ligands triarylphosphites. Ainsi, la réaction entre le 4-chloroanisole et l'acide phényl-boronique dans le dioxane à 100 °C donne 100% de conversion après 17 h. Le caractère acide du ligand triarylphosphite n'augmente pas la vitesse réactionnelle mais provoque une forte stabilité et longévité du catalyseur à l'état d'oxydation zéro à l'origine de cette activité.[14,15]

Le mécanisme généralement admis pour les réactions de couplage C-C catalysées par des complexes de palladium, montre de meilleures conversions avec des halogénures d'aryles substitués par des groupements électro-attracteurs plutôt que électro-donneurs. Comme discuté au chapitre 3 (voir Schéma 3.13), l'étape d'addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le métal est favorisée en présence de groupes électro-attracteurs.[16,17] Nous avons alors étudié les effets électroniques du substrat sur la réactivité des catalyseurs générés *in situ* à partir de l'acétate de palladium et des ligands **7** et **8**. Le *p*-méthoxybromobenzène et le *p*-trifluorométhylbromobenzène ont été utilisés pour le couplage avec l'acide phényl-boronique. Les résultats obtenus sont répertoriés dans la Table 5.6.

*Table 5.6 Couplage C-C de Suzuki entre les bromures d'aryles et l'acide phényl-boronique catalysé par le $Pd(OAc)_2$ en présence des ligands **5**, **7**, **8** et **9**.[a] (Voir schéma 5.4)*

Entrée	Substrat (R)	Ligand	% Conversion[b]	% Rendement[c]
1	MeO	**7**	100	30
2	CF_3	**7**	100	51
3	MeO	**8**	75	87
4	CF_3	**8**	100	100

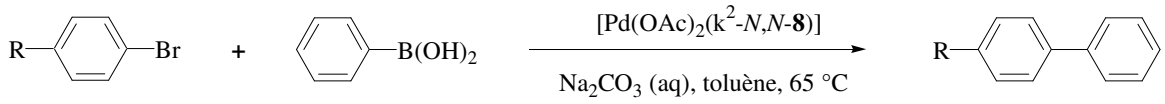
[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de bromobenzène, 1.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1 % mol de $Pd(OAc)_2$ (2.3 mg), 2% mol de ligand, 1 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b]Conversion du bromobenzène en produits de la réaction déterminée par RMN ^1H. [c]Rendement en produit isolé de couplage croisé.

Les rendements en produits de couplage croisé augmentent avec l'effet électro-attracteur du bromure d'aryle pour les deux systèmes catalytiques générés à partir des ligands **7** et **8**. En effet, les rendements en produit de couplage croisé obtenus dans la réaction de couplage entre l'acide boronique et le *p*-méthoxybromobenzène sont respectivement de 30 et de 87% (entrées 1 et 3) contre 51 et 100% dans le cas du *p*-trifluorométhylbromobenzène (entrées 2 et 4). Nous remarquons également que les catalyseurs formés à partir du ligand **8** sont plus chimiosélectifs. Les faibles rendements obtenus dans le cas du ligand **7** peuvent s'expliquer par la formation de sous produits (entrées 1 et 2).

Pour conclure, les meilleurs systèmes catalytiques pour le couplage C-C de Suzuki et pour l'activation de la liaison C-Br des bromures d'aryles ont été obtenus *in situ* à partir de l'acétate de palladium et des ligands **7** et **8** à fonction amine hétérocyclique. Après 6 h de réaction à 65 °C, les conversions des substrats sont totales à l'exception du couplage entre le *p*-méthoxybromobenzène et l'acide phényl-boronique catalysé en présence du ligand **8** (entrée 3). Les rendements en produit de couplage croisé sont compris entre 30 et 100 %.

5.2.3.2 Précurseur catalytique C8

Le complexe **C8** comportant le ligand **8** est utilisé comme catalyseur dans la réaction de couplage C-C de Suzuki entre les bromures d'aryle et l'acide phényl-boronique (Schéma 5.5).



R = H, OMe, CF_3

*Schéma 5.5 Réaction de couplage C-C de Suzuki catalysée par le complexe **C8**.*

Les conditions de réaction sont identiques à celles précédemment décrites afin de comparer les activités et les sélectivités du catalyseur généré *in situ* en présence du ligand **8** et du complexe de palladium préformé **C8**. Les résultats sont présentés dans la Table 5.7.

Le catalyseur possède de très bonnes activités pour les substrats les moins riches en électrons à savoir le bromobenzène et le *p*-trifluorométhylbromobenzène où des conversions totales sont obtenues (entrées 1 et 3). L'activité du complexe **C8** est diminuée dans la réaction de couplage du *p*-méthoxybromobenzène avec une conversion du substrat de 50% (entrée 2).

Pour le système le plus actif correspondant au couplage entre l'acide phényl-boronique et le bromobenzène (entrée 1), le pourcentage de palladium a été diminué à 0.25% mol par rapport au substrat (entrée 4). Nous remarquons une légère diminution de la conversion à 90% et une importante baisse de la chimiosélectivité de 75 à 35% (entrées 1 versus 4). Ces résultats peuvent s'expliquer par la formation de sous produits de déboronation ou de déhalogénation au cours de la réaction de Suzuki.

*Table 5.7 Couplage C-C de Suzuki entre les dérivés du bromobenzène et l'acide phényl-boronique catalysé par le précurseur **C8**[a] et généré à partir du [Pd(OAc)$_2$] en présence du ligand **8** (notés entre parenthèses).*

Entrée	Substrat (R)	% Conversion[b]	% Rendement[c]
1	H	99 (100)	75 (85)
2	MeO	50 (75)	50 (87)
3	CF_3	99 (100)	66 (100)
4[d]	H	90	35

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de dérivés du bromobenzène, 1.5 mmol d'acide phényl-xboronique, 1% mol de **C8** (5.4 mg), 1mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b]Conversion du substrat en produits de la réaction déterminée par RMN ^{1}H. [c]Rendement en produit isolé de couplage croisé. [d]0.25% mol de **C8**. Les résultats entre parenthèses sont ceux obtenus à partir du Pd(OAc)$_2$ et du ligand **8**.

Le complexe de palladium **C8** donne de bonnes résultats catalytiques dans l'activation des liaisons C-Br des bromures d'aryles. Cependant, nous pouvons noter que le catalyseur **C8** est moins sélectif que le précurseur généré à partir du $Pd(OAc)_2$ en présence du ligand **8**, probablement dû à la formation de différentes espèces actives.
Nous avons testé l'activation de la liaison C-Cl en utilisant le *p*-trifluorométhylchlorobenzène comme substrat. Malheureusement, le système s'est révélé inactif.

Dans l'objectif de récupérer le catalyseur, nous avons étudié l'effet du solvant sur l'activité et la sélectivité du complexe **C8** en milieu liquide ionique. La réaction de couplage de Suzuki entre le *p*-méthoxybromobenzène et l'acide phényl-boronique a été réalisée dans le [BMI][PF_6]. Les résultats sont présentés dans la Table 5.8.

*Table 5.8 Couplage C-C de Suzuki entre le p-méthoxybromobenzène et l'acide phényl-boronique en milieu organique[a] et en milieu liquide ionique[b] catalysé par le complexe **C8**.*

Entrée	Solvant	% Conversion[c]	% Sélectivité[d]
1	Toluène	100	96[e]
2	[BMI][PF_6]	29	100

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de bromure d'aryle, 1.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1% mol de **C8** (5.4 mg), 1 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65°C, 6 h. [b]0.3 mmol de bromure d'aryle, 0.5 mmol d'acide phényl-boronique, 1% mol de **C8** (1.8 mg), 0.3 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (0.7 mmol), 1 mL de [BMI][PF6], 65 °C, 6 h. [c]Conversion du substrat déterminée par CPG. [d]Sélectivité en produit de couplage croisé déterminée par CPG. [e] Le benzène (3%) et le méthoxybenzène (1%) sont les sous-produits de la réaction.

Nous remarquons une forte diminution de la conversion du substrat en milieu liquide ionique. Ces observations peuvent s'expliquer par une augmentation du potentiel de réduction

du complexe de Pd(II) en solvant ionique, diminuant ainsi la formation d'espèces de Pd(0) catalytiquement actives. Des résultats similaires ont été observés dans notre équipe avec d'autres systèmes catalytiques.[18]

5.2.4 Application en catalyse énantiosélective

5.2.4.1 Couplage C-C de Suzuki asymétrique

Les systèmes catalytiques à base de Pd comportant les ligands chiraux **3**, **6** et **7** ont été testés dans la réaction de couplage croisé de Suzuki énantiosélective.[18]

Les catalyseurs sont générés *in situ* à partir de l'acétate de palladium et des différents ligands pour un rapport Pd/ligand égal à 1/2 et une concentration en palladium de 1% mol. Les conditions expérimentales utilisées sont identiques à celles précédemment décrites. Le couplage entre le 2,6-diméthyliodobenzène et l'acide *o*-tolylboronique a été étudié dans le toluène à 65 °C pendant 6 h (Schéma 5.6). Les résultats obtenus sont indiqués dans la Table 5.9.

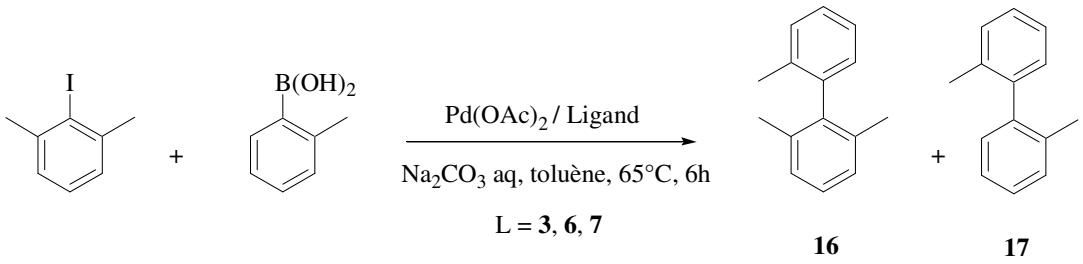


*Schéma 5.6 Réaction de couplage C-C de Suzuki asymétrique catalysée par l'acétate de palladium en présence des ligands **3**, **6** et **7**.*

Le système catalytique formé en présence du ligand **3** à fonction dicarboxyimide est inactif (entrée 1). Comme précédemment dans le couplage C-C entre le bromobenzène et

l'acide phényl-boronique, ce composé **3** semble agir comme un poison et former un complexe robuste et inerte avec le $Pd(OAc)_2$. Lorsque la réaction entre l'iodure d'aryle disubstitué et l'acide *o*-tolylboronique est catalysée par les complexes générés à partir des composés **6** et **7** à fonction amine hétérocyclique, les conversions du substrat sont très faibles (entrées 2 et 3). De plus, le produit majoritaire correspond au produit d'homocouplage du dérivé organoboré.

*Table 5.9 Couplage C-C de Suzuki entre le 2,6-diméthyliodobenzène et l'acide o-tolylboronique catalysé par le $Pd(OAc)_2$ en présence des ligands **3**, **6** et **7**.*[a]

Entrée	Ligand	% Conversion[b]	% Sélectivité[c]	
			16	**17**
1	**3**	0	-	-
2	**6**	5	40	60
3	**7**	8	25	75

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de 2,6-diméthyliodobenzène, 1.5 mmol d'acide *o*-tolylboronique, 1% mol de $Pd(OAc)_2$ (2.3 mg), 2% mol de ligand, 1 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b]Conversion du substrat en produits de la réaction déterminée par CPG. [c]Sélectivité en produits **16** et **17** déterminée par CPG (produits identifiés par CG/SM).

Nous avons étudié une deuxième réaction de couplage asymétrique entre le 1-bromo-2-méthylnaphthalène et l'acide 2,6-diméthylphényl-boronique catalysée par le $Pd(OAc)_2$ et les ligands **5**, **6**, **7** et **9** (Schéma 5.7).

