



HAL
open science

Synthèse de catalyseurs au palladium biosourcés et/ou magnétiques et leur utilisation en chimie fine

Mohamed Enneimy

► **To cite this version:**

Mohamed Enneimy. Synthèse de catalyseurs au palladium biosourcés et/ou magnétiques et leur utilisation en chimie fine. Chimie organique. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2021. Français. NNT : 2021MULH4124 . tel-03434822

HAL Id: tel-03434822

<https://theses.hal.science/tel-03434822>

Submitted on 18 Nov 2021

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.

Année 2021

N° d'ordre : (attribué par le SCD)

UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THESE

Pour l'obtention du grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE-ALSACE
ECOLE DOCTORALE : Physique et Chimie-physique (ED 182)
Discipline : Chimie Organique

Présentée et soutenue publiquement

par

Mohamed ENNEIYMY

Le 13 avril 2021

SYNTHESE DE CATALYSEURS AU PALLADIUM BIOSOURCES ET/OU MAGNETIQUES ET LEUR UTILISATION EN CHIMIE FINE

Sous la direction du Prof. **Claude LE DRIAN** et du Dr. **Jean-Michel BECHT**

Jury : Prof. **Laurence PIRAULT**, Université de Poitiers (Présidente)
Prof. **Jean François POISSON**, Université de Grenoble-Alpes (Rapporteur)
Prof. **Francois-Xavier FELPIN**, Université de Nantes (Rapporteur)
Dr. **Camélia GHIMBEU**, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (Examinatrice)
Prof. **Claude LE DRIAN**, Université de Haute Alsace (Directeur de thèse)
Dr. **Jean-Michel BECHT** Université de Haute Alsace (co-Directeur de thèse)

Remerciements

Tout d'abord j'aimerais dédier ce travail à ma mère **Hajiba Houdhoud**, qui vit toujours dans mon cœur, sans ces conseils je n'aurais jamais arrivé à ce niveau.

Je tiens à remercier sincèrement mes superviseurs le Prof. **Claude Le Drian**, le Dr. **Jean-Michel Becht** et le Dr. **Camelia Ghimbeu**, qui se sont toujours montrés à l'écoute et très disponibles tout au long de la réalisation de ce travail, ainsi que pour l'inspiration, l'aide et le temps qu'ils ont bien voulu me consacrer. Sans eux ce mémoire n'aurait jamais vu le jour, et je leur en serai toujours reconnaissant.

Je suis très reconnaissant à la **Fondation pour l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse** pour la bourse de doctorat et le généreux soutien financier. Je remercie l'université de **Haute-Alsace** pour la prolongation de cette bourse.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont permis de réaliser des analyses indispensables : le Dr. **Loïc Vidal** pour la microscopie électronique en transmission, le Dr **Cyril Vaultot** pour les analyses d'adsorption de gaz, le Dr **Jean-Marc Le Meins** pour son aide à l'analyse des échantillons par diffraction de rayons X, le Dr **Joseph Dentzer** et Mme **Bénédicte Rety** pour l'aide fourni lors des traitements thermiques, M. **Philippe Fioux** pour les analyses XPS des matériaux, et le Dr **Didier Le Nouën** pour les analyses ^1H - et ^{13}C -NMR.

Je tiens à remercier le Dr **Delphine Josien-Lefebvre** pour sa bonne humeur quotidienne et sa grande disponibilité.

J'adresse un remerciement spécial à mon père **Abderahmane Enneimy**, mes sœurs **Fatima**, **Fatimazahra**, **Asmaa**, **Khadija** et **Nadiya**, mes frères **El Mehdi**, **Yahya**, et ma femme le Dr. **Khouloud Elmazi** pour leur soutien dans mes choix et leur attention sans faille, ainsi que leurs encouragements et leur amour inconditionnel qui m'accompagnent depuis toujours.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches, amis et à mes collègues, qui m'ont toujours encouragé au cours de la réalisation de ce travail.

Merci à toutes et à tous.

Sommaire

Constat scientifique à l'origine du projet	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique	3
1 Réactions pallado-catalysées pour la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone	5
1.1 En présence d'un catalyseur homogène (soluble) au Pd	5
1.1.1 Formation de liaison aryle-aryle.....	6
1.1.1.1 Couplage de Suzuki-Miyaura	6
1.1.1.2 Couplage de Hiyama	10
1.1.2 La formation de la liaison alcényle-aryle.....	12
1.1.2.1 La réaction de couplage de Mizoroki-Heck	12
1.1.2.2 Couplage de Stille	15
1.1.3 La formation de liaisons alcynyle-aryle : le couplage de Sonogashira	17
1.2 En présence d'un catalyseur hétérogène réutilisable	20
1.2.1 Supports poreux contenant des NPs de Pd.....	20
1.2.1.1 Silices mésoporeuses ordonnées.....	22
1.2.1.2 Organosilices mésoporeuses ordonnées	27
1.2.1.3 Les zéolithes micro-mésostrucurées	30
1.2.1.4 Squelettes métallo-organiques mésoporeux ordonnés	33
1.2.1.5 Les polymères organiques poreux	37
1.2.1.6 Carbones mésoporeux.....	40
1.2.1.7 Catalyseurs hétérogènes bimétalliques.....	44
1.2.1.8 NPs de Pd supportées sur support magnétique	45
1.2.1.9 NPs de Pd supportées sur support naturel.....	48
2 Réactions d'hydrogénations pallado-catalysées	52
2.1 Réduction de nitroarènes	52
2.2 Hydrogénation sélective des carbonyles α,β insaturés	57
En Résumé :	60
Résultats.....	61

Chapitre 2 : Préparation par voie directe d'alliages Pd₅₀-Co₅₀ supportés sur carbone mésoporeux. Applications en chimie fine.

.....	63
1 Préparation d'alliages Pd-Co supportés sur carbones mésoporeux	65
1.1 Caractérisations du matériau MD1	66
1.1.1 Analyse par diffraction de rayons X pour le catalyseur MD1	66
1.1.2 Analyse de MD1 par microscopie électronique à transmission.....	67
1.1.3 Analyse de MD1 par l'isotherme adsorption/désorption d'azote	68
2 Applications du catalyseur MD1 en chimie fine.....	69
2.1 Réaction de couplage de Suzuki-Miyaura.....	69
2.1.1 Optimisation des conditions de la réaction	69
2.1.2 Détermination de la nature hétérogène ou homogène de la catalyse, suivi cinétique et réutilisation du catalyseur	70
2.1.3 Synthèses de biaryles.....	71
2.1.4 Comparaison de l'activité catalytique du catalyseur MD1 avec des catalyseurs de la littérature	73
2.2 Réaction de couplage de Mizoroki-Heck.....	74
2.2.1 Optimisation des conditions de la réaction	74
2.2.2 Etude de la réutilisation du catalyseur MD1.....	75
2.3 Hydrogénation de nitroarènes en amines aromatiques	76
3 Conclusions et perspectives	78

Chapitre 3 : Préparation par voie indirecte de NPs de Pd supportées sur carbone mésoporeux. Applications en chimie fine.

.....	79
1 Préparation de NPs de Pd supportées sur carbone mésoporeux MD2, MI1, MI2 et MI3	81
2 Caractérisations des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2.....	82
2.1 Analyse de MI1, MI2, MI3 et MD2 par diffraction des rayons X.....	82
2.2 Analyse par microscopies électroniques à transmission (STEM ou MET) des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2.	84
2.3 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2	87
2.4 Analyse de la porosité des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.	90
3 Application des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 en chimie fine	92

3.1	Etude de l'activité catalytique des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura.....	92
3.1.1	Optimisation des conditions de la réaction	92
3.1.2	Détermination de la nature hétérogène ou homogène de la catalyse dans le couplage de Suzuki-Miyaura	95
3.1.3	Synthèses de biaryles.....	96
3.1.4	Comparaison de l'activité catalytique du catalyseur MI1 avec des catalyseurs de la littérature	97
3.1.5	Conclusion sur la réaction de Suzuki-Miyaura.....	98
3.2	Etude de l'activité catalytique du matériau MI1 dans la réaction de couplage de Mizoroki-Heck	98
3.3	Etude de l'activité des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 pour l'hydrogénation de nitroarènes	99
3.3.1	Optimisation des conditions de la réaction	99
3.3.2	Etude de la réutilisation des catalyseurs.....	101
3.3.3	Détermination de la nature homogène ou hétérogène de la catalyse par MI1103	
3.3.4	Synthèse de diverses amines aromatiques	104
3.4	Hydrogénation de nitroarènes en amines aromatiques dans l'eau.....	104
3.5	Étude comparative du catalyseur MI2 avec des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes.....	105
4	Conclusions sur les catalyseurs préparés par méthode indirecte et perspectives.....	107

Chapitre 4 : Préparation par voie indirecte de catalyseurs bimétalliques constitués de NPs de Pd et de Co supportées sur carbone mésoporeux. Applications en chimie fine..... 110

1	Préparation des catalyseurs bimétalliques MI4 et MI5.....	111
2	Caractérisations des catalyseurs MI4 et MI5	112
2.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	112
2.2	Analyse par Microscopie électronique à transmission.....	114
2.3	Analyse de la porosité des catalyseurs MI4 et MI5 par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.....	116
3	Etude de l'activité catalytique de MI4 et MI5 en chimie fine.....	118
3.1	Etude de l'activité des catalyseurs MI4 et MI5, dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura	118
3.1.1	Optimisation de la réaction de couplage.....	118

3.1.2	Conclusion :.....	119
3.2	Activité des catalyseurs MI4 et MI5 dans l'hydrogénation de nitroarènes en amines aromatiques	120
3.2.1	Optimisation de la réaction d'hydrogénation.....	120
3.2.2	Détermination de la nature hétérogène ou homogène de la catalyse, suivi cinétique et réutilisation du catalyseur MI5	122
3.2.3	Synthèse de diverses amines aromatiques en utilisant le catalyseur MI5	123
3.2.4	Étude comparative du catalyseur MI5 avec d'autres catalyseurs magnétiques au Pd.....	124
3.1	Activité des catalyseurs MI4 et MI5 pour la réduction des carbonyles α,β -insaturés.....	126
3.1.1	Optimisation de la réaction	126
3.1.2	Réutilisation du catalyseur MI5.....	127
3.1.3	Conclusion.....	127
4	Conclusions générales du les catalyseurs bimétalliques Co-Pd supportés sur carbone mésoporeux	128

Chapitre 5 : Préparation par voie indirecte de NPs de Pd supportées sur carbone mésoporeux dopé en azote. Applications en chimie fine..... 129

1	Préparation de catalyseurs au Pd supporté sur carbone mésoporeux dopé en azote Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750.....	131
2	Caractérisation des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750	132
2.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	132
2.2	Analyse par Microscopie électronique à transmission.....	133
2.3	Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X.....	135
2.4	Analyse de la porosité des catalyseurs	138
3	Utilisation des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 en chimie fine.	140
3.1	Etude de l'activité catalytique dans la réaction de Suzuki-Miyaura	140
3.2	Etude de l'activité catalytique pour l'hydrogénation de nitroarènes	140
3.3	Etude de l'activité catalytique dans des réductions sélectives d'alcynes en alcènes.....	141
4	Conclusion	142