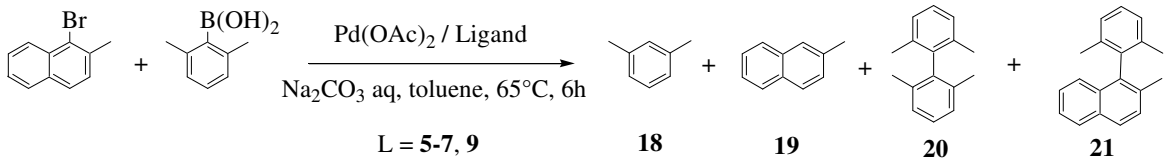


*Schéma 5.7 Réaction de couplage C-C de Suzuki asymétrique catalysée par le palladium acétate en présence des ligands **5-7** et **9**.*

Les résultats sont présentés dans la Table 5.10. Nous pouvons constater que le ligand **5**, à fonction dicarboxyimide fonctionnalisé par des groupements diphosphite, ne permet pas la formation d'espèces de palladium actives dans cette réaction de couplage asymétrique. En effet, une conversion de 2% du 1-bromo-2-méthylnaphthalène est observée (entrée 1). Le système catalytique généré à partir du composé **9** à fonction amine hétérocyclique, correspondant à la forme réduite du ligand **5**, est plus actif avec une conversion de 23% mais celui-ci n'est pas chimiosélectif vers la formation du produit de couplage croisé de Suzuki (entrée 4). En effet, seul 27% de produit de couplage croisé est obtenu ainsi que 52% de produit de déhalogénation et 22% de produit d'homocouplage de l'acide 2,6-diméthylphényl-boronique. Lorsque les ligands chiraux **6** et **7** sont utilisés, les catalyseurs de palladium sont plus actifs que les deux systèmes précédents mais le produit majoritaire est ici le produit de déboronation (entrées 2 et 3). Des traces de produit désiré sont détectées par chromatographie en phase gazeuse.

*Table 5.10 Couplage C-C de Suzuki entre le 1-bromo-2-méthylnaphthalène et l'acide 2,6-diméthylphényl-boronique catalysé par le $Pd(OAc)_2$ en présence des ligands **5-7** et **9**.*[a]

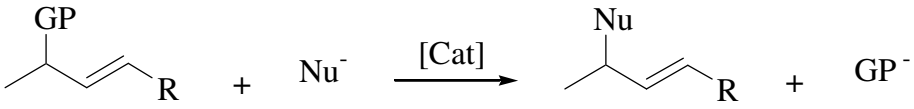
Entrée	Ligand	% Conversion[b]	% Sélectivité[c]			
			18	**19**	**20**	**21**
1	**5**	2	-	-	-	-
2	**6**	44	93	5	0	2
3	**7**	58	93	3	3	1
4	**9**	23	0	52	22	27

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de 1-bromo-2-méthylnaphthalène, 1.5 mmol d'acide 2,6-diméthylphényl-boronique, 1 % mol de $Pd(OAc)_2$ (2.3 mg), 2% mol de ligand, 1 mL de solution aqueuse de carbonate de sodium (2 mmol), 3 mL de toluène anhydre, 65 °C, 6 h. [b]Conversion du substrat en produits de la réaction déterminée par CPG. [c]Sélectivité en produits **18**, **19**, **20** et **21** déterminée par CPG (produits identifiés par CG/SM).

Dans les conditions réactionnelles utilisées pour le couplage C-C de Suzuki asymétrique, les systèmes catalytiques sont très peu actifs et surtout peu sélectifs dans la formation du produit de couplage croisé. Les produits de déboronation, de déhalogénation et aussi d'homocouplage des dérivés d'acide boronique sont majoritairement obtenus. Ces observations, en accord avec celles déjà décrites dans la littérature, peuvent s'expliquer par la nature hétérogène des espèces catalytiques actives.[18,19,20] Il est intéressant de noter que toutes les solutions réactionnelles étaient de couleur noire dès l'ajout du substrat dans le milieu. Des analyses supplémentaires notamment de microscopie électronique en transmission réalisées après catalyse pourraient confirmer la présence de nanoparticules métalliques.

5.2.4.2 Alkylation allylique asymétrique

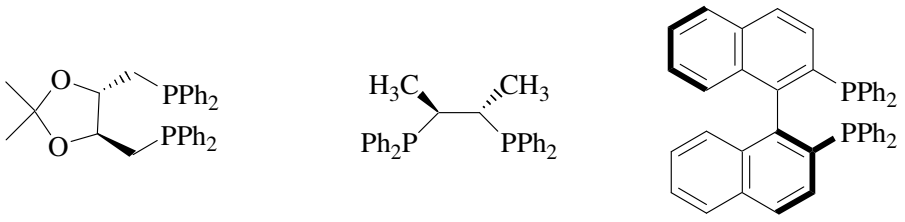
La réaction de substitution allylique est un outil de synthèse organique permettant la formation d'une nouvelle liaison C-X (X = C, N, O, S...) par substitution d'un bon groupe partant à l'aide d'une espèce nucléophile (Schéma 5.8).[21]



GP: Groupe partant
Nu : Nucléophile

Schéma 5.8 Procédé catalytique général de substitution allylique.

En particulier, la version asymétrique correspondant à l'alkylation allylique a été décrite pour la première fois par le groupe de Trost où les catalyseurs sont générés *in situ* à partir du $[Pd(PPh_3)_4]$ et en présence de différentes phosphines chirales, le DIOP (2,3-O-Isopropylidène-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphénylphosphino) butane), le BINAP (2,2'-bis-(diphénylphosphino)-1,1'-binaphthyl) et le CHIRAPHOS (2,3-bis(diphénylphosphino) butane) (Figure 5.3).[22,23] L'induction asymétrique observée dans ces cas est modérée donnant des excès énantiomériques compris entre 30 et 65%.



DIOP CHIRAPHOS BINAP

Figure 5.3 Diphosphines chirales.

C'est ainsi que ce même groupe de recherche a développé une nouvelle génération de ligands capables de former une « poche chirale » favorisant la stabilisation du complexe π-allyl et conduisant à une importante induction asymétrique (Figure 5.4).[24]

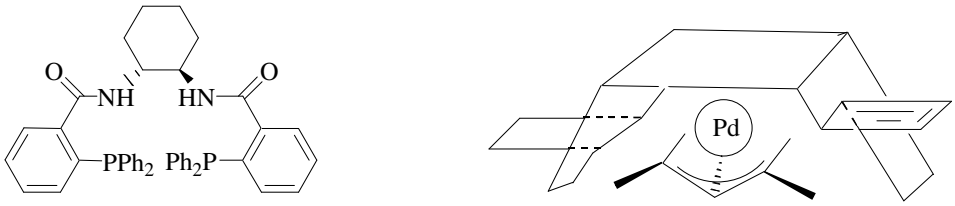


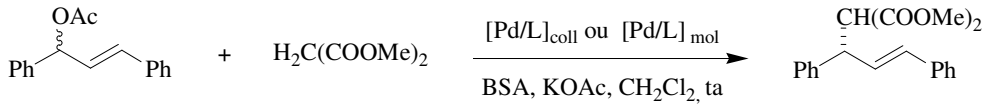
Figure 5.4 Ligand diphosphine à squelette chiral diamine (gauche) et représentation schématique de la « poche chirale » (droite).

De plus, de nombreux systèmes utilisant des ligands chiraux hétéro-donneurs de type *P,N*, de type *P,O* et *P,S* ont été utilisés dans la réaction d'alkylation allylique.[25,26,27,28]

Notre équipe de recherche s'est intéressée à la réaction d'alkylation allylique et en particulier à la réaction modèle entre le *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (**rac-22**) et le diméthylmalonate. Cette dernière est catalysée soit par des précurseurs moléculaires allyliques de Pd(II) comportant des ligands bis(oxazolines),[29] oxazolinyl-phosphane,[30,31,32] thioéther-oxazoline, dithioéthers[33] et diphosphites[34,35] soit par des nanoparticules métalliques stabilisées par des ligands chiraux.[36,37]

Une étude comparative entre les catalyseurs moléculaires et colloïdaux stabilisés par des ligands chiraux à fonction diphosphite et possédant un squelette carbohydrate a été réalisée (Schéma 5.9).[36,37] Il a été montré que les deux types de systèmes catalytiques réagissent à des vitesses différentes sur les deux énantiomères du substrat racémique. L'évolution de la réaction est suivie par des prélèvements d'échantillons du milieu réactionnel au cours du temps qui sont analysés par spectroscopie RMN ^{1}H pour déterminer la

conversion du substrat et par chromatographie liquide HPLC sur colonne chirale pour déterminer l'énantiosélectivité du composé **23**. Les vitesses initiales de la réaction sont comparables dans le cas du système moléculaire généré à partir du $[Pd(allyl)Cl)]_2$ en présence du ligand diphosphite et dans le cas du système colloïdal. La conversion du substrat est quasi-totale après 100 h pour le catalyseur moléculaire et de 60% avec un excès énantiomérique du substrat supérieur à 90% pour le système colloïdal. Ces résultats montrent l'importante résolution cinétique induite par le système colloïdal.[33]



rac-22 **23** (S)

Schéma 5.9 Exemple de réaction d'alkylation allylique asymétrique catalysée par du palladium (colloïdal ou moléculaire) en présence de ligands diphosphites.

Dans ce contexte, nous avons étudié cette même réaction asymétrique entre le *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (***rac*-22**) et le diméthylmalonate catalysée par des complexes de palladium formés à partir du $[Pd(allyl)Cl]_2$ et des ligands **5** et **9** fonctionnalisés par des groupements diphosphites. Une étude comparative avec les systèmes générés à partir des ligands **3** et **7**, à fonction diol, est également réalisée. Les conditions expérimentales sont légèrement modifiées par rapport à celles déjà décrites dans la littérature.[36] Le rapport Pd/Ligand/Substrat utilisé est égal à 1/1.25/1000. La détermination de la conversion du substrat est réalisée par spectroscopie RMN ^1H sur des échantillons de milieu réactionnel prélevés au cours du temps. Une analyse du produit isolé par chromatographie HPLC, sur une colonne chirale, permet de calculer l'excès énantiomérique.[38] Les résultats sont présentés dans la Table 5.11.

*Table 5.11 Alkylation allylique asymétrique entre **rac-22** et le diméthylmalonate catalysée par le [Pd(allyl)Cl]$_2$ en présence des ligands **3**, **5**, **7** et **9**.*[a]

Entrée	Ligand	Temps (min)	% Conversion[b]	% ee[c]	TOF (h^{-1})[d]
1	**3**	2880	0	-	-
2	**5**	15	92	91 (R)	1840
3	**7**	2880	0	-	-
4	**9**	15	93	90 (R)	1860

[a]Toutes les expériences ont été faites en double. 1 mmol de *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (252 mg), 3.1 mmol de diméthylmalonate (410 mg), 0.001 % mol de [Pd(allyl)Cl]$_2$ (1.9 mg), 0.00125% mol de ligand, 3.1 mmol de BSA (600 mg), KOAc en quantité catalytique, 5 mL de CH_2Cl_2. [b]Conversion du substrat déterminée par RMN ^{1}H. [c]Excès énantiomérique déterminé par HPLC sur une colonne Chiralcel OJ-H. La configuration absolue du composé **23** est indiquée entre parenthèses et déterminée par rotation optique[38]. [d]TOF = (nombre de moles de substrat converti/nombre de moles de catalyseur × temps).

Pour les deux systèmes comportant les ligands diphosphites **5** et **9**, le produit alkylé est obtenu avec une conversion de 92 et 93% respectivement et avec des activités, en termes de TOF, élevées (entrée 2 et 4). Dans les deux cas les excès énantiomériques vers le composé **23** de configuration absolue *R* sont proches de 90%. Ces systèmes catalytiques présentent des activités et des sélectivités équivalentes malgré la différence fonctionnelle des ligands, un groupement dicarboxyimide pour le composé **5** et un groupement amine pour le composé **9**. La coordination des ligands par les deux atomes de phosphore sur le palladium semble être indépendante des fonctions imide et amine hétérocyclique. Par ailleurs, aucune réactivité n'est détectée lorsque les ligands **3** et **7** sont utilisés (entrée 1 et 3) due à l'absence de bons groupes donneurs qui permettraient la formation de complexes actifs.

5.3 Partie expérimentale

Conditions générales de manipulation

Les complexes de palladium ont été synthétisés sous atmosphère d'argon en utilisant les techniques de Schlenk. Les solvants sont distillés sous argon et séchés selon les méthodes appropriées: le toluène, l'éther diéthylique et le tétrahydrofurane sur sodium, le dichlorométhane et le pentane sur CaH_2.

Les ligands **2**, **3**, **4**, **6** et **7** ont été préparés selon les méthodes décrites au chapitre 2.

Les ligands diphosphites **5** et **9** ont été préparés par Aitor Gual Gozalbo dans le cadre d'une collaboration avec les Prof. Carmen Claver et Sergio Castillón à l'Universitat Rovira i Virgili de Tarragone (Espagne).

Les catalyses de réaction de couplage C-C de Suzuki en milieu organique et en milieu liquide ionique ont été effectuées sous atmosphère inerte d'argon en utilisant les techniques de Schlenk ainsi que les réactions d'alkylation allylique.

Les études de modélisation ont été faites en utilisant le logiciel suivant: SPARTAN'06 for Windows and Linux. Wavefunction, Inc. 18401 Von Karman Avenue, suite 370. Irvine, CA 92612, USA.

Techniques de caractérisation structurale

Les spectres de **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** ^{1}H, $^{13}C\{^{1}H\}$ et $^{31}P\{^{1}H\}$ ont été enregistrés sur des spectromètre Bruker Advance 300, 400 et 500 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et comptés positivement vers les champs faibles. Les constantes de couplage sont exprimées en Hertz (Hz). Les

standards internes sont: le tétraméthylsilane (Me_4Si) pour le ^{1}H et le $^{13}C\{^{1}H\}$ et l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour le $^{31}P\{^{1}H\}$. Les abréviations suivantes ont été utilisées pour décrire la multiplicité des signaux:

- J_{AB} : constante de couplage entre les atomes A et B.
- s : singulet.
- d : doublet.
- dd : doublet dédoublé.
- t : triplet.
- q : quadruplet.
- m : multiplet.
- arom : aromatique.

Les spectres **Infrarouge (IR)** ont été enregistrés sur un appareil Perkin Elmer FT-IR 1760-X et réalisés sur pastille de KBr (concentration approximative de 0.5% en masse de produit). Ces analyses ont été réalisées au service commun d'infrarouge de la Structure Fédérative de Toulouse.

Les **analyses élémentaires** ont été réalisées au service central d'analyse du CNRS de Vernaison.

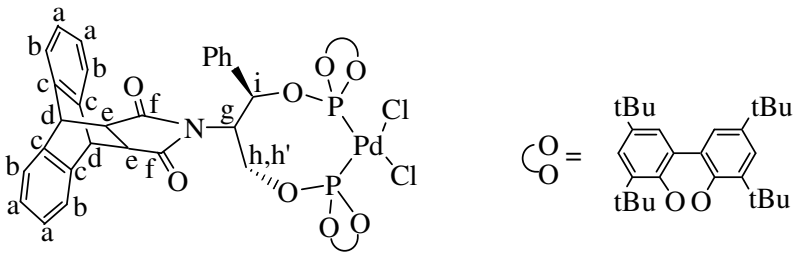
Les spectrométries de masse (**SM**) par impact électronique ont été effectuées sur un appareil Hewlett Packard 5989A avec une énergie de 70 eV. Les spectres de masse par ionisation chimique (Cl, gaz réactant : NH_3 ou CH_4) ou ionisation électrospray ont été réalisés sur un appareil Nermag R10-10 au Service commun de spectrométrie de masse de la Structure Fédérative de Toulouse de l'Université Paul Sabatier.

Les analyses par **Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG)** ont été réalisées au Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée sur un appareil Agilent GC6890 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne apolaire SGE BPX5 (30 m x 0,32 mm x 0,25 mm) possède une phase stationnaire composée de 5 % de phénylméthylsiloxane.

Les analyses par **Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)** ont été réalisées au Laboratoire de Synthèse et Physico-Chimie des Molécules d'Interêt Biologique (LSPCMIB) de Toulouse (UMR CNRS 5068) sur un appareil de type Alliance 2695 de chez Waters associé à un détecteur UV PDA (longueur d'onde 254 nm). La colonne utilisée est une colonne chirale Chiralcel OJ-H.

Synthèse des complexes de Palladium

[$PdCl_2$(k^2-*P,P'*- 5)] (C5)



A une solution de ligand **5** (100 mg, 0.077 mmol) dans 20 mL de toluène anhydre est ajouté le précurseur [$PdCl_2$(COD)] (27 mg, 0.077 mmol). Le milieu réactionnel jaune est agité à 50 °C pendant 2 h. Après évaporation du toluène sous vide de rampe, le résidu jaune est lavé plusieurs fois à l'éther diéthylique anhydre. Le complexe jaune est obtenu sous forme d'un solide jaune après évaporation du solvant à la rampe à vide.
Rendement : 54% (62 mg, 0.042 mmol).

RMN ^{1}H (500 MHz, $CDCl_3$): δ 7.08 (m, 21H, H_{arom}), 5.65 (dd, 1H, ^3J = 10 Hz, ^3J = 5 Hz, Hi), 5.12 (dd, 1H, ^3J = 20 Hz, ^3J = 10 Hz, Hh), 4.57 (d, 1H, ^3J = 2 Hz, Hd), 4.49 (d, 1H, ^3J = 2 Hz, Hd), 4.27 (m, 1H, Hg), 2.63 (m, 2H, He), 2.46 (dd, 1H, ^3J = 10 Hz, ^3J = 5 Hz, Hh'), 1,82 - 1,30 (s, 72H, CH_3).

RMN ^{13}C (125.8 MHz, $CDCl_3$): δ 175.3 (Cf), 175.1 (Cf), 148.2 - 129.6 (C_{arom}), 128.2 - 124.1 (C_{arom}), 77.8 (*C*Hi), 62.0 (*C*H_2h), 52.0 (*C*Hg), 46.3 (*C*He), 45.5 (*C*He), 45.4 (*C*Hd), 45.2 (*C*Hd), 32.5 - 29.6 (*C*H_3).

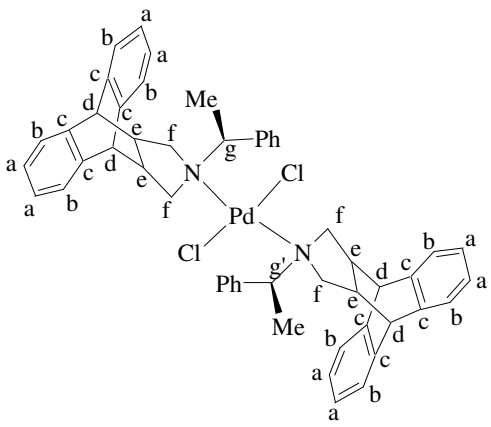
RMN ^{31}P (202 MHz, $CDCl_3$): δ 101,01 (d, 1P, $^2J_{p\text{-}p}$ = 67 Hz), 98.97 (d, 1P, $^2J_{p\text{-}p}$ = 67 Hz).

IR (KBr, ν en cm^{-1}): 2962 (C-H), 1781 (C=O), 1718 (C=O), 1467 (C=C), 1260 (C-O), 535 (Pd-P).

SM (ionisation chimique, NH_3): m/z = 1479 [M].

Analyse élémentaire: Calculé pour $C_{83}H_{101}NO_8P_2Pd_1Cl_2$ (M = 1479.98): C 67.30%, H 6.90%, N 0.90%. Expérimental: C 65.70%, H 7.20%, N 0.80%.

Palladium(II) dichlorobis-*k*-*N*-[9,10,11,15-tétrahydro-(11*S*,15*S*)-(N-(*S*)-méthylbenzyl-amine)-9, 10-pyrollanthracène [$PdCl_2$(*N*,*N'*-6)$_2$] (C6)

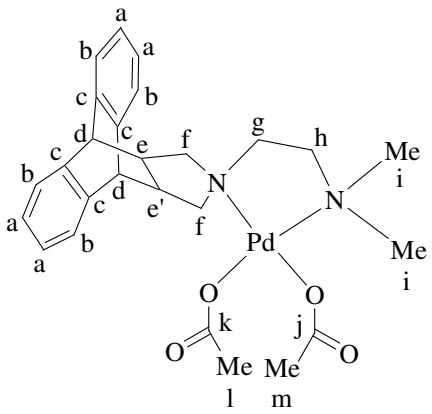


A une solution de ligand **6** (110 mg, 0.31 mmol) dans 10 mL de toluène anhydre est ajouté le précurseur [$PdCl_2$(COD)] (45 mg, 0.16 mmol). Le milieu réactionnel jaune est agité à 70 °C pendant 4 h. Après évaporation du toluène sous vide de rampe, le résidu orange / brun est lavé plusieurs fois à l'éther diéthylique anhydre. Le complexe est obtenu sous forme d'un solide brun après évaporation du solvant à la rampe à vide.

Rendement : 68% (96 mg, 0.11 mmol).

RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.22 (m, 26H, H_{arom}), 4.78 (m, 1H, Hg'), 4.10 (s, 2H, Hd), 4.03 (s, 2H, Hd), 3.92 (m, 1H, Hg), 3.34 (m, 6H, He, Hf), 2.86 (m, 2H, Hf), 2.56 (d, 2H, ^{3}J = 8 Hz, Hf), 1.88 (m, 2H, Hf), 1.73 (d, 3H, ^{3}J = 6.8 Hz, CH_3), 1.68 (d, 3H, ^{3}J = 6.4 Hz, CH_3).
RMN ^{13}C (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ 142.0 - 133.7 (Cc), 129.8 - 123.7 (C_{arom}), 64.7 (*C*Hg), 61.8 (*C*H_2f), 58.2 (*C*H_2f), 56.8 (*C*Hg), 54.8 (*C*H_2f), 52.5 (*C*H_2f), 47.4 (*C*Hd), 45.7 (*C*Hd), 45.6 (*C*Hd), 44.7 (*C*Hd), 44.5 (*C*He), 42.4 (*C*He), 42.2 (*C*He), 39.1 (*C*He), 20.8 (*C*H_3), 18.4 (*C*H_3).
IR (KBr, ν en cm^{-1}): 3064 - 3040 - 3016 (=C-H), 2937 - 2853 (C-H), 1629 (C=C), 1457 (C=C), 1113 (C-N), 547 (Pd-N).
SM (FAB): m/z = 880.3 [M].

[Pd(OAc)$_2$(k^2-*N,N'*-8)] (C8)



100 mg (0.31 mmol) de ligand **4** sont dissous dans 15 mL de toluène anhydre, puis sont ajoutés 63 mg (0.28 mmol) d'acétate de palladium. La solution devient jaune, puis elle est chauffée à 70 °C pendant 1 h. Le toluène est éliminé sous pression réduite et un solide vert est obtenu. Ce solide est lavé avec 30 mL d'éther diéthylique, puis le solvant est évaporé à la rampe. Le complexe est cristallisé dans un mélange dichlorométhane / éther (1/5) à froid (4 °C).

Rendement : 60% (91 mg, 0.17 mmol).