Chapitre 6 : Pd supporté sur résines naturelles. Applications en chimie fine..... 145

1	Préparation des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2	147
2	Caractérisation des deux catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2.....	148
2.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	148
2.2	Analyse de Pd NPs-1 et Pd NPs-2 par microscopie électronique à transmission	149
2.3	Analyse de la chimie de surface des Pd NPs-1 et Pd NPs-2 par XPS	151
2.4	Détermination de la porosité des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2	152
3	Applications dans la catalyse hétérogène	154
3.1	Activité des catalyseurs Pd NPs-1 ou Pd NPs-2 dans l'hydrogénation des nitroarènes	154
3.1.1	Optimisation des conditions de la réaction d'hydrogénation des nitroarènes	154
3.1.2	Détermination de la nature homogène et/ou hétérogène de la catalyse et réutilisation des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2	156
3.1.3	Synthèse de diverses amines aromatiques	157
3.1.4	Étude comparative du catalyseur Pd NPs-1 avec des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes.....	158
3.2	Etude de l'activité catalytique du catalyseur Pd NPs-1 dans les réactions de couplage de Suzuki-Miyaura et Mizoroki-Heck.....	159
4	Conclusion	160
	Perspective générale du travail	161
	Experimental Section	165
	Preparation of catalyst MD1 (Pd ₅₀ Co ₅₀ @MC):	167
	Preparation of catalysts MI1, MI2 and MI3 (Pd@MC)	167
	Preparation of catalyst MD2 (Pd@MC)	168
	Preparation of catalysts MI4 and MI5 (Pd-Co@MC).....	168
	Preparation of catalysts Pd@NCM-600 and Pd@NCM-750.....	168
	Preparation of catalysts Pd NPs-1 and Pd NPs-2.....	169
	General procedure of Suzuki–Miyaura reactions with MD1	169
	General procedure of Suzuki–Miyaura reactions with MI1	170
	¹ H-NMR and ¹³ C-NMR Spectra of Biaryls 1a-1m	171
	The general procedure for the Mizoroki-Heck cross- coupling reaction in water	201
	¹ H-NMR and ¹³ C-NMR Spectra of <i>tert</i> -Butyl (E)-3-(4-methoxyphenyl)acrylate 2a	201

General procedure for the hydrogenation of nitroarenes in EtOH	206
General procedure for the hydrogenation of nitroarenes in H ₂ O.....	206
¹ H and ¹³ C-NMR Spectra of Aromatic Primary Amines 3a-j	206
Hydrogenation of chalcone in EtOH	232
¹ H-NMR and ¹³ C-NMR Spectra of dihydrochalcone (4a)	232
Références.....	233

Constat scientifique à l'origine du projet

La chimie du palladium est une chimie intéressante, très utilisée dans les domaines de la pharmacie ou de l'agrochimie, importants sur le plan industriel qui requièrent la création de nouvelles liaisons carbone-carbone. Les couplages pallado-catalysés font à ce jour partie des outils les plus performants pour créer ces liaisons. Les catalyseurs homogènes (solubles) au palladium habituellement utilisés présentent néanmoins plusieurs inconvénients majeurs : d'une part, ils sont très onéreux et ne peuvent pas être réutilisés (le prix du palladium est actuellement supérieur à 62 k€ / kg¹ et les ressources économiquement exploitables au niveau mondial risquent d'être épuisées dans quelques années), d'autre part, quand bien même le métal noble peut être partiellement récupéré en fin de réaction, il subsiste des traces de palladium dans les rejets et surtout dans les produits, ce qui nécessite des étapes de purification souvent fastidieuses et coûteuses. Par ailleurs ces catalyseurs comportent des ligands non récupérables dont les synthèses sont complexes, onéreuses et ont un impact environnemental. Considérations économiques et développement durable incitent donc fortement à remplacer le catalyseur soluble au palladium par un catalyseur hétérogène récupérable facilement et quasi-quantitativement en fin de réaction, et surtout réutilisable à de multiples reprises sans baisse notable d'efficacité.

Les réactions d'hydrogénation de nitroarènes constituent également à l'heure actuelle des réactions cruciales en chimie fine. Ces réactions sont traditionnellement réalisées sous pression de H₂ en présence d'un catalyseur hétérogène à base de métal précieux (souvent le Pd). Très récemment des catalyseurs hétérogènes ont été développés permettant de réaliser

des réductions de nitroarènes à pression atmosphérique de H₂. Cependant ces catalyseurs sont la plupart du temps longs et souvent délicats à préparer (utilisation de produits de départ toxiques et onéreux, synthèses multi-étapes), et des problèmes peuvent subsister quant à leur réutilisation.

Nous envisageons deux axes pour ce travail de thèse

1) Élaboration de carbones mésoporeux contenant des nanoparticules de Pd ou Pd/M (M = Co, Fe, Ru, Au...) obtenus dans des conditions respectueuses de l'environnement à partir de composés biosourcés (tannins, polyphénols, etc..). Les nanoparticules métalliques sont emprisonnées dans la matrice carbonée et l'étude de leurs activités en chimie fine (réaction de couplage carbone-carbone, hydrogénation douce des nitroarènes, et doubles liaisons). Cela constitue donc une alternative intéressante pour remplacer les catalyseurs où le palladium est stabilisé par des ligands phosphinés, solubles ou eux-mêmes fixés sur le support polymère ou carbone.

2) utilisation des plantes pour l'élaboration de matériaux biosourcés simples et stables au cours du temps, et l'étude de leurs activités catalytiques dans la chimie fine (Réaction de couplage carbone-carbone, hydrogénation douce des nitroarènes, et doubles liaisons).

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1 Réactions pallado-catalysées pour la formation de nouvelles liaisons carbone-carbone

1.1 En présence d'un catalyseur homogène (soluble) au Pd

Pour les chimistes organiciens la création de nouvelles liaisons carbone-carbone est un outil indispensable pour les synthèses de molécules de haute valeur ajoutée. De plus en plus ces réactions doivent respecter des critères économiques et environnementaux stricts ce qui pousse les chimistes à les améliorer pour les rendre de plus en plus efficaces et respectueuses de l'environnement.

La création de nouvelles liaisons carbone-carbone, a conduit à l'attribution de nombreux Prix Nobel de Chimie. Ainsi Grignard en 1912² a été récompensé pour ses recherches basées sur le développement d'une nouvelle méthode de formation de liaisons carbone-carbone, par addition nucléophile d'un organomagnésien sur des cétones, des aldéhydes ou par substitution nucléophile sur des halogénoalcane. En 1950, Diels et Alder,³ ont obtenu le Prix Nobel de Chimie pour leurs travaux sur la formation de cyclohexènes substitués à partir d'un alcène (diénophile) et d'un diène conjugué. Un troisième prix Nobel a été décerné à Wittig en 1979,⁴ pour son travail sur la formation des composés éthyléniques substitués, par addition nucléophile d'un ylure de phosphore sur un aldéhyde ou une cétone. En 2005, Chauvin, Grubbs et Schrock,⁵ sont récompensés pour le développement de la réaction de métathèse d'oléfines. Enfin Heck, Negishi et Suzuki,⁶ ont obtenu un Prix Nobel de Chimie pour la mise au point de diverses réactions de formation de liaisons carbone-carbone pallado-catalysées. Le travail décrit dans ce manuscrit portera essentiellement sur ces réactions. Celles-ci constituent actuellement les outils les plus versatiles et les plus performants pour créer efficacement et dans des conditions souvent douces des liaisons carbone-carbone dans des synthèses organiques aussi bien à l'échelle des laboratoires universitaires qu'à l'échelle industrielle. Bien que les bases de ces travaux aient été déjà décrites dans les années 1970, ces réactions ont bénéficié d'améliorations perpétuelles durant ces dernières décennies. On peut par exemple citer le développement de systèmes catalytiques de plus en plus performants grâce à

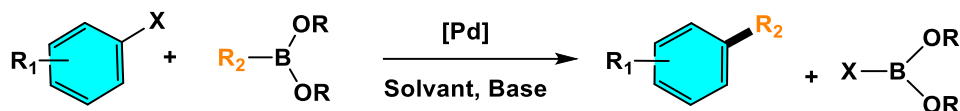
la mise au point dans les années 1990 de nouveaux ligands volumineux et fortement donneurs σ . Dans le cas particulier du couplage de Suzuki-Miyaura entre un halogénure d'aryle et un acide arèneboronique, l'amélioration des systèmes catalytiques a par exemple permis l'utilisation de dérivés de chlorures d'aryle moins onéreux mais généralement moins réactifs que les bromures et iodures d'aryle utilisés antérieurement.⁷

La description générale des réactions de couplage croisé catalysées par le Pd peut être présentée de différentes manières. Dans une revue publiée par Negishi et ses et al. en 2010,⁸ les auteurs montrent que les réactions peuvent être divisées en 72 classes de réactions de couplages croisés. Dans la partie suivante nous présenterons les types de réactions les plus couramment utilisées actuellement.

1.1.1 Formation de liaison aryle-aryle

1.1.1.1 Couplage de Suzuki-Miyaura

Les premières réactions de couplages croisés en présence de catalyseurs au Pd ont été décrites par Suzuki et Miyaura en 1979⁹ pour la formation d'une nouvelle liaison alcényle-alcényle par réaction entre un alcénylborane avec un dérivé halogéné vinylique. Quelques années plus tard, ces auteurs décrivent la première méthode générale de synthèse des biaryles, par couplage croisé entre un halogénure d'aryle et un acide arèneboronique en présence de tétrakis(triphénylphosphine)palladium¹⁰. Dans les années qui ont suivi cette réaction s'est révélée extrêmement efficace et utile dans des étapes clé de formation de liaisons carbone-carbone, par exemple dans des synthèses totales de composés biologiquement actifs. Ces réactions se déroulent en présence d'une quantité relativement importante de Pd comprise généralement entre 5 et 50 méquiv (Figure 1).



R_1 = Groupes donneurs ou attracteurs

R_2 = Aryle ou vinyle

R = H ou alkyle

X = Cl, Br, I, OTf, OTs

$[Pd]$ = $Pd(PPh_3)_4$, $Pd_2(dba)_3$, $PdCl_2/PPh_3$...

Base = Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 , K_2HPO_4 , K_3PO_4 , $NaHCO_3$

Solvant = CH_3CN , 1,4-dioxane, Toluène, THF, DMF...

Figure 1 : Réaction de Suzuki-Miyaura

Le mécanisme proposé pour la réaction débute par une addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le Pd(0) du catalyseur. Cette étape est suivie par un remplacement de l'halogène fixé sur le Pd par un hydroxyle afin de faciliter l'étape de transmétallation entre Pd(II) et un boronate généré in situ par réaction de l'acide arèneboronique en milieu basique. L'étape finale est l'élimination réductrice pour former la liaison carbone-carbone et régénérer le catalyseur Pd(0).^{11,12} (Figure 2).

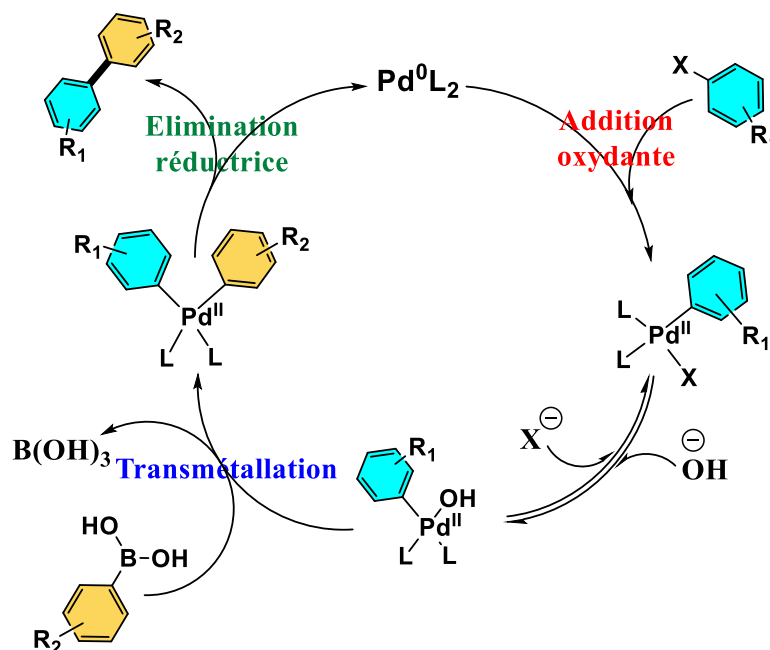
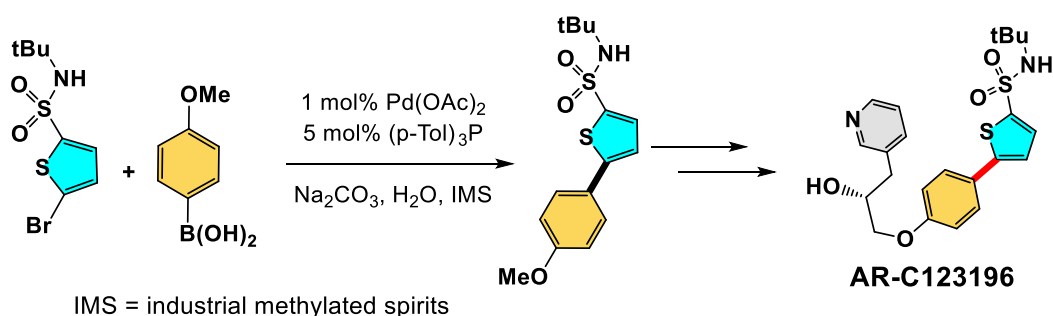


Figure 2 : Mécanisme de la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura.

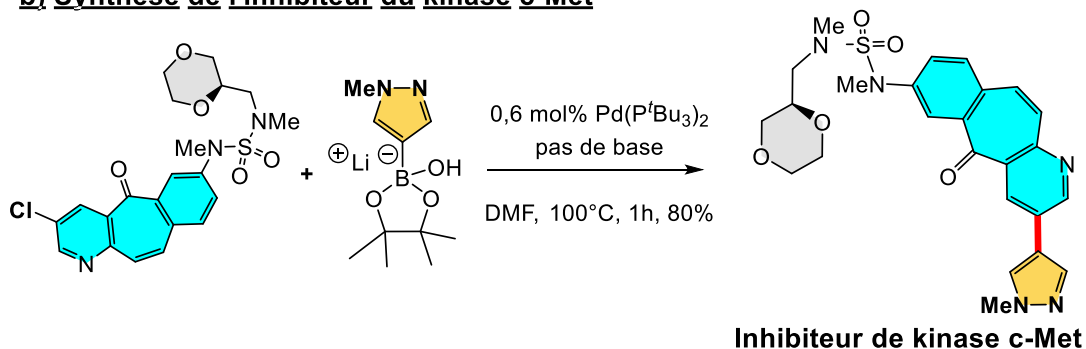
La réaction de Suzuki-Miyaura intervient souvent dans la synthèse de molécules à haute valeur ajoutée. En 2009 une synthèse de plusieurs kilogrammes de AR-C123196 a été

développée par AstraZeneca.¹³ Il s'agit d'un médicament potentiel pour le traitement de l'asthme et de la rhinite. (Figure 3a). En 2010, le groupe Merck a développé une synthèse à grande échelle de l'inhibiteur de kinase c-Met 25 en sept étapes pour obtenir 2,71 kg du produit cible.¹⁴ (Figure 3b). Un autre travail publié par Larsen et ses collègues d'Amgen en 2011, décrit une synthèse en huit étapes de l'inhibiteur de kinase p38 MAP 37-hydrate à base de pyrazolopyridone impliquant un couplage de Suzuki-Miyaura dans la dernière étape d'une synthèse convergente (Figure 3c).¹⁵

a) Synthèse du AR-C123196



b) Synthèse de l'inhibiteur du kinase c-Met



c) Synthèse du 37-hydrate

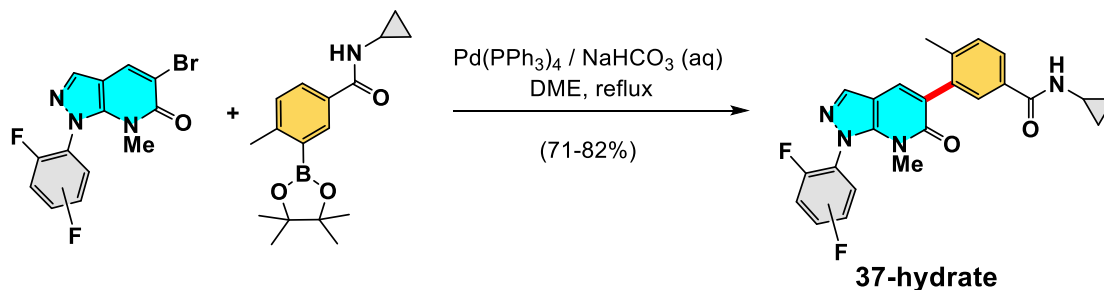


Figure 3 : Exemple de couplages de Suzuki-Miyaura dans des applications industrielles.

Il existe actuellement de nombreux systèmes catalytiques pour la réaction de Suzuki-Miyaura, les plus courants étant constitués d'une source commerciale soluble de Pd et d'un ligand. En fonction de l'atome coordonné avec le métal, les ligands sont classés en trois familles : les ligands phosphinés, les ligands carbéniques et les ligands azotés.

Les ligands phosphinés sont les plus courants : plusieurs familles de phosphines plus ou moins encombrées, riches en électrons ont été développées, chaque famille ayant des applications particulières (Figure 4)^{16,17,18,19}. Par exemple les ligands comportant un motif biaryle, couramment appelés « ligands de Buchwald » et souvent commercialement disponibles, ont été utilisés pour réaliser des couplages de Suzuki-Miyaura de chlorures d'aryles.

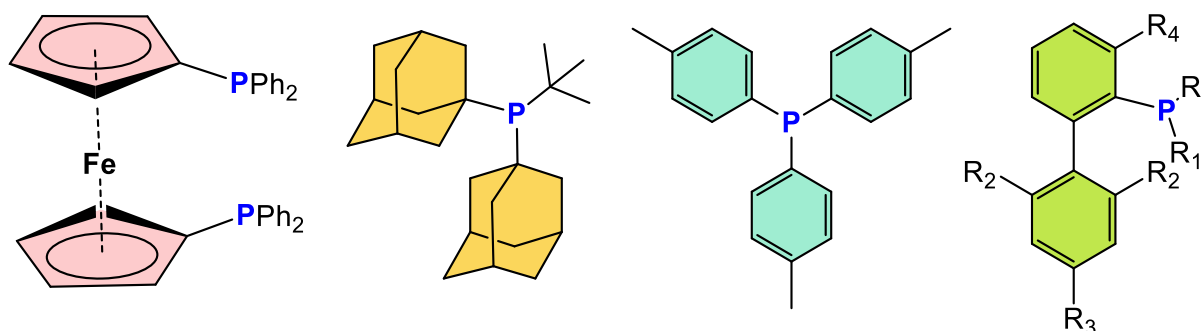


Figure 4 : Exemple de ligands phosphine utilisés dans les réactions de couplage de Suzuki-Miyaura.

Les carbènes N-hétérocycliques ou ligands de type carbone sont des ligands où le Pd est directement lié au carbone, ils ont été développés pour augmenter la stabilité thermique du catalyseur ce qui leur permet de réaliser des réactions à plus haute température. Ils sont cependant instables à l'air et dans l'eau.^{20,21}

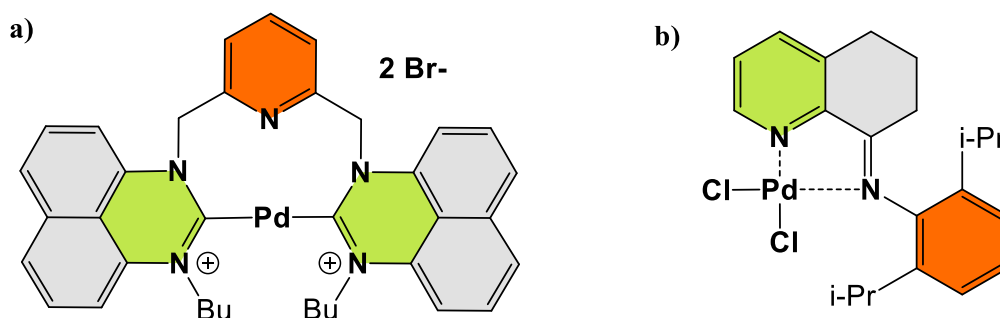


Figure 5 : Exemple de a) ligand N-hétérocyclique carbène ou b) ligand de type carbone.

Bien que plus rares pour le couplage de Suzuki-Miyaura, des ligands azotés ont également été décrits (Figure 6).^{22,23}

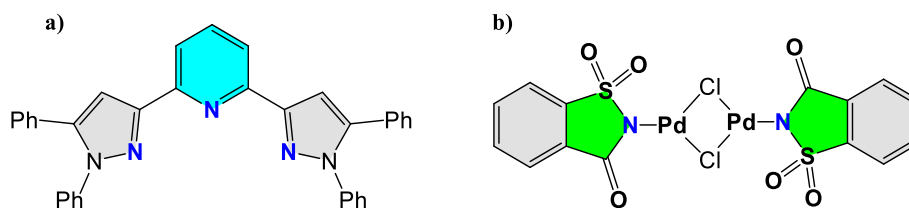
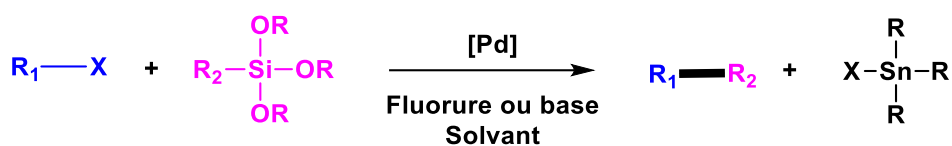


Figure 6 : Exemple de ligand azoté et de catalyseur en comportant.

La réaction de Suzuki-Miyaura présente de nombreux avantages : rendements souvent élevés, conditions douces, large gamme de substrats possibles, etc. Cette réaction présente aussi des inconvénients : utilisation de catalyseurs solubles au Pd onéreux et non réutilisables, utilisation de solvants organiques toxiques, d'une atmosphère inerte ou parfois d'agents de transfert de phase.