RMN ^{1}H (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 7.10 (m, 8H, H_{arom}), 4.06 (s, 2H, Hd), 3.24 (m, 2H, Hg), 2.67 (m, 2H, He), 2.52 (s, 6H, Hi), 2.47 (m, 4H, Hf), 2.44 (m, 2H, Hh), 1.81 (s, 3H, Hl), 1.43 (s, 3H, Hm).

RMN ^{13}C (75.5 MHz, $CDCl_3$) : δ 178.1 (Cj, Ck), 143.6 - 139.6 (Cc), 126.9 - 123.8 (C_{arom}), 64.4 (CH_2h), 62.7 (CH_2f), 60.1 (CH_2g), 58.2 (CH_2f), 50.7 (CH_3i), 45.4 (*C*Hd), 42.1 (*C*He), 23.4 (CH_3l), 22.8 (CH_3m).

IR (KBr, ν en cm^{-1}) : 2962 - 2851 (CH), 1625 - 1590 (C=O), 1020 (C-O), 546 (Pd-N), 522 (Pd-O).

SM (ionisation chimique, NH_3) : m/z = 483 $[M - OAc]^+$

Analyse élémentaire : Calculé pour $C_{26}H_{32}N_2O_4Pd_1$ (M = 542.97): C 52.31%, H 6.42%, N 4.69%. Expérimental : C 49.12%, H 6.19%, N 4.76%.

Expériences de couplage C-C de Suzuki en milieu organique

Dans un schlenk sous argon, sont introduit respectivement le $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol, 2.3 mg), 0.02 mmol de ligands (PPh_3: 5 mg, **2**: 8 mg, **3**: 8.5 mg, **4**: 7 mg, **5**: 26 mg, **6**: 7 mg, **7**: 8 mg, **8**: 6.5 mg, **9**: 25.5 mg), 183 mg d'acide phényl-boronique (1.5 mmol), 212 mg de carbonate de sodium (2.0 mmol) solubilisés dans 1 mL d'eau préalablement dégazée sous argon pendant 30 min. Après une solubilisation des réactifs dans 3 mL de toluène anhydre, 1.0 mmol de substrat dérivé de bromure d'aryle est additionné au milieu réactionnel (105 µL de bromobenzène, 125 µL de p-méthoxybromobenzène, 138 µL de p-triflurométhylbromo-benzène). La réaction est réalisée à 65 °C pendant 6 h. Le catalyseur se retrouve en fin de réaction à l'interface entre la phase organique contenant les produits de la réaction et la phase aqueuse contenant la base. Au bout de 6 h, le milieu réactionnel est dilué dans 30 mL d'éther diéthylique, lavé successivement avec une solution de NaOH 1M (3 × 10 mL) et une solution aqueuse jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée sur Na_2SO_4 et concentrée. Le solide obtenu est analysé par RMN ^{1}H.

Expériences de couplage C-C de Suzuki en milieu liquide ionique

Le complexe préformé **C8** (0.01 mmol, 1.8 mg) en solution dans 1 mL de [BMI][PF_6] est introduit dans un Schlenk sous argon. 61 mg d'acide phénylboronique (0.5 mmol), 71 mg de carbonate de sodium (0.7 mmol) solubilisés dans 0.3 mL d'eau préalablement dégazée sous argon pendant 30 min et 0.3 mmol de *p*-méthoxybromobenzène (42 µL) sont ajoutés respectivement au milieu réactionnel. La solution prend une coloration jaune sous agitation à 65 °C pendant 6 h. Au bout de 6 h, la réaction est stoppée par addition de 10 mL de diéthyléther. La phase liquide ionique est extraite à l'éther jusqu'à disparition totale de composés aromatiques dans la phase liquide ionique révélée par chromatographie sur couche mince. La phase organique est ensuite lavée plusieurs fois avec une solution aqueuse, séchée sur sulfate de sodium anhydre, concentrée et analysée par RMN ^{1}H.

Expériences de couplage C-C de Suzuki asymétrique en milieu organique

Dans un Schlenk sous argon, sont introduit respectivement le $Pd(OAc)_2$ (0.01 mmol, 2.3 mg), 0.02 mmol de ligand (**3**: 8.5 mg, **5**: 26 mg, **6**: 7 mg, **7**: 8 mg, **9**: 25.5 mg), 1.5 mmol d'acide arylboronique (*o*-tolyl-boronique: 204 mg, 2,6-diméthylphényl-boronique: 225 mg), 1 mL de solution aqueuse saturée en carbonate de sodium (2.0 mmol, 212 mg). Après une solubilisation des réactifs dans 3 mL de toluène anhydre, 1.0 mmol de substrat dérivé de bromure d'aryle est additionné au milieu réactionnel (1-bromo-2-méthylnaphthalène: 157 µL, 2,6-diméthyliodobenzène: 144 µL). La réaction est réalisée à 65 °C pendant 6 h. Au bout de 6 h, 100 µL de phase organique sont prélevés, dilués dans 2 mL de diéthyléther puis filtrés sur célite. Le mélange est lavé avec 2 mL de NaOH 1M puis la phase organique est analysée par CPG afin de déterminer la conversion en substrat.

Conditions CPG: 40 °C (5 min) et gradient de 15 °C par minute jusqu'à 300 °C.

Expériences d'alkylation allylique

Dans un Schlenk sous argon, 1.9 mg de (0.001 mmol) et 1.25 équivalents de ligand (**5**: 15.5 mg, **9**: 16 mg) sont solubilisés dans 1 mL de CH_2Cl_2 anhydre. La solution est agitée 30 minutes à température ambiante puis concentrée sous vide de rampe. 252 mg de *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (1 mmol), 410 mg de (3.1 mmol) et 600 mg de BSA (3.1 mmol) chacun dissous dans 1 mL de CH_2Cl_2 anhydre et une quantité catalytique de KOAc sont additionnés au mélange réactionnel. Le milieu est dilué avec 1 mL de CH_2Cl_2 anhydre et agité à température ambiante. Des prélèvements de la solution (1 mL) sont réalisés au bout de 5, 15, 30, 60 et 120 minutes afin de suivre l'avancement de la réaction. Chaque échantillon est dilué dans 10 mL de diéthyléther puis lavé avec une solution aqueuse saturée en chlorure d'ammonium (3 × 10 mL) et d'eau (2 × 10 mL). La phase organique est séchée sur Na_2SO_4, filtrée et le solvant est éliminé sous pression réduite. La conversion du substrat est déterminée par RMN ^1H et l'excès énantiomérique est déterminé par HPLC.

Conditions HPLC: mode isocratique à température ambiante, hexane/isopropanol (80/20), débit de 1 cm^3/min.

5.4 Références

[1] J. Wiedermann, K. Mereiter, K. Kirchner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 67.

[2] I. J. S. Fairlamb, A. R. Kapdi, J. M. Lynam, R. J. K. Taylor, A. C. Whitwood, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 5711.

[3] J. P. Wolfe, R. A. Singer, B. H. Yang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9551.

[4] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.

[5] A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.

[6] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.

[7] W. Shen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5575.

[8] J. H. Kirchhoff, C. Dai, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1945.

[9] A. F. Littke, C. Dai, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3307.

[10] A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3387.

[11] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4153.

[12] D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.

[13] J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2413.

[14] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, S. L. Hazelwood, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4120.

[15] R. B. Bedford, S. L. Hazelwood, M. E. Limmert, *Chem. Commun*. **2002**, 2610.

[16] Y.-C. Lai, H.-Y. Chen, W.-C. Hung, C.-C. Lin, F.-E. Hong, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 9484.

[17] A. Jutand, A. Mosleh, *Organometallics* **1995**, *14*, 1810.

[18] F. Fernández, B. Cordero, J. Durand, G. Muller, F. Malbosc, Y. Kihn, E. Teuma, M. Gómez, *Dalton Trans.* **2007**, 5572.

[19] L. Djakovitch, M. Wagner, C.G. Hartung, M. Beller, K. Koehler, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *219*, 121.

[20] R. Y. Lai, C. L. Chen, S. T. Liu, *J. Chin. Chem. Soc.* **2006**, *53*, 979.

[21] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev*. **1996**, *96*, 395.

[22] B. M. Trost, P. E. Strege, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1649.

[23] B. M. Trost, D. J. Murphy, *Organometallics* **1985**, *4*, 1143.

[24] B. M. Trost, C. Heinemann, X. Ariza, S. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8667.

[25] S. R. Gilbertson, P. Lan, *Org. Lett*. **2001**, *3*, 2237.

[26] J. W. Faller, J. C. Wilt, J. Parr, *Org. Lett*. **2004**, *6*, 1301.

[27] B. Dominguez, N. S. Hodnett, G. C. Lloyd-Jones, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4289.

[28] M. J. Jin, V. B. Takale, M. S. Sarkar, Y. M. Kim, *Chem. Commun.* **2006**, 663.

[29] M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. A. Maestro, J. Mahia, *Organometallics* **2002**, *21*, 1077.

[30] M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, D. Panyella, P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1999**, *18*, 4970.

[31] M. Gómez, S. Jansat, G. Muller, M. A. Maestro, J. M. Saavedra, M. Font-Bardia, X. Solans, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*. **2001**, 1432.

[32] D. Franco, M. Gómez, F. Jimenez, G. Muller, M. Rocamora, M. A. Maestro, J. Mahia, *Organometallics* **2004**, *23*, 3197.

[33] S. Jansat, M. Gómez, G. Muller, M. Diéguez, A. Aghmiz, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, L. Flores-Santos, E. Martin, M. A. Maestro, J. Mahia, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1469.

[34] O. Pamies, G. P. F. Van Strijdonck, M. Dieguez, S. Deerenberg, G. Net, A. Ruiz, C. Claver, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Org. Chem* **2001**, *66*, 8867.

[35] M. Dieguez, S. Jansat, M. Gómez, A. Ruiz, G. Muller, C. Claver, *Chem. Commun.* **2001**, 1132.

[36] S. Jansat, M. Gómez, K. Philippot, G. Muller, E. Guiu, C. Claver, S. Castillón, B. Chaudret, *J. Am. Chem. Soc*. **2004**, *126*, 1592.

[37] I. Favier, M. Gómez, G. Muller, M. R. Axet, S. Castillón, C. Claver, S. Jansat, B. Chaudret, K. Philippot, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 2459.

[38] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. V. Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143.

Conclusions et Perspectives

Au cours de ce travail, une nouvelle famille de composés organiques polyfonctionnels, dérivés du 9,10-dihydroanthracène, a été synthétisé. En particulier, des ligands à fonction dicarboxyimide (**2**-**4**) et à fonction amine hétérocyclique (**6**-**8**) ont été isolés avec de bons à excellents rendements. Les deux composés présentant des groupements alcools dans le substituant de l'atome d'azote (**3** et **7**) ont pu être fonctionnalisés par des groupements diphosphite (**5** et **9**) dans l'objectif de les utiliser dans des réactions asymétriques de couplage croisé de Suzuki et d'alkylation allylique.

Nous nous sommes intéressés à la stabilité de ces ligands sous des conditions d'hydrogénation. Pour cela, le composé **2** a été choisi. Sous des conditions stoechiométriques Ru/L et pour une concentration de métal de 0.8×10^{-2} mol.L^{-1}, la réduction partielle du ligand **2** a été observée, donnant lieu au composé **2'**. Une étude stéréochimique a été réalisée à l'état solide (diffraction de rayons X sur monocristal) et en solution (RMN ^{1}H à température variable). Ces analyses ont démontré un contrôle stéréo-sélectif attribué à une barrière à la rotation autour de l'axe N-C en raison de l'encombrement des groupements phényle (**2**) et cyclohexyle (**2'**). Aussi, dans le cas du ligand **2'**, une interaction CH/π intramoléculaire a été mise en évidence favorisant également la formation du conformère *syn*. Par contre, dans le cas du ligand **3** comportant des groupements moins encombrés, un mélange de deux isomères, *syn* et *anti*, a été observé à basse température démontrant la rotation autour de la liaison N-C.