1.1.1.2 Couplage de Hiyama

Le couplage de Hiyama est une réaction de couplage entre un organosilane et un halogénure ou un triflate d'aryle, d'hétéroaryle, d'alcényle, d'alcynyle ou d'alkyle, en présence d'un catalyseur soluble au Pd (Figure 7). Ce couplage a été décrit pour la première fois pour la synthèse du 1-vinylnaphtalène, par réaction entre le 1-iodonaphtalène et le triméthylvinylsilane en présence de chlorure d'allylpalladium, par Hatanaka et Hiyama en 1988.²⁴



R_1 = Aryle, alcényle, alcynyle, alkyle

R_2 = Aryle, alcényle, alcynyle, alkyle

R = alkyle

X = Cl, Br, I, OTf, OTs, OMs

$[Pd]$ = $Pd(PPh_3)_4$, $Pd_2(dba)_3$, $PdCl_2/PPh_3$, $Pd(OAc)_2$

Fluorure ou base = TBAF, TASF, NaOH, KF, Na_2CO_3 , CsF

Solvant = CH_3CN , 1,4 dioxane, Toluène, THF, DMF, THP

Figure 7 : Réaction de Hiyama

Le couplage de Hiyama apporte des avantages pour la formation de liaisons carbone-carbone : conditions expérimentales douces, les dérivés silylés sont très peu toxiques et souvent commerciaux et stables. Cependant cette réaction présente aussi quelques inconvénients liés à l'utilisation d'une quantité stœchiométrique d'ions fluorures, et d'un catalyseur soluble au Pd non réutilisable.

La réaction de Hiyama a aussi été utilisée avec succès pour créer de nouvelles liaisons alcényles-aryles. Ainsi, le groupe de Hiyama a par décrit une synthèse convergente de l'inhibiteur artificiel de 3-hydroxy-3-méthylglutarylcoenzyme A réductase (HMG-CoA), NK-104 utilisant un couplage de Hiyama dans une étape clé (Figure 8).²⁵

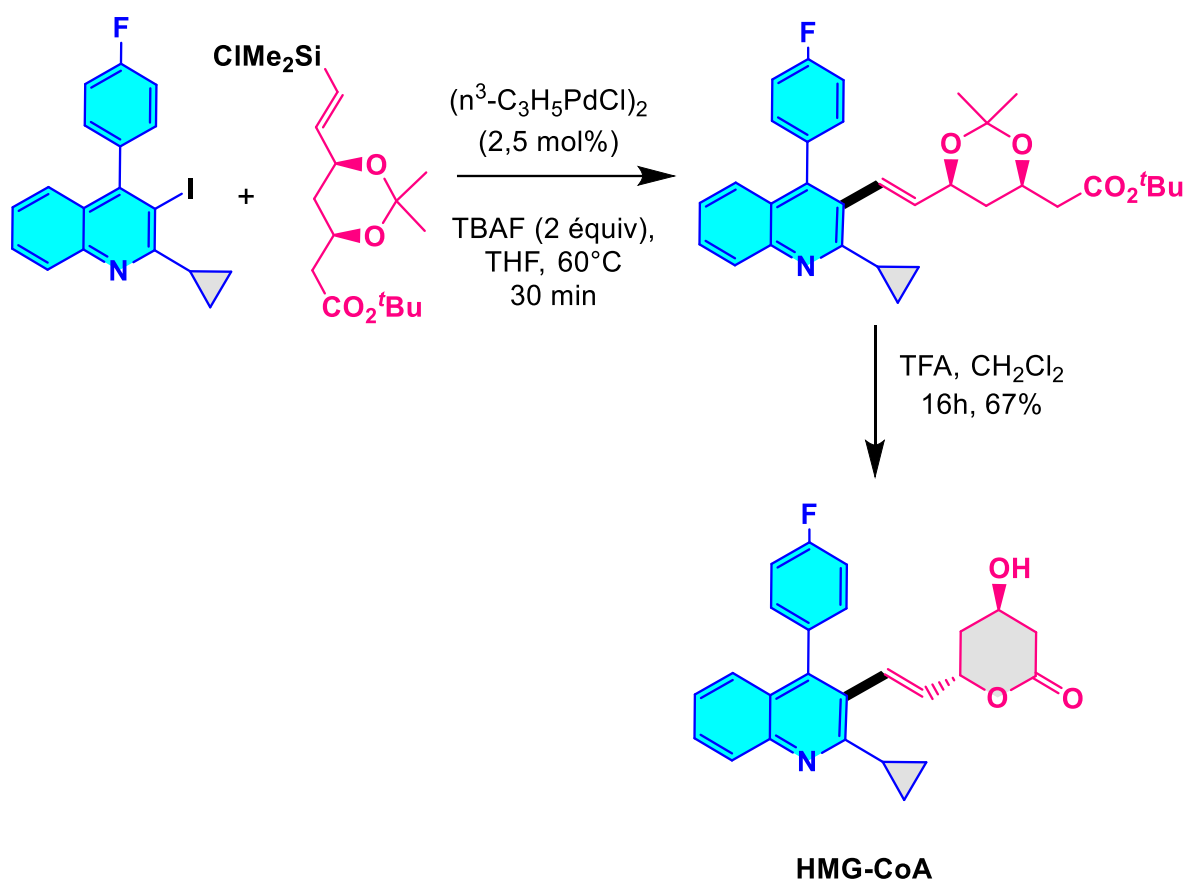


Figure 8 : Synthèse de l'inhibiteur artificiel de 3-hydroxy-3-méthylglutarylcoenzyme A réductase

1.1.2 La formation de la liaison alcényle-aryle

Si les liaisons alcényle-aryle peuvent aussi être formées grâce aux réactions de Suzuki-Miyaura et de Hiyama, nous présentons ici les réactions spécifiques à cette formation.

1.1.2.1 La réaction de couplage de Mizoroki-Heck

C'est en 1968, que Heck a publié une série d'articles dans le *Journal of the American Chemical Society*. Dans l'un des articles il décrit la formation de styrène et de trans-stilbène par réaction entre l'acétate de phénylmercure et l'éthylène en présence d'une quantité stœchiométrique de $\text{Li}_2[\text{PdCl}_4]$.²⁶ Un an plus tard il propose un cycle catalytique qui justifie la stéréochimie de la réaction.²⁷ Dans d'autres études il a utilisé avec succès l'acétate de Pd pour le couplage entre l'iodobenzène et le styrène en présence d'une quantité stœchiométrique d'une base. Le Pd métallique en présence de tributylamine s'est ensuite révélé un catalyseur efficace.²⁸ À peu près au même moment, Mizoroki a décrit le même processus de couplage effectué dans des conditions légèrement différentes (couplage entre l'iodure de phényle et le bromure de vinyle en présence de Pd et de carbonate de potassium) mais il n'a pas pu aller plus loin en raison de sa mort prématurée en 1980.^{29,30}

D'un point de vue du mécanisme réactionnel, la réaction de Mizoroki-Heck ressemble à tous les couplages croisés carbone-carbone classiques catalysés par le Pd, il commence par l'addition oxydante de l'halogénure d'aryle sur le Pd(0). Ensuite il y a syn-addition sur la double liaison de l'oléfine, puis la réaction se termine par une élimination réductrice pour obtenir le produit de couplage, Finalement une élimination par la base de HX fixé sur le Pd permet de générer le Pd(0) (Figure 9).

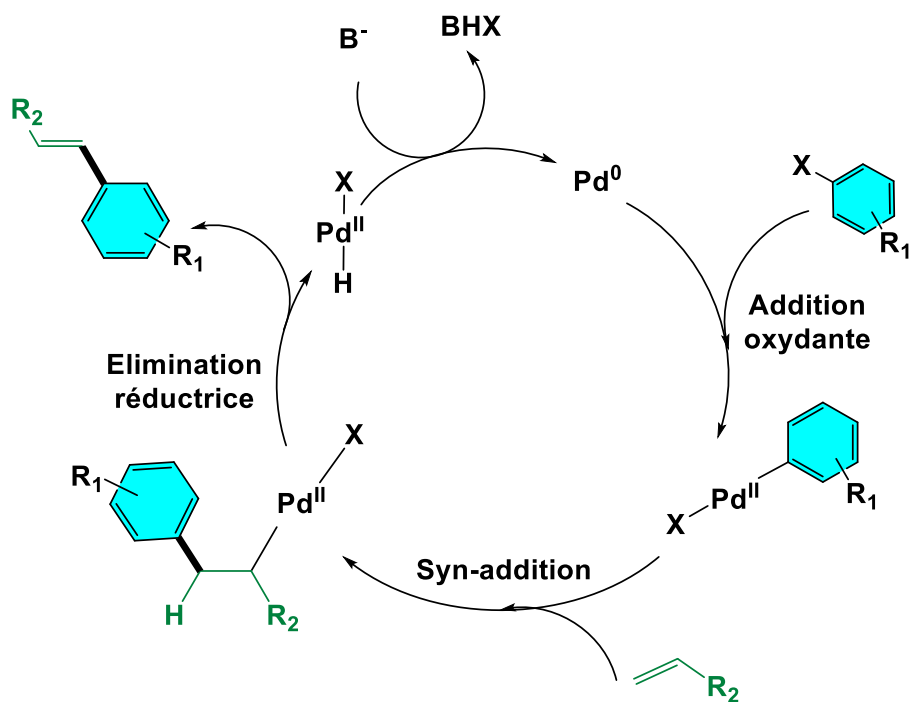
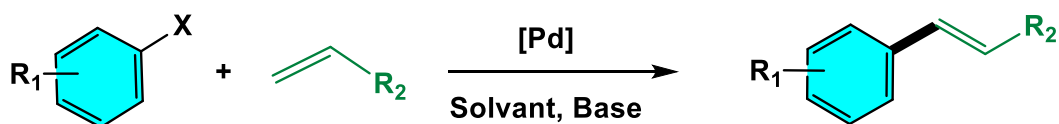


Figure 9 : mécanisme de la réaction de Mizoroki-Heck.

Traditionnellement, le couplage de Mozoroki-Heck est effectué dans des conditions de catalyse homogène en présence d'une source de Pd (II) soluble telle que Pd(OAc)₂, PdCl₂, ou de Pd (0) comme Pd(dba)₂ ou Pd₂(dba)₃, parfois en milieu inerte dans des solvants organiques toxiques tels que le NMP, DMF, DMA, CH₃CN et parfois sous atmosphère inerte (Figure 10).



R₁ = Groupes donneurs ou attracteurs

R₂ = Aryle ou alkyle

X = Cl, Br, I, OTf, N₂⁺

[Pd] = Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, PdCl₂/PPh₃...