Par la suite, l'effet de ces molécules organiques sur la stabilisation de nanoparticules de palladium a été étudié.

Il a été démontré que les particules synthétisées par la décomposition organométallique de précurseurs de Pd(II) ([$PdCl_2$(COD)] (**a**) et [(PdCl(allyl)] (**b**)) sont hétérogènes en taille et en forme donnant lieu à des agrégats. Aussi, l'augmentation du caractère donneur de l'atome d'azote, au sein des ligands à fonction amine hétérocyclique, n'a pas eu d'influence sur la stabilisation des particules.

Par contre, un meilleur contrôle de la morphologie, de la forme et de la taille des PdNPs obtenues à partir de précurseurs de Pd(0) ([$Pd_2(dba)_3$.$CHCl_3$] (**c**) et [Pd(nbd)(am)] (**d**)) a été observé. Lors de la décomposition du [$Pd_2(dba)_3$.$CHCl_3$], les particules stabilisées par les ligands à fonction amine hétérocyclique (**6**-**8**) sont plus dispersées dans l'échantillon que

celles stabilisées par les ligands à fonction dicarboxyimide (**2**-**4**). Cet effet n'a pas été remarqué dans le cas du complexe [Pd(nbd)(am)].

Dans l'objectif de mieux comprendre le mode de coordination des ligands à la surface métallique, une étude de la formation des particules de Pd, stabilisées par la 4-(3-phénylpropyl)pyridine, a été réalisée par spectroscopie RMN ^{1}H sous pression de dihydrogène. Une interaction de type σ entre l'atome d'azote du groupe pyridine et les atomes de la surface, à l'origine de la stabilisation des NPs, a été mise en évidence.

Les meilleurs systèmes colloïdaux, formés à partir des précurseurs de Pd(0) et de diamètre moyen compris entre 2 et 4 nm (**Pd3c**, **Pd7c**, **Pd8c**, **Pd3d** et **Pd7d**), ont été appliqués dans la réaction de couplage C-C de Suzuki, en milieu organique, entre l'acide phényl-boronique et les bromures d'aryle.

Dans tous les cas, hormis pour le système **Pd8c**, les réactivités de ces catalyseurs ont été en accord avec le mécanisme accepté pour la réaction de couplage croisé de Suzuki. En effet, de meilleures activités ont été obtenues avec le *p*-trifluorométhylbromobenzène qui favorise l'étape d'addition oxydante. Ainsi, les particules semblent agir comme des réservoirs d'espèces moléculaires actives, libérées de leur surface.

Par contre, les nanoparticules préformées **Pd8c** présentent une meilleure activité dans le couplage entre le *p*-méthoxybromobenzène et l'acide phényl-boronique que dans le couplage entre le *p*-trifluorométhylbromobenzène et l'acide phényl-boronique. Ces résultats indiquent une réactivité de surface des nanoparticules **Pd8c**.

L'effet du solvant sur l'activité et la sélectivité des PdNPs (préformées en milieu organique) a été étudié dans la réaction de Suzuki. Pour cela, le système **Pd3d**, a été utilisé comme précurseur catalytique de la réaction de couplage C-C en milieu liquide ionique ([BMI][PF_6]). Les NPs **Pd3d**, préparées dans le THF et redispersées dans le liquide ionique, sont inactives quel que soit le bromure d'aryle utilisé alors que de bonnes réactivités avaient été obtenues en milieu organique. Le système catalytique est plus stable dans le [BMI][PF_6] dû aux effets électrostatiques. De ce fait, la libération des espèces moléculaires est diminuée et l'approche du substrat est bloquée par la couche ionique entourant la surface métallique.

Les PdNPs ont également été synthétisées en milieu liquide ionique ([BMI][PF_6]) et utilisées en tant que précurseurs catalytiques dans la réaction de Suzuki.

Lorsque le précurseur [Pd(nbd)(am)] est décomposé en absence d'agent stabilisant (**Pdd/LI**), le système est inactif dans le couplage croisé quel que soit le bromure d'aryle employé. Les interactions électrostatiques du [BMI][PF_6] à la surface métallique empêche la libération d'espèces moléculaires actives.

Par contre, les PdNPs, **Pd3d/LI** et **Pd7d/LI**, présentent de bonnes conversions (30-80%) et des sélectivités totales vers la formation du produit de couplage croisé. Ces résultats indiquent que les ligands **3** et **7** sont à proximité de la surface des nanoparticules diminuant ainsi les interactions du liquide ionique et favorisant la libération d'espèces catalytiques actives.

Le système **Pd3d/LI** est moins actif en milieu liquide ionique qu'en milieu organique (toluène). Le catalyseur est moins stable en solvant organique et favorise donc la libération d'espèces moléculaires. Lorsque les nanoparticules **Pd3d,** préformées en milieu organique, sont redispersées dans le [BMI][PF_6], elles sont totalement inactives dans la réaction de Suzuki. Le comportement intermédiaire du système **Pd3d/LI** montre les effets du ligand et du solvant ionique sur la stabilité des catalyseurs et ainsi la diminution de leur activité catalytique.

Dans le cas du système **Pd7d/LI**, les réactivités catalytiques observées sont inversées par rapport au mécanisme accepté pour la réaction de couplage de Suzuki. Une bonne conversion est obtenue avec le *p*-méthoxybromobenzène (67%) alors qu'une conversion quasi nulle est observée avec le *p*-trifluorométhylbromobenzène (2%). Le ligand **7**, à caractère donneur plus important que le ligand **3**, semble interagir plus fortement avec la surface des nanoparticules, diminuant ainsi la libération d'espèces moléculaires actives et favorisant la réactivité de la surface métallique.

Par ailleurs, dans le cadre d'une collaboration avec le Prof. Jairton Dupont, une méthodologie originale de synthèse de PdNPs en milieu liquide ionique ([BMI][NTf_2]), en présence des agents stabilisants **7**, **8** et **10**, a été utilisée. La réaction d'insertion intramoléculaire du diméthylallène **12** dans la liaison Pd-C du palladacycle azoté **11** conduit à la formation d'espèces de Pd(0) sous forme de NPs. Les effets des ligands **7**, **8** et **10** sur la

réactivité des particules ont été étudiés dans les réactions d'hydrogénation et de dismutation du 1,4-cyclohexadiène.

Quel que soit le système catalytique utilisé, le cyclohexène, produit de la réduction partielle du 1,4-cyclohexadiène, est le produit majoritaire de la réaction d'hydrogénation sous des conditions douces (40 °C et 4 atm H_2). La formation de cyclohexane et de benzène est également observée. La production de benzène indique une dismutation concomitante du diène cyclique.

Les résultats obtenus montrent que les ligands **8** et **10** ont une influence sur l'activité et la sélectivité de la réaction d'hydrogénation par comparaison avec le système catalytique synthétisé en absence d'agent stabilisant. Par contre, la présence du ligand **7**, comportant des groupements alcooliques, n'induit aucun changement sur la réactivité des PdNPs. Cependant, la formation de cyclohexane, produit de la réduction totale du 1,4-cyclohexadiène, est diminuée lorsque les ligands **7** et **8**, dérivés du 9,10-dihydroanthracène, sont utilisés comme agents stabilisants des NPs.

La réactivité de ces systèmes colloïdaux a également été étudiée dans la réaction de dismutation du 1,4-cyclohexadiène. Quel que soit la suspension colloïdale utilisée comme précurseur catalytique, les produits de la réaction sont le cyclohexène et le benzène. De plus, la réaction commence après une période d'induction, en particulier, lorsque les particules précipitent dans le milieu réactionnel. Ces observations montrent la réactivité de surface des particules. Aussi, les ligands **7**, **8** et **10** semblent être faiblement coordonnés à la surface métallique car ils n'entrainent pas de changement de la sélectivité du catalyseur dans la dismutation du 1,4-cyclohexadiène par rapport au catalyseur obtenu en absence de composé organique.

L'une des perspectives de ce travail a été l'étude de la chimie de coordination des ligands synthétisés. Trois complexes de palladium, **C5**, **C6** et **C8**, coordonnés respectivement avec les ligands bidentes de type imide (**5**) et amine (**6** et **8**) ont été isolés et complètement caractérisés.

Le complexe moléculaire **C8** a été testé dans la réaction de couplage C-C de Suzuki. Les résultats catalytiques en milieu organique indiquent de bonnes activités et sélectivités du complexe **C8**. Cette activité décroît lorsque la réaction de couplage est réalisée en milieu liquide ionique ([BMI][PF_6]). Les interactions électrostatiques du solvant ionique semblent

stabiliser les complexes de Pd(II) et diminuer ainsi la formation d'espèces de Pd(0) catalytiquement actives.

Des expériences de couplage C-C de Suzuki entre l'acide phényl-boronique et des bromures d'aryle, catalysé par des systèmes générés *in situ* à partir du $Pd(OAc)_2$ et les différents ligands dérivés du 9,10-dihydroanthracène, ont été effectuées. Les meilleurs systèmes catalytiques ont été obtenus avec les ligands à fonction amine **7** et **8** et les ligands fonctionnalisés par les groupements diphosphite **5** et **9**; la conversion des bromures d'aryles est totale. Les systèmes catalytiques générés à partir des composés **5** et **9** sont plus sélectifs vers la formation du produit de couplage croisé.

L'induction asymétrique apportée par les ligands optiquement purs, **3**, **5**-**7** et **9**, a été étudiée dans les réactions énantiosélectives d'alkylation allylique et de couplage de Suzuki.

Les systèmes générés *in situ* à partir du $Pd(OAc)_2$ et des différents ligands sont inactifs dans les réactions de couplage croisé entre le 2,6-diméthyliodobenzène et l'acide *o*-tolyl-boronique et le 1-bromo-2-méthylnaphthalène et l'acide 2,6-diméthylphényl-boronique. Seuls les produits de déhalogénation, de déboronation et de homocouplage des dérivés de l'acide boronique sont isolés. Ces résultats semblent indiquer le caractère hétérogène des espèces catalytiques actives.

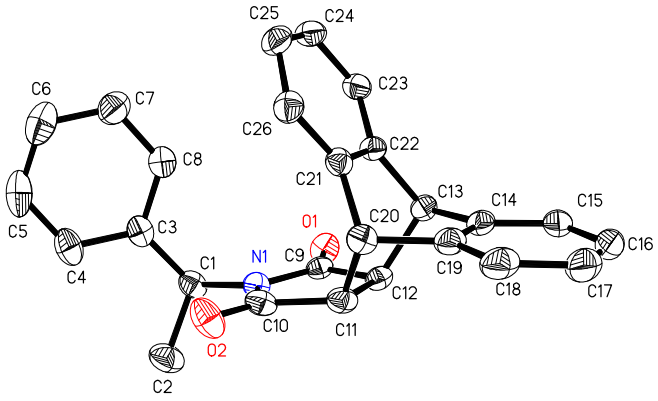
Les ligands diphosphite **5** et **9** ont été testés dans la réaction d'alkylation allylique asymétrique entre le *rac*-3-acétoxy-1,3-diphényl-1-propène (***rac*-22**) et le diméthylmalonate. Les catalyseurs ont été générés *in situ* à partir du précurseur $[Pd(allyl)Cl]_2$. D'excellentes conversions du substrat (proches de 95%) ainsi que d'excellents excès énantiomériques vers la formation du produit d'alkylation de configuration absolue *R* (**23**) (proches de 90%) ont été obtenus. Par contre, les systèmes catalytiques générés à partir des **3** et **7** sont inactifs.

Les applications de ces nouveaux ligands en catalyse énantiosélective ont conduit à des inductions asymétriques élevées : 90% d'excès énantiomérique en réaction d'alkylation allylique avec une activité importante (TOF>1800 h^{-1}) et 50% en réaction d'hydroformylation (collaboration avec l'Université Rovira i Virgili de Tarragone). Ces résultats prometteurs encouragent à utiliser ce type de ligands dans d'autres procédés catalytiques (hydrogénation, cyclopropanation ou même en organocatalyse dans la réaction de Mannich).