Base = Na₂CO₃, NEt₃, NBu₃, K₂CO₃, NaHCO₃

Solvant = NMP, DMF, DMA, CH₃CN

Figure 10 : Réaction de Mizoroki-Heck

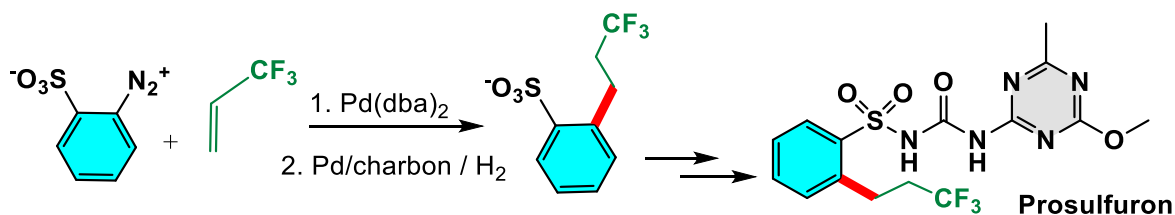
Il faut noter que la réaction de Mizoroki-Heck a également été décrite en présence d'un catalyseur hétérogène au Pd. Dans le cas, il est difficile de prouver que la réaction de Mizoroki-Heck se produit réellement à la surface du Pd. Ainsi en 2012, Schmidt et Kurokhtina ont publié une revue sur les méthodes permettant de distinguer la catalyse homogène de la catalyse hétérogène en particulier dans le cas de la réaction de Mizoroki-Heck.³¹ Ils ont ainsi remarqué que dans les cas étudiés lorsque le catalyseur est composé de NPs de Pd supportées, le Pd passe en solution et fait en sorte que la catalyse se déroule de manière homogène.

La réaction de Mizoroki-Heck a offert un large éventail d'applications, non seulement dans le milieu universitaire, mais aussi dans le milieu industriel. En témoignent dans le domaine de l'agrochimie la synthèse du Prosulfuron³² (Ciba-Geigy, Syngenta) (Figure 11a), dans le domaine de la pharmacie la synthèse d'un inhibiteur mitotique tel que le Taxol^{33,34} (Figure 11b) ou celle de l'antagoniste H1-H3 utilisé pour le traitement de la rhinite allergique (Figure 11c). Dans ce dernier exemple, le couplage de Mizoroki-Heck a été utilisé dans le protocole de synthèse introduit en 2011 pour obtenir 30 kg d'antagoniste H1-H3.³⁵

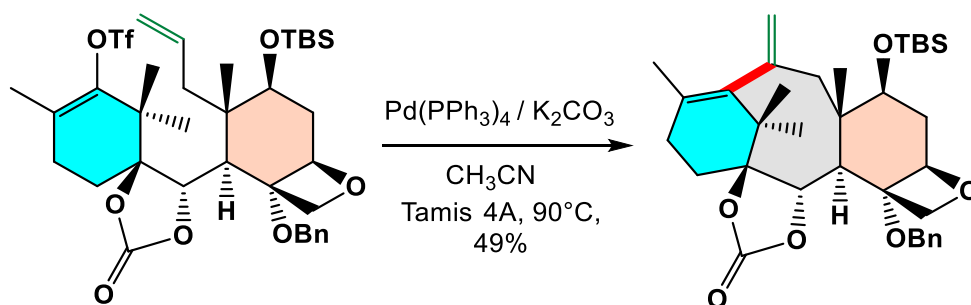
Dans le cadre du développement de nouveaux ligands du Pd Yao et al. ont développé la synthèse de trois complexes de Pd(II) liés au sélénium, puis étudié leur activité dans la réaction de Mizoroki-Heck de divers bromures d'aryle³⁶. La réaction a été réalisée dans le DMA à 140°C, et les auteurs n'ont pas réutilisé le catalyseur. Même si la réaction se déroule en présence d'une petite quantité de Pd (0.37 – 370 µéquiv.), l'utilisation d'un ligand sélénié toxique et non réutilisable, dans un solvant organique problématique limite son application à la synthèse des molécules à haute valeur ajoutée. Dans un autre article Tang et al. ont préparé une bibliothèque de chlorures d'imino-pyridyl-palladium. Les auteurs ont déterminé l'activité catalytique de ces complexes dans des réactions de couplage croisés de Mizoroki-Heck dans le DMF à une température de 130°C à 150°C mais en utilisant seulement 1 µéquiv. de Pd, les auteurs n'ont pas montré si ce catalyseur pouvait être réutilisé. En 2017, Jadhav et Rode ont réalisé la réaction de couplage Mizoroki-Heck en utilisant une quantité importante de Pd(PPh₃)₄ (20 méquiv.) dans l'eau à 98 °C. Ces auteurs ont montré que le noir de Pd généré en cours de réaction peut être récupéré et ensuite calciné en présence d'air ou d'oxygène à

600°C le transformant ainsi en PdO. Ce PdO a pu être réutilisé 10 fois en ajoutant la triphenylphosphine au mélange réactionnel avant chaque nouvelle utilisation du catalyseur.

a) Etape de synthèse du Prosulfuron



b) étape de synthèse du Taxol



c) Etape de synthèse du H1-H3

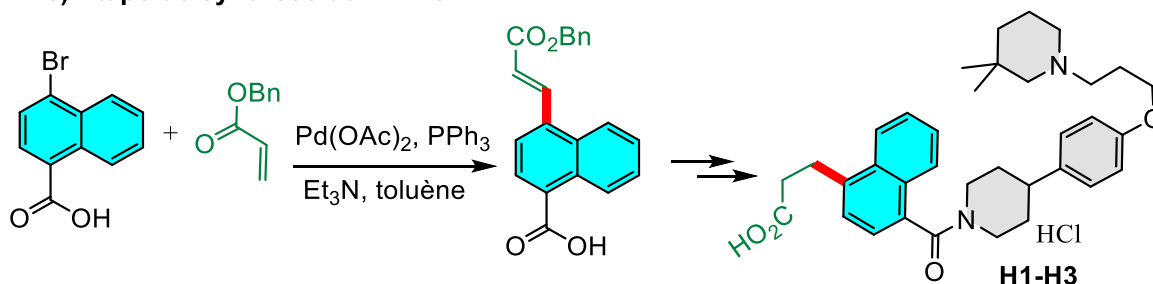
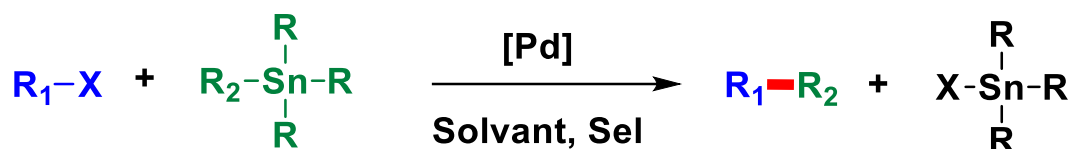


Figure 11 : Exemple de couplage de Mizoroki-Heck à l'échelle industrielle.

1.1.2.2 Couplage de Stille

La réaction de couplage de Stille est une réaction de formation d'une nouvelle liaison entre un composé organostannique et un halogénure ou un triflate d'aryle ou d'alcényle, en présence d'un catalyseur soluble au Pd (Figure 12). Cette réaction a été découverte en 1978 par Stille et Milstein.³⁷



R₁ = aryle, alcényle, ou alcynyle

R₂ = aryle, alcényle, ou alcynyle

R = Methyle ou Butyle

X = Cl, Br, I, OTf, OTs

[Pd] = Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, PdCl₂/PPh₃...

Sel = LiCl, NaCl, CuI, AgNO₃

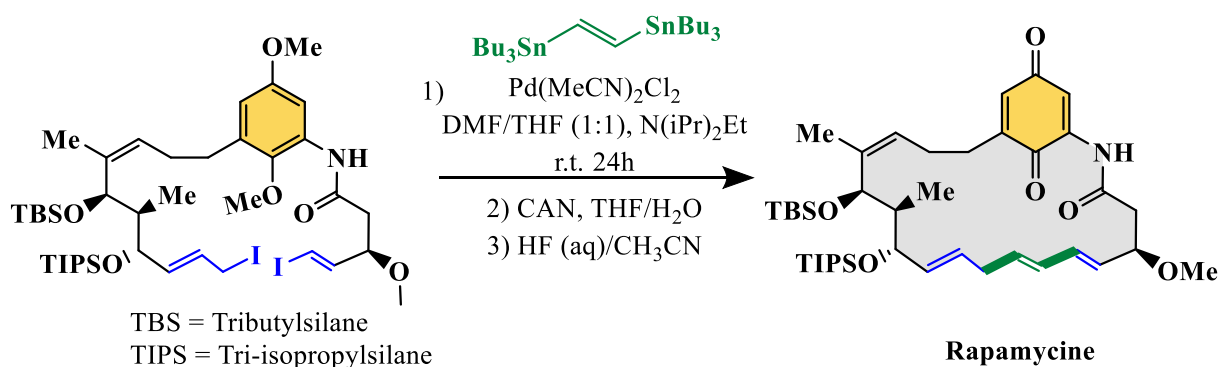
Solvant = CH₃CN, 1,4-dioxane, Toluène, THF, DMF...

Figure 12 : Réaction de Stille

La réaction de Stille présente des avantages tels que des conditions expérimentales s'éloignant peu de la neutralité, une excellente tolérance vis-à-vis des groupes fonctionnels sensibles et généralement de bons rendements et une bonne sélectivité. Cependant cette réaction est assez peu utilisée en synthèse organique en raison de l'emploi de quantités stoechiométriques de dérivés d'étain toxiques (en particulier Me₃SnR), qui de plus de leur masse molaire élevée génèrent une masse importante des sous-produits en fin de réaction.³⁸

La réaction de Stille a tout de même été utilisée dans des synthèses totales de molécules à haute valeur ajoutée grâce aux rendements élevés qu'elle permet généralement d'obtenir. Dans un travail réalisé par Nicolaou et al. sur la synthèse totale de la Rapamycine, un antibiotique macrocyclique, un organostannane réagit avec un iodure de vinyle et un iodure d'allyle ce qui a conduit à la formation d'un macrocycle et constitue de ce fait une étape clé de la synthèse (Figure 13a).³⁹ Un autre article de Martin et al. présente la synthèse de l'anti-tumoral Manzamine Ircinal A, en quatorze étapes qui comporte une réaction de Stille pour générer une liaison alcényle-alcényle, suivie d'une réaction de Diels-Alder conduisant à un intermédiaire clé de cette synthèse (Figure 13b).⁴⁰

a) La synthèse totale de la Rapamycine



b) La synthèse totale de la Manzamine Ircinal A

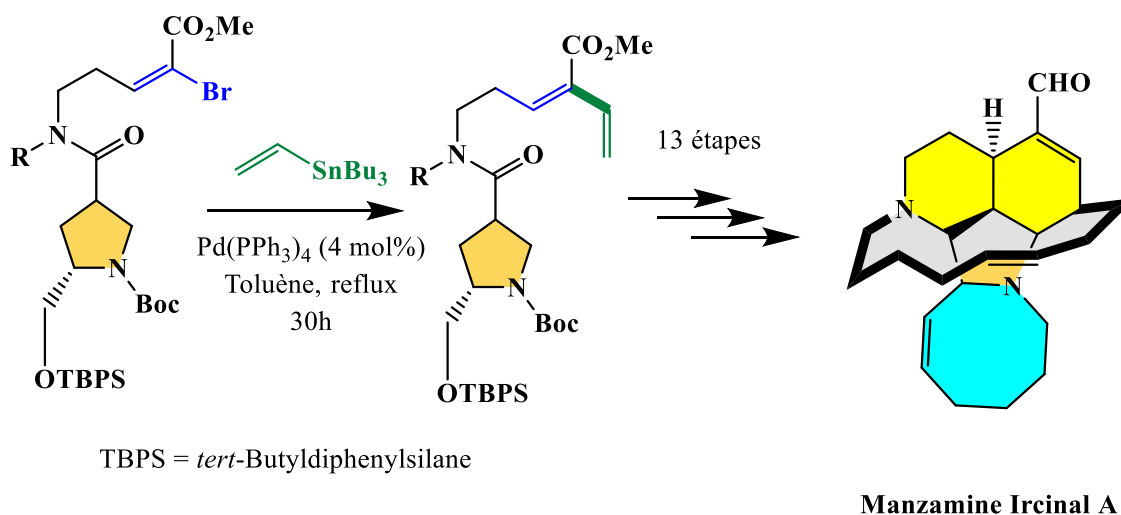
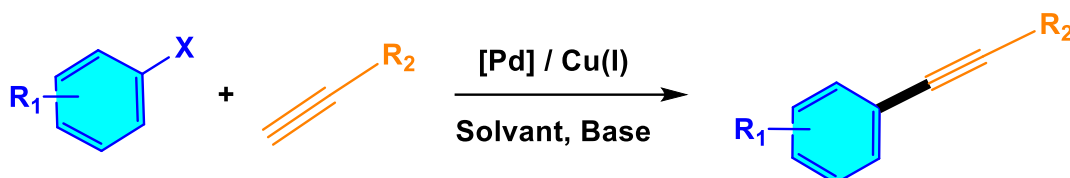