Les résultats obtenus en catalyse, utilisant des nanoparticules de palladium comme précurseurs catalytiques, ont mis en évidence le caractère homogène (libération d'espèces moléculaires) et aussi le caractère hétérogène (réactivité de surface) du catalyseur. Ces observations, obtenues dans la réaction de couplage C-C de Suzuki en milieu organique et dans la réaction d'hydrogénation de diène en milieu liquide ionique, permettent d'envisager un unique catalyseur pour des procédés tandem ou séquentiels impliquant à la fois des catalyseurs homogènes et hétérogènes. Cette perspective, en parfaite adéquation avec « l'éco-conception » qui demande aux chercheurs l'intégration des conséquences environnementales, verra sans aucun doute son application dans de nombreux développements, tant au point de vue fondamental qu'industriel.

Annexes

Ligand **2**



Empirical formula	C26 H21 N O2	
Formula weight	379.44	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 9.9832(3) Å	α = 90°.
	b = 9.4773(3) Å	β = 105.865(2)°.
	c = 10.6601(3) Å	δ = 90°.
Volume	970.17(5) $Å^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.299 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.082 mm^{-1}	
F(000)	400	
Crystal size	0.80 x 0.40 x 0.10 mm^3	
Theta range for data collection	5.16 to 30.50°.	
Index ranges	-13<=h<=14, -13<=k<=13, -15<=l<=15	
Reflections collected	14458	
Independent reflections	5505 [R(int) = 0.0342]	
Completeness to theta = 30.50°	99.3 %	
Absorption correction	Multiscan	
Max. and min. transmission	0.9919 and 0.9375	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	5505 / 1 / 263
Goodness-of-fit on F^2	1.025
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0436, wR2 = 0.0963
R indices (all data)	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1062
Absolute structure parameter	0.3(11)
Largest diff. peak and hole	0.207 and -0.189 e.$Å^{-3}$

Bond lengths [Å] and angles [°]

N(1)-C(9)	1.3904(19)
N(1)-C(10)	1.3932(19)
N(1)-C(1)	1.474(2)
O(1)-C(9)	1.2105(18)
O(2)-C(10)	1.2082(19)
C(1)-C(3)	1.518(2)
C(1)-C(2)	1.523(2)
C(1)-H(1)	1.0000
C(2)-H(2A)	0.9800
C(2)-H(2B)	0.9800
C(2)-H(2C)	0.9800
C(3)-C(8)	1.391(2)
C(3)-C(4)	1.393(2)
C(4)-C(5)	1.390(3)
C(4)-H(4)	0.9500
C(5)-C(6)	1.379(3)
C(5)-H(5)	0.9500
C(6)-C(7)	1.385(3)
C(6)-H(6)	0.9500
C(7)-C(8)	1.383(3)
C(7)-H(7)	0.9500
C(8)-H(8)	0.9500
C(9)-C(12)	1.511(2)
C(10)-C(11)	1.514(2)
C(11)-C(12)	1.544(2)
C(11)-C(20)	1.565(2)

C(11)-H(11)	1.0000
C(12)-C(13)	1.560(2)
C(12)-H(12)	1.0000
C(13)-C(22)	1.514(2)
C(13)-C(14)	1.517(2)
C(13)-H(13)	1.0000
C(14)-C(15)	1.391(2)
C(14)-C(19)	1.399(2)
C(15)-C(16)	1.393(3)
C(15)-H(15)	0.9500
C(16)-C(17)	1.378(3)
C(16)-H(16)	0.9500
C(17)-C(18)	1.393(3)
C(17)-H(17)	0.9500
C(18)-C(19)	1.391(2)
C(18)-H(18)	0.9500
C(19)-C(20)	1.512(2)
C(20)-C(21)	1.514(2)
C(20)-H(20)	1.0000
C(21)-C(26)	1.389(2)
C(21)-C(22)	1.406(2)
C(22)-C(23)	1.387(2)
C(23)-C(24)	1.395(2)
C(23)-H(23)	0.9500
C(24)-C(25)	1.382(3)
C(24)-H(24)	0.9500
C(25)-C(26)	1.392(3)
C(25)-H(25)	0.9500
C(26)-H(26)	0.9500

C(9)-N(1)-C(10)	112.98(12)
C(9)-N(1)-C(1)	122.29(12)
C(10)-N(1)-C(1)	124.72(13)
N(1)-C(1)-C(3)	111.33(12)
N(1)-C(1)-C(2)	109.89(14)
C(3)-C(1)-C(2)	116.29(14)
N(1)-C(1)-H(1)	106.2

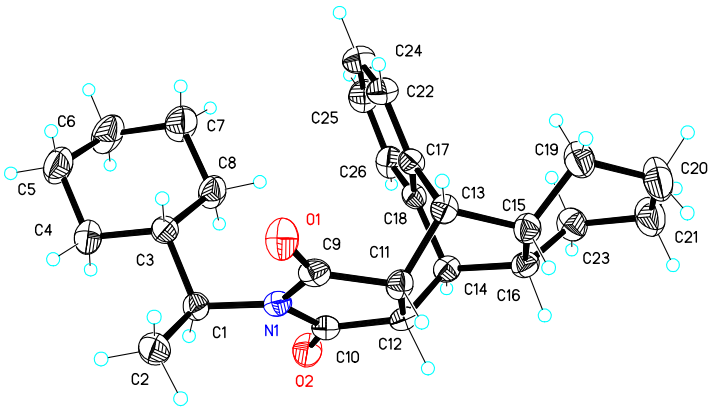
C(3)-C(1)-H(1)	106.2
C(2)-C(1)-H(1)	106.2
C(1)-C(2)-H(2A)	109.5
C(1)-C(2)-H(2B)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2B)	109.5
C(1)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2A)-C(2)-H(2C)	109.5
H(2B)-C(2)-H(2C)	109.5
C(8)-C(3)-C(4)	118.47(16)
C(8)-C(3)-C(1)	119.28(13)
C(4)-C(3)-C(1)	122.13(15)
C(5)-C(4)-C(3)	120.34(18)
C(5)-C(4)-H(4)	119.8
C(3)-C(4)-H(4)	119.8
C(6)-C(5)-C(4)	120.50(17)
C(6)-C(5)-H(5)	119.7
C(4)-C(5)-H(5)	119.7
C(5)-C(6)-C(7)	119.64(19)
C(5)-C(6)-H(6)	120.2
C(7)-C(6)-H(6)	120.2
C(8)-C(7)-C(6)	120.00(18)
C(8)-C(7)-H(7)	120.0
C(6)-C(7)-H(7)	120.0
C(7)-C(8)-C(3)	121.04(15)
C(7)-C(8)-H(8)	119.5
C(3)-C(8)-H(8)	119.5
O(1)-C(9)-N(1)	124.11(14)
O(1)-C(9)-C(12)	127.14(14)
N(1)-C(9)-C(12)	108.76(12)
O(2)-C(10)-N(1)	124.41(14)
O(2)-C(10)-C(11)	127.27(14)
N(1)-C(10)-C(11)	108.31(12)
C(10)-C(11)-C(12)	105.08(12)
C(10)-C(11)-C(20)	113.23(13)
C(12)-C(11)-C(20)	109.63(12)
C(10)-C(11)-H(11)	109.6
C(12)-C(11)-H(11)	109.6

C(20)-C(11)-H(11)	109.6
C(9)-C(12)-C(11)	104.66(12)
C(9)-C(12)-C(13)	111.93(12)
C(11)-C(12)-C(13)	110.16(11)
C(9)-C(12)-H(12)	110.0
C(11)-C(12)-H(12)	110.0
C(13)-C(12)-H(12)	110.0
C(22)-C(13)-C(14)	107.73(12)
C(22)-C(13)-C(12)	106.57(12)
C(14)-C(13)-C(12)	105.09(12)
C(22)-C(13)-H(13)	112.3
C(14)-C(13)-H(13)	112.3
C(12)-C(13)-H(13)	112.3
C(15)-C(14)-C(19)	120.28(16)
C(15)-C(14)-C(13)	126.20(16)
C(19)-C(14)-C(13)	113.48(13)
C(14)-C(15)-C(16)	118.82(18)
C(14)-C(15)-H(15)	120.6
C(16)-C(15)-H(15)	120.6
C(17)-C(16)-C(15)	120.68(17)
C(17)-C(16)-H(16)	119.7
C(15)-C(16)-H(16)	119.7
C(16)-C(17)-C(18)	121.13(18)
C(16)-C(17)-H(17)	119.4
C(18)-C(17)-H(17)	119.4
C(19)-C(18)-C(17)	118.45(19)
C(19)-C(18)-H(18)	120.8
C(17)-C(18)-H(18)	120.8
C(18)-C(19)-C(14)	120.63(16)
C(18)-C(19)-C(20)	125.78(16)
C(14)-C(19)-C(20)	113.55(14)
C(19)-C(20)-C(21)	107.70(12)
C(19)-C(20)-C(11)	104.37(13)
C(21)-C(20)-C(11)	107.52(12)
C(19)-C(20)-H(20)	112.3
C(21)-C(20)-H(20)	112.3
C(11)-C(20)-H(20)	112.3

C(26)-C(21)-C(22)	119.77(14)
C(26)-C(21)-C(20)	126.80(14)
C(22)-C(21)-C(20)	113.42(13)
C(23)-C(22)-C(21)	120.08(14)
C(23)-C(22)-C(13)	126.58(14)
C(21)-C(22)-C(13)	113.34(13)
C(22)-C(23)-C(24)	119.58(15)
C(22)-C(23)-H(23)	120.2
C(24)-C(23)-H(23)	120.2
C(25)-C(24)-C(23)	120.31(16)
C(25)-C(24)-H(24)	119.8
C(23)-C(24)-H(24)	119.8
C(24)-C(25)-C(26)	120.44(16)
C(24)-C(25)-H(25)	119.8
C(26)-C(25)-H(25)	119.8
C(21)-C(26)-C(25)	119.69(15)
C(21)-C(26)-H(26)	120.2
C(25)-C(26)-H(26)	120.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z

Ligand 2'



Empirical formula	C26 H33 N O2	
Formula weight	391.53	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2(1)2(1)2(1)	
Unit cell dimensions	a = 8.8309(14) Å	α = 90°.
	b = 11.2228(18) Å	β = 90°.
	c = 21.608(3) Å	δ = 90°.
Volume	2141.5(6) $Å^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.214 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.075 mm^{-1}	
F(000)	848	
Crystal size	0.4 x 0.4 x 0.5 mm^3	
Theta range for data collection	2.04 to 26.41°.	
Index ranges	-11<=h<=11, -13<=k<=14, -15<=l<=27	
Reflections collected	12437	
Independent reflections	4356 [R(int) = 0.0425]	
Completeness to theta = 26.41°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical	
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.812274	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4356 / 0 / 263
Goodness-of-fit on F^2	1.019
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0462, wR2 = 0.0949
R indices (all data)	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1030
Absolute structure parameter	0.7(16)
Largest diff. peak and hole	0.177 and -0.194 e.Å^{-3}

Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(9)	1.382(3)
N(1)-C(10)	1.394(3)
N(1)-C(1)	1.479(2)
O(1)-C(9)	1.213(2)
O(2)-C(10)	1.206(2)
C(1)-C(2)	1.528(3)
C(1)-C(3)	1.539(3)
C(3)-C(8)	1.517(3)
C(3)-C(4)	1.525(3)
C(4)-C(5)	1.525(3)
C(5)-C(6)	1.509(3)
C(6)-C(7)	1.519(3)
C(7)-C(8)	1.529(3)
C(9)-C(11)	1.509(3)
C(10)-C(12)	1.508(3)
C(11)-C(13)	1.538(3)
C(11)-C(12)	1.540(2)
C(12)-C(14)	1.550(3)
C(13)-C(17)	1.509(3)
C(13)-C(15)	1.543(3)
C(14)-C(18)	1.511(3)
C(14)-C(16)	1.544(3)
C(15)-C(19)	1.517(3)
C(15)-C(16)	1.568(3)
C(16)-C(23)	1.523(3)
C(17)-C(22)	1.386(3)

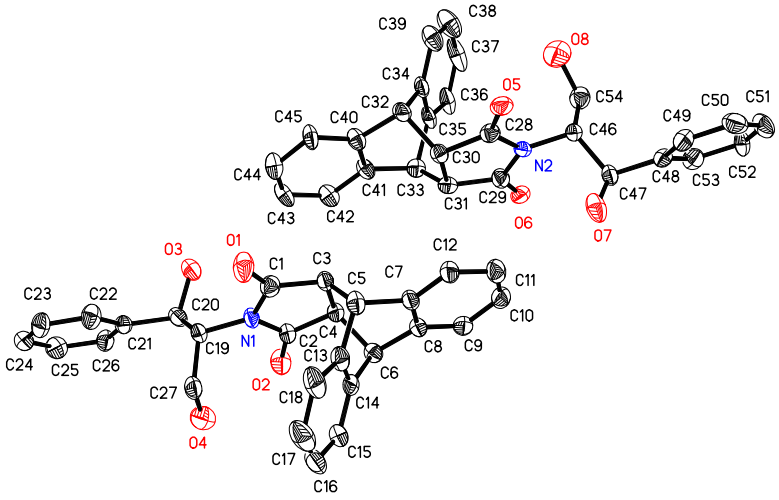
C(17)-C(18)	1.400(2)
C(18)-C(26)	1.383(3)
C(19)-C(20)	1.532(3)
C(20)-C(21)	1.528(3)
C(21)-C(23)	1.525(3)
C(22)-C(24)	1.382(3)
C(24)-C(25)	1.380(3)
C(25)-C(26)	1.390(3)

C(9)-N(1)-C(10)	112.39(16)
C(9)-N(1)-C(1)	124.94(16)
C(10)-N(1)-C(1)	122.60(16)
N(1)-C(1)-C(2)	110.23(16)
N(1)-C(1)-C(3)	112.02(16)
C(2)-C(1)-C(3)	113.77(17)
C(8)-C(3)-C(4)	109.98(17)
C(8)-C(3)-C(1)	111.45(17)
C(4)-C(3)-C(1)	110.34(17)
C(3)-C(4)-C(5)	112.1(2)
C(6)-C(5)-C(4)	111.0(2)
C(5)-C(6)-C(7)	110.3(2)
C(6)-C(7)-C(8)	111.9(2)
C(3)-C(8)-C(7)	113.61(19)
O(1)-C(9)-N(1)	124.47(19)
O(1)-C(9)-C(11)	126.39(19)
N(1)-C(9)-C(11)	109.14(16)
O(2)-C(10)-N(1)	124.24(19)
O(2)-C(10)-C(12)	126.98(18)
N(1)-C(10)-C(12)	108.77(17)
C(9)-C(11)-C(13)	112.23(16)
C(9)-C(11)-C(12)	104.53(17)
C(13)-C(11)-C(12)	109.74(16)
C(10)-C(12)-C(11)	104.84(16)
C(10)-C(12)-C(14)	113.89(16)
C(11)-C(12)-C(14)	109.96(17)
C(17)-C(13)-C(11)	108.34(16)
C(17)-C(13)-C(15)	109.10(16)

C(11)-C(13)-C(15)	107.23(15)
C(18)-C(14)-C(16)	108.92(16)
C(18)-C(14)-C(12)	108.41(16)
C(16)-C(14)-C(12)	106.52(15)
C(19)-C(15)-C(13)	112.10(17)
C(19)-C(15)-C(16)	112.21(18)
C(13)-C(15)-C(16)	109.24(17)
C(23)-C(16)-C(14)	112.34(17)
C(23)-C(16)-C(15)	111.48(18)
C(14)-C(16)-C(15)	109.43(17)
C(22)-C(17)-C(18)	119.65(19)
C(22)-C(17)-C(13)	127.07(17)
C(18)-C(17)-C(13)	113.28(17)
C(26)-C(18)-C(17)	120.08(19)
C(26)-C(18)-C(14)	126.81(17)
C(17)-C(18)-C(14)	113.11(17)
C(15)-C(19)-C(20)	111.5(2)
C(21)-C(20)-C(19)	112.6(2)
C(23)-C(21)-C(20)	112.4(2)
C(24)-C(22)-C(17)	120.0(2)
C(16)-C(23)-C(21)	111.11(19)
C(25)-C(24)-C(22)	120.3(2)
C(24)-C(25)-C(26)	120.3(2)
C(18)-C(26)-C(25)	119.64(19)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z

Ligand **3**



Empirical formula	C27 H23 N O4	
Formula weight	425.46	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 30.802(3) Å	α = 90°
	b = 9.0155(9) Å	β = 131.5430(10)°
	c = 20.6238(19) Å	δ = 90°
Volume	4286.5(7) $Å^3$	
Z	8	
Density (calculated)	1.319 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.089 mm^{-1}	
F(000)	1792	
Crystal size	0.1 x 0.2 x 0.5 mm^3	
Theta range for data collection	5.12 to 23.26°.	
Index ranges	-34<=h<=29, -7<=k<=10, -22<=l<=22	
Reflections collected	9525	
Independent reflections	4861 [R(int) = 0.0594]	
Completeness to theta = 23.26°	98.7 %	

Absorption correction	Semi-empirical
Max. and min. transmission	1.000000 and 0.642998
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4861 / 1 / 581
Goodness-of-fit on F^2	0.979
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0889
R indices (all data)	R1 = 0.0891, wR2 = 0.1027
Absolute structure parameter	3.9(17)
Largest diff. peak and hole	0.216 and -0.184 e.$Å^{-3}$

Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-C(2)	1.379(6)
N(1)-C(1)	1.407(6)
N(1)-C(19)	1.485(6)
N(2)-C(29)	1.369(6)
N(2)-C(28)	1.387(6)
N(2)-C(46)	1.466(6)
O(1)-C(1)	1.207(5)
O(2)-C(2)	1.217(5)
O(3)-C(20)	1.417(5)
O(4)-C(27)	1.412(6)
O(5)-C(28)	1.212(5)
O(6)-C(29)	1.225(6)
O(7)-C(47)	1.433(5)
O(8)-C(54)	1.414(5)
C(1)-C(3)	1.499(7)
C(2)-C(4)	1.508(7)
C(3)-C(4)	1.536(6)
C(3)-C(5)	1.563(8)
C(4)-C(6)	1.556(7)
C(5)-C(13)	1.514(7)
C(5)-C(7)	1.525(7)
C(6)-C(8)	1.504(6)
C(6)-C(14)	1.525(7)

C(7)-C(12)	1.373(6)
C(7)-C(8)	1.386(7)
C(8)-C(9)	1.397(7)
C(9)-C(10)	1.401(7)
C(10)-C(11)	1.368(7)
C(11)-C(12)	1.395(7)
C(13)-C(14)	1.371(7)
C(13)-C(18)	1.384(8)
C(14)-C(15)	1.398(6)
C(15)-C(16)	1.397(9)
C(16)-C(17)	1.374(8)
C(17)-C(18)	1.391(8)
C(19)-C(20)	1.516(7)
C(19)-C(27)	1.518(6)
C(20)-C(21)	1.525(6)
C(21)-C(22)	1.381(6)
C(21)-C(26)	1.385(6)
C(22)-C(23)	1.379(7)
C(23)-C(24)	1.380(7)
C(24)-C(25)	1.361(7)
C(25)-C(26)	1.392(6)
C(28)-C(30)	1.509(7)
C(29)-C(31)	1.521(7)
C(30)-C(31)	1.534(6)
C(30)-C(32)	1.564(7)
C(31)-C(33)	1.543(7)
C(32)-C(34)	1.498(8)
C(32)-C(40)	1.522(6)
C(33)-C(41)	1.517(7)
C(33)-C(35)	1.524(6)
C(34)-C(35)	1.402(7)
C(34)-C(39)	1.406(7)
C(35)-C(36)	1.389(8)
C(36)-C(37)	1.400(8)
C(37)-C(38)	1.370(9)
C(38)-C(39)	1.379(9)
C(40)-C(45)	1.377(6)

C(40)-C(41)	1.397(7)
C(41)-C(42)	1.404(6)
C(42)-C(43)	1.391(7)
C(43)-C(44)	1.379(7)
C(44)-C(45)	1.390(7)
C(46)-C(54)	1.511(7)
C(46)-C(47)	1.529(6)
C(47)-C(48)	1.509(6)
C(48)-C(53)	1.374(6)
C(48)-C(49)	1.383(7)
C(49)-C(50)	1.398(6)
C(50)-C(51)	1.381(7)
C(51)-C(52)	1.357(8)
C(52)-C(53)	1.389(7)

C(2)-N(1)-C(1)	112.0(4)
C(2)-N(1)-C(19)	126.2(4)
C(1)-N(1)-C(19)	121.7(4)
C(29)-N(2)-C(28)	112.3(4)
C(29)-N(2)-C(46)	126.1(4)
C(28)-N(2)-C(46)	121.5(4)
O(1)-C(1)-N(1)	122.7(4)
O(1)-C(1)-C(3)	128.5(5)
N(1)-C(1)-C(3)	108.8(4)
O(2)-C(2)-N(1)	124.0(4)
O(2)-C(2)-C(4)	126.5(5)
N(1)-C(2)-C(4)	109.3(4)
C(1)-C(3)-C(4)	105.0(4)
C(1)-C(3)-C(5)	110.0(4)
C(4)-C(3)-C(5)	109.0(4)
C(2)-C(4)-C(3)	104.8(4)
C(2)-C(4)-C(6)	111.2(4)
C(3)-C(4)-C(6)	110.3(4)
C(13)-C(5)-C(7)	108.9(4)
C(13)-C(5)-C(3)	106.2(4)
C(7)-C(5)-C(3)	104.4(4)
C(8)-C(6)-C(14)	108.4(4)

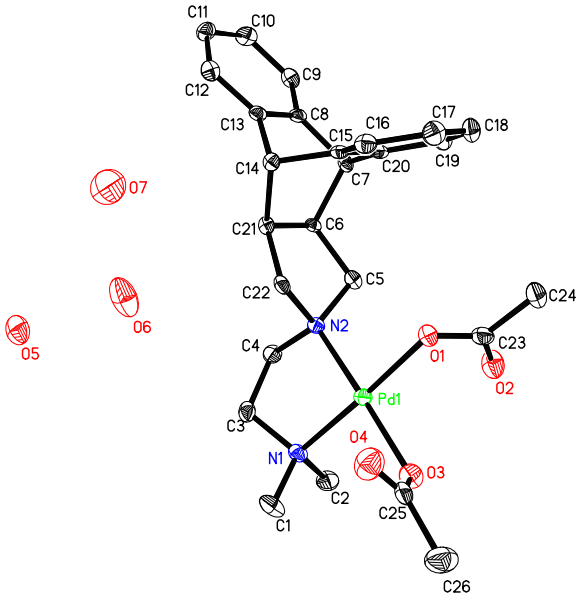
C(8)-C(6)-C(4)	105.8(4)
C(14)-C(6)-C(4)	105.3(4)
C(12)-C(7)-C(8)	120.4(4)
C(12)-C(7)-C(5)	126.4(4)
C(8)-C(7)-C(5)	113.1(4)
C(7)-C(8)-C(9)	120.6(4)
C(7)-C(8)-C(6)	113.6(4)
C(9)-C(8)-C(6)	125.6(5)
C(8)-C(9)-C(10)	117.6(5)
C(11)-C(10)-C(9)	122.0(5)
C(10)-C(11)-C(12)	119.2(5)
C(7)-C(12)-C(11)	120.1(5)
C(14)-C(13)-C(18)	121.1(5)
C(14)-C(13)-C(5)	113.7(5)
C(18)-C(13)-C(5)	125.2(5)
C(13)-C(14)-C(15)	120.5(5)
C(13)-C(14)-C(6)	113.4(4)
C(15)-C(14)-C(6)	126.1(5)
C(16)-C(15)-C(14)	118.2(5)
C(17)-C(16)-C(15)	120.9(5)
C(16)-C(17)-C(18)	120.3(6)
C(13)-C(18)-C(17)	118.9(6)
N(1)-C(19)-C(20)	110.0(4)
N(1)-C(19)-C(27)	110.3(4)
C(20)-C(19)-C(27)	115.6(4)
O(3)-C(20)-C(19)	110.7(4)
O(3)-C(20)-C(21)	112.0(4)
C(19)-C(20)-C(21)	112.4(4)
C(22)-C(21)-C(26)	118.5(4)
C(22)-C(21)-C(20)	122.2(4)
C(26)-C(21)-C(20)	119.2(4)
C(23)-C(22)-C(21)	121.0(5)
C(22)-C(23)-C(24)	120.3(5)
C(25)-C(24)-C(23)	119.0(5)
C(24)-C(25)-C(26)	121.3(5)
C(21)-C(26)-C(25)	119.8(5)
O(4)-C(27)-C(19)	115.2(5)