Figure 13 : Exemples d'applications de la réaction de Stille

1.1.3 La formation de liaisons alcynyle-aryle : le couplage de Sonogashira

Décrit pour la première fois par Sonogashira et Hagihara en 1975,⁴¹ le couplage de Sonogashira est une réaction de couplage entre un halogénure d'aryle et un alcyne terminal, en présence d'un sel ou d'un complexe soluble de Pd tel que $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ainsi que d'un sel de cuivre(I) jouant le rôle de co-catalyseur, dans un solvant organique comme le DMF, le DMSO, ou le THF (Figure 14).



R₁ = Groupes donneurs ou attracteurs

R₂ = Aryle ou alkyle

X = Cl, Br, I, OTf, N₂⁺

[Pd] = Pd(PPh₃)₄, Pd₂(dba)₃, PdCl₂/PPh₃...

Base = Na₂CO₃, NEt₃, NBu₃, K₂CO₃, NaHCO₃

Solvant = NMP, DMF, THF, CH₃CN, DMSO

Figure 14 : Réaction de Sonogashira

Afin d'améliorer cette réaction et de la rendre plus respectueuse de l'environnement, des systèmes catalytiques ont été mis au point pour s'affranchir de l'utilisation du co-catalyseur de cuivre(I). Ainsi, un travail réalisé par Shirbin et al. en 2010 décrit un couplage de Sonogashira en l'absence de sel de cuivre (I) entre des imidazolates d'aryles (en remplacement des halogénures d'aryles) et des alcynes terminaux. Le couplage croisé de Sonogashira a permis d'obtenir des alcynes disubstitués avec d'excellents rendements mais en présence d'une quantité impotante de Pd (0,1 équiv) et d'un ligand phosphiné tel que le Xantphos (Figure 15a).⁴² Un autre travail réalisé en 2018 par Dehimat et al.⁴³ décrit une synthèse multi-étapes de carbènes N-hétérocycliques et leur utilisation pour des couplages de Sonogashira sans cuivre dans le DMF en présence de ^tBuOK et de 10 méquiv. de Pd (Figure 15b). La réutilisation du catalyseur n'a pas été étudiée. Un autre système catalytique plus vert a été rapporté par Handa et al., il consiste à utiliser un nouveau ligand appelé HandaPhos (Figure 15c), en présence d'une petite quantité de Pd dans l'eau avec l'ajout d'une molécule amphiphile (TPGS-750-M). Là non plus la réutilisation du catalyseur n'a pas été étudiée.⁴⁴

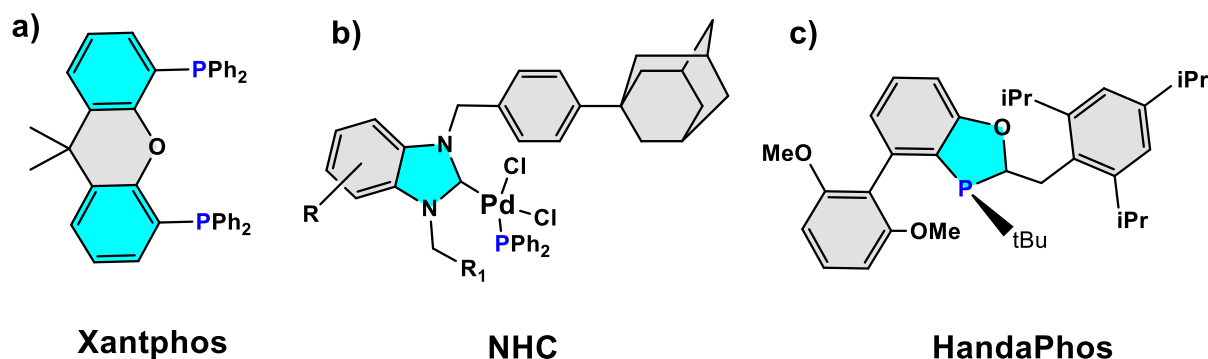


Figure 15 : Ligands au Pd et catalyseur utilisés dans le couplage de Sonogashira

En 2009 de nouveaux ribonucléosides comportant un motif éthynyltriazole ont été synthétisés grâce à une procédure simple et efficace en deux étapes impliquant un couplage de Sonogashira suivi d'une aminolyse (Figure 16a). Les composés synthétisés ont inhibé le virus de l'hépatite C (HCV), et ont aussi démontré une puissante activité antiproliférative de cellules MiaPaCa-2 du cancer du pancréas, à la fois *in vitro* et *in vivo*.⁴⁵ La synthèse d'un candidat médicament a été présentée par Houpis et al. où le couplage de Sonogashira entre un iodure d'aryle avec le 2-propyn-1-ol est une étape importante (Figure 16b).⁴⁶

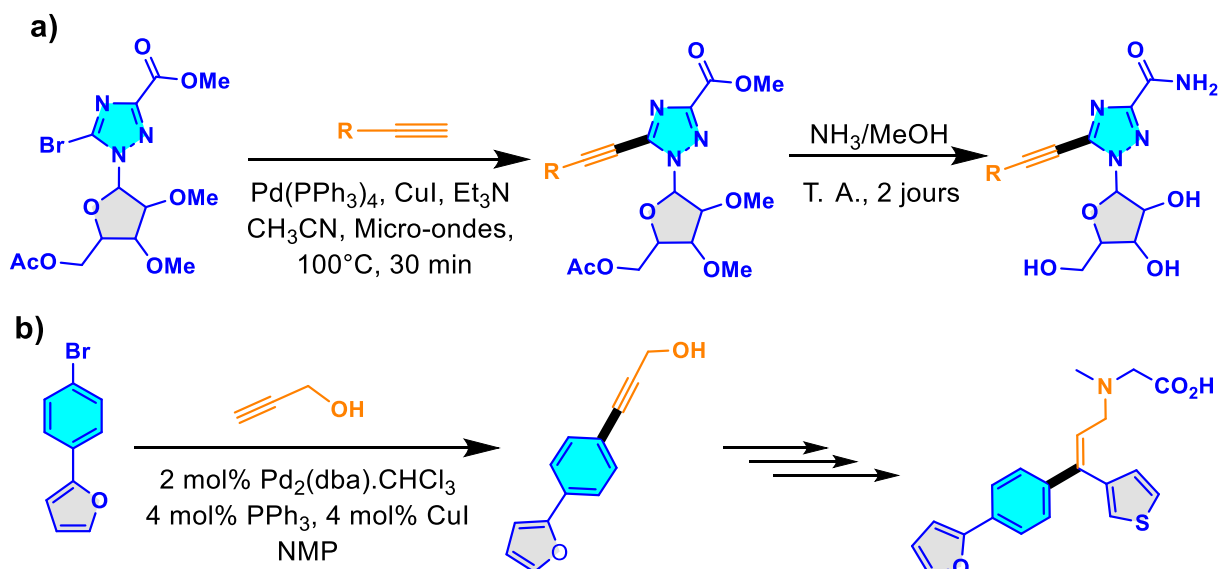


Figure 16 : Applications de la réaction de Sonogashira.

Malgré ces importants résultats démontrant tout le potentiel synthétique de la pallado-catalyse, ces réactions réalisées la plupart du temps en catalyse homogène présentent deux inconvénients majeurs : d'une part les catalyseurs homogènes (solubles) traditionnellement utilisés sont très onéreux, le Pd est un métal précieux très rare qu'il faut impérativement préserver et d'autre part la teneur en Pd des produits finaux utilisés en thérapeutique doit être inférieure à 5 ppm nécessitant des étapes de purification longues et fastidieuses. Un autre aspect concerne la nécessaire minimisation des quantités de Pd utilisées. C'est pourquoi le développement de catalyseurs analogues hétérogènes, réutilisables, au moins aussi efficaces que les catalyseurs solubles en présence d'une quantité aussi faible que possible de Pd, a suscité un fort engouement dans le domaine de la chimie fine. Un critère très important plus que la quantité de Pd utilisée, est celle perdue au cours de la réaction.

1.2 En présence d'un catalyseur hétérogène réutilisable

Pendant ces dernières décennies, une multitude de catalyseurs hétérogènes réutilisables au Pd greffé sur des supports organiques,⁴⁷ inorganiques,⁴⁸ ou magnétiques⁴⁹ ont été décrits dans la littérature. Dans ce mémoire nous avons choisi de nous focaliser uniquement sur la description de supports poreux inorganiques, organiques ou carbonés qui sont en lien direct avec le travail de thèse présenté ici.

1.2.1 Supports poreux contenant des NPs de Pd

La nanocatalyse, ou catalyse en présence et à la surface de NPs métalliques, a suscité beaucoup d'attention ces dernières années dans les domaines de la recherche fondamentale et de la recherche appliquée^{50,51,52,53}. Dans le domaine de la synthèse organique, la nanocatalyse a notamment été appliquée aux réactions d'hydrogénation⁵⁴, de formation de liaisons carbone-carbone⁵⁵, de carbonylation⁵⁶, d'oxydation⁵⁷, etc... Cependant, une difficulté de la nanocatalyse est liée à l'agrégation et à la désactivation des NPs métalliques par un phénomène secondaire connu sous le nom de maturation d'Ostwald. Ce phénomène limite considérablement les applications de la nanocatalyse en particulier lorsqu'il s'agit de réutiliser le catalyseur. Pour pallier cet inconvénient de nombreuses équipes se sont intéressées à la

stabilisation des NPs métalliques pour limiter cette maturation d'Ostwald. Ainsi, l'encapsulation ou le greffage de NPs métalliques sur/dans un support permet dans de nombreux cas de résoudre ces problèmes. Des catalyseurs poreux contenant des NPs métalliques ont ainsi été développés et appliqués aux domaines de la pétrochimie, de la catalyse ou de la dépollution. Plusieurs caractéristiques uniques de ces catalyseurs permettent d'expliquer leur succès : grande surface spécifique, présence de pores, de canaux répartis souvent de manière uniforme, dont la morphologie peut souvent être contrôlée lors de leur préparation. Selon l'UIPAC, les structures nanoporeuses (ayant une largeur de pores de 1 à 100 nm) peuvent être classées en catalyseurs microporeux (largeur de pores inférieure à 2 nm), mésoporeux (diamètre de pores entre 2 et 50 nm) et macroporeux (pores supérieurs à 50 nm)^{58,59} (Figure 17).

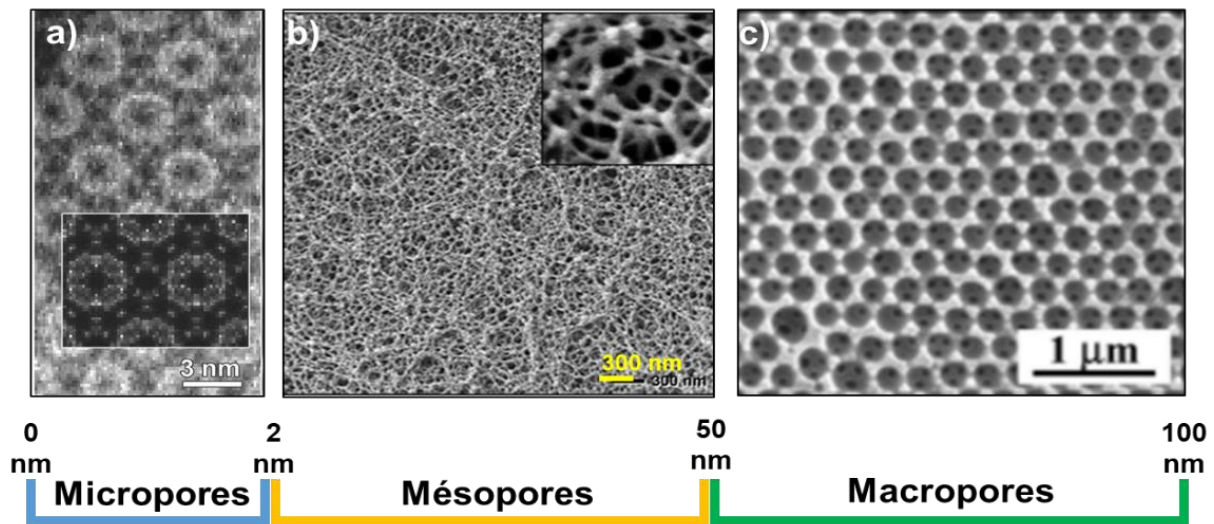


Figure 17 : a) image ADF-STEM de MIL-101 (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier)⁶⁰, b) image SEM de polymère mésoporeux, c) image SEM de ETPTA (ETPTA = Ethoxylated TrimethylolPropane TriAcrylate) macroporeuse⁶¹.

Les matériaux mésoporeux ordonnés (MMO) représentent un grand groupe de catalyseurs, répartis en trois grandes familles. La première famille est composée de MMO inorganiques tels que les silices⁶², les oxydes métalliques⁶³, les métaux⁶⁴, les zéolithes⁶⁵ ou les carbones.⁶⁶ La deuxième famille est constituée de MMO organiques tels que COFs⁶⁷ (Covalent Organic Frameworks) et les polymères organiques poreux (POPs). Enfin la troisième famille de MMO est hybride et comporte des organosilices et des MOFs⁶⁸ (Metal Organic Frameworks). Au cours de cette introduction bibliographique, nous allons présenter divers exemples de MMO :

silices, organosilices, zéolithes, MOFs, POPs et carbones. Une attention particulière sera portée au développement de MMO contenant des NPs de Pd et leurs applications dans les domaines de la catalyse hétérogène.

1.2.1.1 Silices mésoporeuses ordonnées

Les silices mésoporeuses ont fait l'objet d'une grande attention pour diverses applications dans les domaines de la catalyse,⁶⁶ de la nanomédecine⁷⁰ ou de la séparation de produits en raison de leurs morphologies bien particulières (taille des pores et chimie de surface). Les silices mésoporeuses sont généralement obtenues par polymérisation d'un précurseur silicié en présence d'un tensioactif. Les micelles générées permettent la formation d'une charpente de silice organisée. Dans une dernière étape le tensioactif est éliminé par lavage ou par calcination ce qui libère la porosité (Figure 18). En 1992 la silice mésoporeuse ordonnée, dénommée MCM-41^{71,72} (Mobil Composition of Matter), a été préparée. D'autres silices mésoporeuses ont ensuite été préparées en modifiant les voies de synthèse ainsi que la nature des tensioactifs. Les silices mésoporeuses les plus courantes sont appelées SBA⁷³ (Santa Barbara), KIT⁷⁴ (Korean Advanced Institute of Science and Technology), FDU⁷⁵ (Fudan University) et MSU⁷⁶ (Michigan State University).

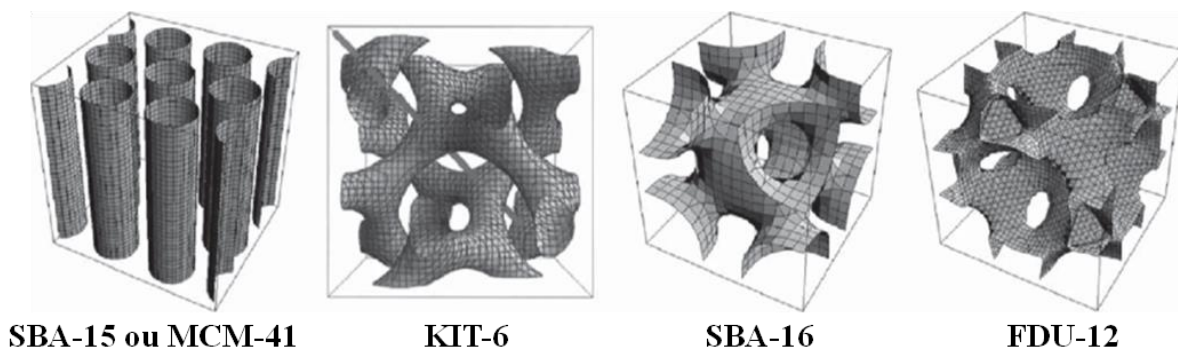
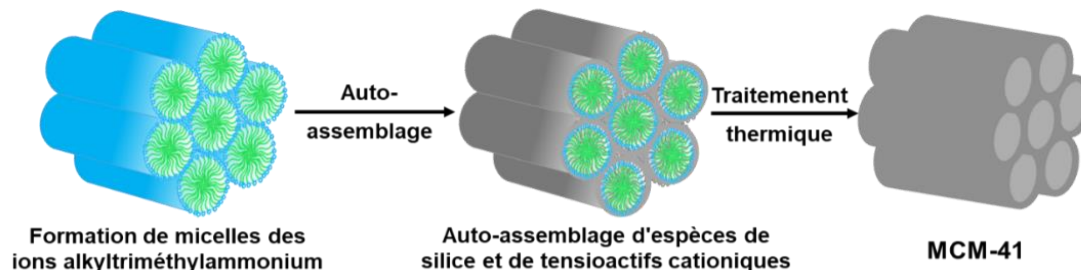


Figure 18: exemples de structures de silice méso-structurées⁷⁷

Dans le domaine de la catalyse hétérogène, les supports mésoporeux SBA-15 et MCM-41 ont été largement explorés. Ainsi, la silice mésoporeuse MCM-41 ayant un diamètre de pore régulier d'environ 5 nm et une surface spécifique $> 700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ a été utilisée avec succès pour immobiliser des catalyseurs homogènes. Sa grande taille de pore permet le passage de grandes molécules telles que les réactifs organiques et les complexes métalliques pour atteindre la

surface des canaux (Figure 19a). Généralement pour que l'activité catalytique des catalyseurs hétérogènes soit élevée, il est nécessaire qu'ils aient une grande surface. La SBA-15 est dotée de propriétés remarquables telles que des parois plus épaisses, des pores plus larges et une architecture à double pore et différente de celle de MCM-41. De plus, la double porosité comprend à la fois des canaux mésoporeux et intra-paroi ultra-microporeux (ou mésoporeux secondaire) (Figure 19b), ce qui confère une plus grande stabilité à la structure de silice par rapport à la structure purement mésoporeuse du MCM-41. Le SBA-15 présente une grande surface spécifique ($600-1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), des tamis moléculaires bidimensionnels à symétrie hexagonale, des parois épaisses (3-6 nm), des canaux cylindriques uniformément répartis (5-10 nm) et une grande stabilité hydrothermale. De plus, l'agent dirigeant la structure (P123) utilisé pour la synthèse du support SBA-15 est peu coûteux, biodégradable et non toxique.

a) Préparation du matériau MCM-41



b) Préparation du matériau SBA-15

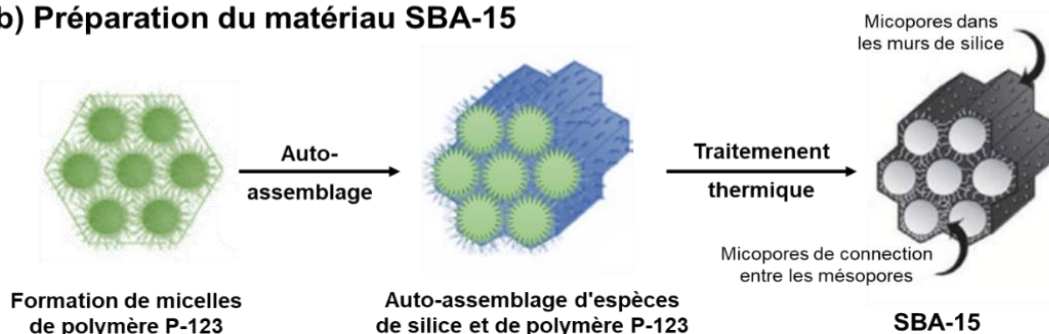
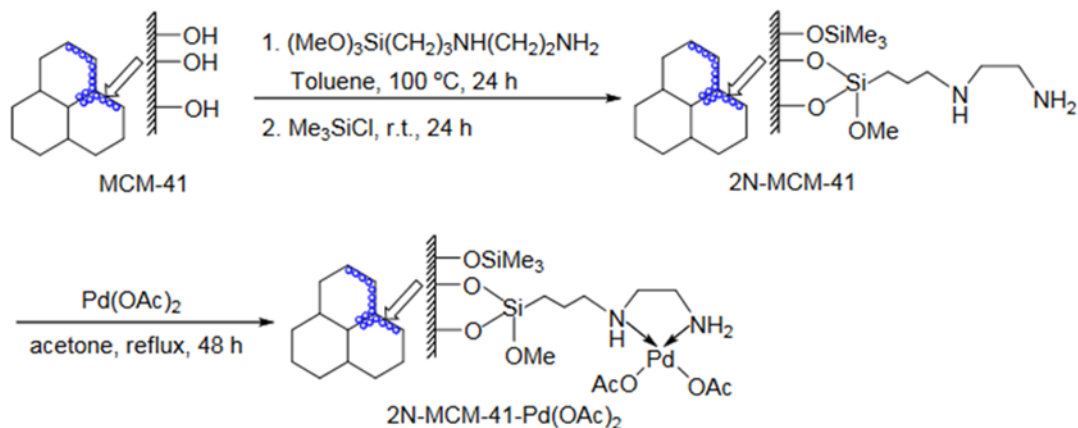