O(5)-C(28)-N(2)	124.4(4)
O(5)-C(28)-C(30)	126.7(4)
N(2)-C(28)-C(30)	108.9(4)
O(6)-C(29)-N(2)	124.6(4)
O(6)-C(29)-C(31)	125.5(5)
N(2)-C(29)-C(31)	109.9(4)
C(28)-C(30)-C(31)	105.1(4)
C(28)-C(30)-C(32)	112.1(4)
C(31)-C(30)-C(32)	110.0(4)
C(29)-C(31)-C(30)	103.6(4)
C(29)-C(31)-C(33)	112.5(4)
C(30)-C(31)-C(33)	109.9(4)
C(34)-C(32)-C(40)	108.1(4)
C(34)-C(32)-C(30)	107.4(4)
C(40)-C(32)-C(30)	104.4(4)
C(41)-C(33)-C(35)	107.3(4)
C(41)-C(33)-C(31)	105.8(4)
C(35)-C(33)-C(31)	106.7(4)
C(35)-C(34)-C(39)	119.0(5)
C(35)-C(34)-C(32)	114.1(4)
C(39)-C(34)-C(32)	127.0(5)
C(36)-C(35)-C(34)	121.3(5)
C(36)-C(35)-C(33)	126.2(5)
C(34)-C(35)-C(33)	112.5(5)
C(35)-C(36)-C(37)	118.4(6)
C(38)-C(37)-C(36)	120.4(6)
C(37)-C(38)-C(39)	121.7(6)
C(38)-C(39)-C(34)	119.1(6)
C(45)-C(40)-C(41)	121.4(4)
C(45)-C(40)-C(32)	126.3(5)
C(41)-C(40)-C(32)	112.3(4)
C(40)-C(41)-C(42)	119.1(4)
C(40)-C(41)-C(33)	114.2(4)
C(42)-C(41)-C(33)	126.7(5)
C(43)-C(42)-C(41)	119.1(5)
C(44)-C(43)-C(42)	120.7(5)
C(43)-C(44)-C(45)	120.7(5)

C(40)-C(45)-C(44)	119.0(5)
N(2)-C(46)-C(54)	110.5(4)
N(2)-C(46)-C(47)	111.9(3)
C(54)-C(46)-C(47)	113.9(4)
O(7)-C(47)-C(48)	111.1(4)
O(7)-C(47)-C(46)	105.7(3)
C(48)-C(47)-C(46)	111.5(3)
C(53)-C(48)-C(49)	117.7(5)
C(53)-C(48)-C(47)	121.5(5)
C(49)-C(48)-C(47)	120.8(4)
C(48)-C(49)-C(50)	120.5(5)
C(51)-C(50)-C(49)	119.9(5)
C(52)-C(51)-C(50)	120.3(5)
C(51)-C(52)-C(53)	119.2(5)
C(48)-C(53)-C(52)	122.4(5)
O(8)-C(54)-C(46)	108.2(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z

Complexe C8.3H$_2$O



Empirical formula	C26 H38 N2 O7 Pd	
Formula weight	596.98	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 11.2894(4) Å	α = 90°.
	b = 11.9637(5) Å	β = 101.045(2)°.
	c = 20.1191(8) Å	δ = 90°.
Volume	2667.01(18) Å^3	
Z	4	
Density (calculated)	1.487 Mg/m^3	
Absorption coefficient	0.742 mm^{-1}	
F(000)	1240	
Crystal size	0.10 x 0.05 x 0.05 mm^3	
Theta range for data collection	5.12 to 24.71°.	
Index ranges	-11<=h<=13, -13<=k<=13, -18<=l<=23	
Reflections collected	12249	

Independent reflections	4468 [R(int) = 0.0631]
Completeness to theta = 24.71°	98.2 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	4468 / 18 / 347
Goodness-of-fit on F^2	0.827
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0547
R indices (all data)	R1 = 0.0715, wR2 = 0.0606
Largest diff. peak and hole	0.461 and -0.411 e.$Å^{-3}$

Bond lengths [Å] and angles [°].

Pd(1)-N(2)	2.031(3)
Pd(1)-O(1)	2.034(2)
Pd(1)-O(3)	2.035(3)
Pd(1)-N(1)	2.036(3)
N(1)-C(3)	1.489(4)
N(1)-C(2)	1.489(4)
N(1)-C(1)	1.492(4)
N(2)-C(22)	1.496(4)
N(2)-C(5)	1.496(4)
N(2)-C(4)	1.516(4)
O(1)-C(23)	1.277(5)
O(2)-C(23)	1.230(5)
O(3)-C(25)	1.261(5)
O(4)-C(25)	1.207(5)
C(3)-C(4)	1.496(5)
C(5)-C(6)	1.524(5)
C(6)-C(7)	1.557(5)
C(6)-C(21)	1.561(4)
C(7)-C(8)	1.515(5)
C(7)-C(20)	1.518(5)
C(8)-C(9)	1.377(5)
C(8)-C(13)	1.398(5)
C(9)-C(10)	1.389(5)
C(10)-C(11)	1.383(5)

C(11)-C(12)	1.384(5)
C(12)-C(13)	1.380(5)
C(13)-C(14)	1.514(5)
C(14)-C(15)	1.502(5)
C(14)-C(21)	1.556(5)
C(15)-C(16)	1.388(5)
C(15)-C(20)	1.400(5)
C(16)-C(17)	1.388(5)
C(17)-C(18)	1.378(5)
C(18)-C(19)	1.386(5)
C(19)-C(20)	1.386(5)
C(21)-C(22)	1.533(5)
C(23)-C(24)	1.511(5)
C(25)-C(26)	1.522(6)

N(2)-Pd(1)-O(1)	91.84(11)
N(2)-Pd(1)-O(3)	176.56(13)
O(1)-Pd(1)-O(3)	91.03(10)
N(2)-Pd(1)-N(1)	86.19(12)
O(1)-Pd(1)-N(1)	177.67(12)
O(3)-Pd(1)-N(1)	90.99(11)
C(3)-N(1)-C(2)	111.1(3)
C(3)-N(1)-C(1)	109.1(3)
C(2)-N(1)-C(1)	107.8(3)
C(3)-N(1)-Pd(1)	106.6(2)
C(2)-N(1)-Pd(1)	107.4(2)
C(1)-N(1)-Pd(1)	114.9(2)
C(22)-N(2)-C(5)	101.7(3)
C(22)-N(2)-C(4)	110.8(3)
C(5)-N(2)-C(4)	109.1(3)
C(22)-N(2)-Pd(1)	110.9(2)
C(5)-N(2)-Pd(1)	116.9(2)
C(4)-N(2)-Pd(1)	107.4(2)
C(23)-O(1)-Pd(1)	115.7(3)
C(25)-O(3)-Pd(1)	117.5(3)
N(1)-C(3)-C(4)	109.9(3)
C(3)-C(4)-N(2)	108.5(3)

N(2)-C(5)-C(6)	106.3(3)
C(5)-C(6)-C(7)	115.5(3)
C(5)-C(6)-C(21)	103.8(3)
C(7)-C(6)-C(21)	109.5(3)
C(8)-C(7)-C(20)	106.3(3)
C(8)-C(7)-C(6)	107.0(3)
C(20)-C(7)-C(6)	107.4(3)
C(9)-C(8)-C(13)	120.6(4)
C(9)-C(8)-C(7)	126.7(4)
C(13)-C(8)-C(7)	112.7(3)
C(8)-C(9)-C(10)	119.3(4)
C(11)-C(10)-C(9)	120.4(4)
C(10)-C(11)-C(12)	119.9(4)
C(13)-C(12)-C(11)	120.3(4)
C(12)-C(13)-C(8)	119.3(4)
C(12)-C(13)-C(14)	127.0(4)
C(8)-C(13)-C(14)	113.7(3)
C(15)-C(14)-C(13)	106.8(3)
C(15)-C(14)-C(21)	108.6(3)
C(13)-C(14)-C(21)	105.4(3)
C(16)-C(15)-C(20)	119.3(4)
C(16)-C(15)-C(14)	127.2(4)
C(20)-C(15)-C(14)	113.5(3)
C(17)-C(16)-C(15)	119.9(4)
C(18)-C(17)-C(16)	120.2(4)
C(17)-C(18)-C(19)	120.7(4)
C(18)-C(19)-C(20)	119.2(4)
C(19)-C(20)-C(15)	120.5(4)
C(19)-C(20)-C(7)	126.6(4)
C(15)-C(20)-C(7)	112.9(3)
C(22)-C(21)-C(14)	114.6(3)
C(22)-C(21)-C(6)	104.8(3)
C(14)-C(21)-C(6)	109.1(3)
N(2)-C(22)-C(21)	106.1(3)
O(2)-C(23)-O(1)	124.7(4)
O(2)-C(23)-C(24)	119.3(4)
O(1)-C(23)-C(24)	116.0(4)

O(4)-C(25)-O(3)	126.6(4)
O(4)-C(25)-C(26)	118.9(4)
O(3)-C(25)-C(26)	114.5(4)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y+1,-z

New ligands dihydroanthracene towards the formation of palladium nanoparticules and complexes. Studies of their catalytic behavior in different solvent.

Since the 1990's, the nanotechnology represents a research filed under growing development. In particular, metal nanoparticles have incited an enormous interest in catalysis due to their frontier behaviour between classical homogeneous and heterogeneous catalysts. Thus, they can lead to new reactivity trends and in particular to obtain target compounds for medical, pharmaceutical or agrochemical purposes.

In this PhD thesis, a new family of polyfunctional chiral ligands derived from 9,10-dihydroanthracene was developed for the stabilization of palladium nanoparticles. The particles were obtained by decomposition of organometallic precursors in the presence of these new stabilizers under hydrogen atmosphere. The particles showed a reproducible size, shape and chemical composition. These materials were applied as catalytic precursors in Suzuki C-C couplings, both in organic and in ionic liquid solvents. In addition, the palladium nanocatalysts were studied in the hydrogenation and also in the dismutation of 1,4-cyclohexadiene in ionic liquid. With the aim to study the Pd coordination chemistry, three complexes were synthesized and fully characterized. The asymmetric induction induced by these compounds was evaluated in enantioselective allyl alkylation and Suzuki C-C coupling processes.

Key words: Dihydroanthracene ligands / Nanoparticles / Complexes / Palladium / Suzuki C-C coupling / Hydrogenation / Ionic liquids.