Figure 19: schéma de synthèse des catalyseurs mésoporeux, a) MCM-41 et b) SBA-15

De nombreux catalyseurs ont été obtenus à partir de silices mésoporeuses par suite de leur stabilité chimique et thermique. La préparation de catalyseurs au Pd hétérogènes met en jeu plusieurs étapes : d'abord le greffage d'une chaîne carbonée linéaire sur le support en silice,

suivi par le greffage d'un ligand puis d'un sel de Pd⁷⁸(Figure 20a). Dans certains cas une dernière étape consiste à réduire le Pd(II)⁷⁹ en Pd(0)⁸⁰(Figure 20b).

a) Catalyseur : Pd²⁺ supporté sur MCM-41



b) Catalyseur : Pd⁰ supporté sur MCM-41

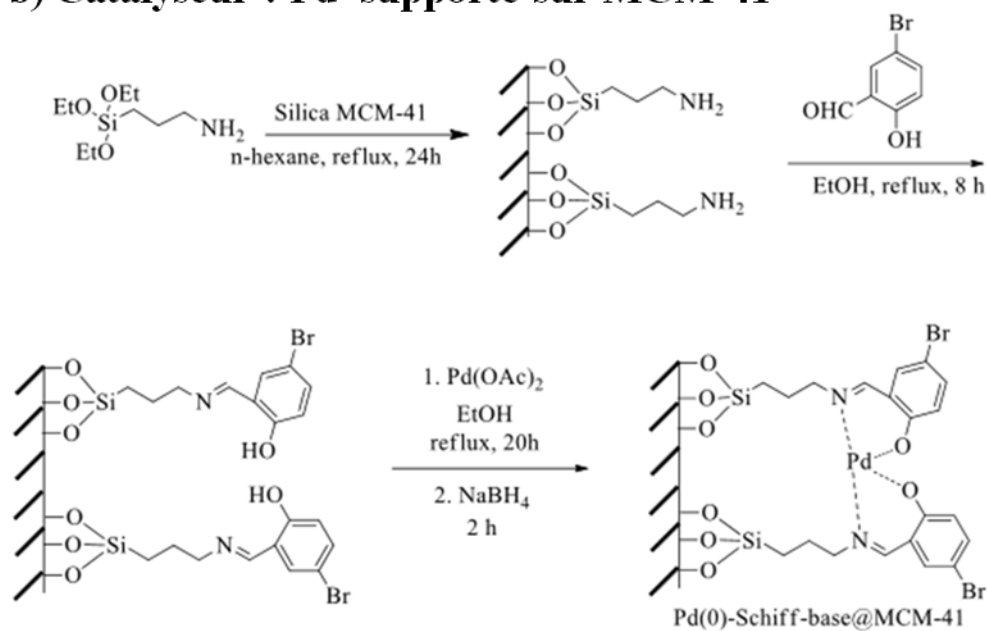


Figure 20 : Schéma de préparation de catalyseurs : a) Pd²⁺, b) Pd⁰ supporté sur MCM-41.

La préparation de catalyseurs hétérogènes au Pd supporté sur des silices SBA-15 débute généralement par un chauffage de la silice pour créer des défauts. Dans un second temps on

effectue une imprégnation à l'aide d'un sel de Pd(II) qui est enfin réduit en Pd(0) dans une dernière étape pour obtenir des NPs de Pd⁰ (Figure 21)

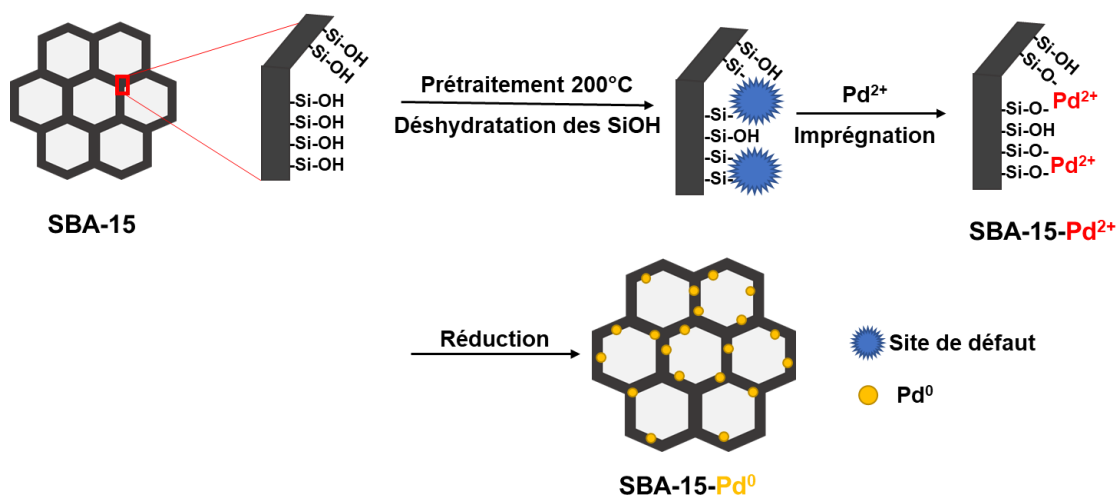


Figure 21 : schéma de synthèse du Pd⁰ supporté sur SBA-15.

Pour le couplage de Suzuki-Miyaura de nombreux travaux ont été rapportés, par exemple Jin et al.⁸² ont établi que le Pd fixé sur un carbène N-hétérocyclique greffé sur support de silice, préparé par réaction de Pd(OAc)₂ sur du chlorure d'imidazolium supporté. Des résultats bons à excellents avec des iodo-, bromo-arènes dans un mélange H₂O/DMF (1:1) en présence de 1 méquiv. de Pd. Dans un travail réalisé par Das et al. des silices mésoporeuses hexagonales condensées imprégnées de Pd ont été synthétisées (procédé sol-gel) en utilisant différentes amines (éthylènediamine et pyridine) comme agents de structuration.⁸³ Le catalyseur a été testé dans le couplage de Suzuki-Miyaura dans H₂O/DMF (1:1) avec des iodo- et bromo-arènes, en présence d'une quantité importante de Pd (40 méquiv.). Plus récemment Nikoorazm et al. ont préparé un complexe de Pd-3,4-dihydroxybenzaldéhyde supporté sur le MCM-41 par la méthode de greffage.⁸⁴ Ce catalyseur hétérogène Pd-BS-MCM-41 a été testé dans le couplage de Suzuki-Miyaura dans le PEG à 60°C, entre des iodo- ou bromo-arènes et des dérivés d'acide boronique. Des rendements bons à excellents ont été obtenus, mais en présence d'une quantité importante de Pd supporté (21 méquiv.). Pour le couplage de Mizoroki-Heck une grande variété de complexes de Pd supporté sur la silice, tels que les complexes pinces de Pd(II)⁸⁵, les complexes de Pd(II) bases de Schiff⁸⁶, les complexes oxygénés de Pd(II)⁸⁷, des complexes de Pd-thiol⁸⁸, ont été décrits dans la littérature. Par

exemple un travail publié par Oliveira et al. présente un couplage entre l'iodobenzène et un alcène dans un mélange toluène/ DMF⁸⁶ : les catalyseurs préparés ont montré une activité bonne à excellente en présence de 1 méquiv. de Pd, cependant les pertes en Pd sont relativement importantes. Un autre travail réalisé par Nuri et al. présente l'élaboration multi-étapes d'un matériau comportant un complexe de CNH-Pd(II) supporté sur silice mésoporeuse contenant des NPs de Fe₃O₄⁸⁹. Le catalyseur a montré une bonne activité pour le couplage des iodo- et bromo- arènes et des alcènes, en présence de 2.5 méquiv. de Pd dans la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) comme solvant à 120°C, et il n'a pas montré une bonne activité catalytique dans des solvants verts tels que l'eau et l'éthanol. Un autre travail publié récemment décrit des silices mésoporeuses hexagonales (HMS X) dopées en amine contenant du Pd. Leurs activités catalytiques dans des réactions de couplages de Suzuki-Miyaura et de Heck ont été étudiées en utilisant des iodo- ou des bromo-arènes dans le DMF à 120°C. L'étude montre cependant que les pertes en Pd sont importantes : en effet après la troisième utilisation on a une perte de 34% de la masse de Pd introduite au départ. Pour le couplage de Sonogashira, divers catalyseurs hétérogènes à base de silice ont été décrits, par exemple Lin et al. ont rapporté une synthèse multiétapes d'un catalyseur MCM-41 contenant des NPs de Pd. Ce catalyseur a été testé pour le couplage de Sonogashira des iodo- et bromo-arènes et d'hétéro-arènes avec des alcynes terminaux en présence de CuI et de triphénylphosphine comme co-catalyseur dans la NMP comme solvant⁹⁰. Les produits de couplage ont été obtenus avec des rendements élevés en utilisant de faibles quantités de Pd (0,1 à 1 méquiv.). Plus récemment Mohajer et al. ont publié la synthèse d'un catalyseur hétérogène à base de SBA-15 fonctionnalisée par le (3-aminopropyl)triéthoxysilane, qui a été traité avec du furfural pour donner du « SBA-propyl-imine-furan »⁹¹. Dans l'étape suivante, le chlorure de Pd a été introduit ce qui provoque la formation de NPs de Pd immobilisées. Le catalyseur a été utilisé pour le couplage de Sonogashira, des rendements bons à excellents ont été obtenus avec des iodo- et bromo-arènes en présence de 5.6 méquiv. de Pd dans le DMF, cependant seuls des rendements faibles ont été obtenus dans des solvants verts comme l'eau et l'éthanol.

Malgré les avantages des silices mésoporeuses ordonnées utilisées comme supports dans le domaine de la pallado-catalyse, elles présentent souvent des inconvénients sérieux tels que la nécessité de mettre en œuvre une synthèse multi étapes, d'utiliser des précurseurs souvent toxiques, ainsi que des agents structurants dans des solvants « problématiques ». De plus au

cours des utilisations successives des pertes en Pd sont souvent observées, compromettant ainsi une réutilisation efficace des catalyseurs et nécessitant des étapes de purifications fastidieuses pour éliminer le Pd résiduel.

1.2.1.2 Organosilices mésoporeuses ordonnées

Les organosilices mésoporeuses ordonnées (OMO) représentent d'importants matériaux hybrides organiques-inorganiques caractérisés par une structure de pores bien définie et des propriétés ajustables grâce à la présence de chaînes organiques. Les OMO comportant des « ponts » au sein du matériau sont souvent appelés organosilices mésoporeuses périodiques (OMP).

Contrairement aux silices mésoporeuses fonctionnalisées par des chaînes organiques qui sont obtenues par des méthodes de greffage ou de co-condensation, dans le cas des OMP les chaînes organiques sont liées à la silice par covalence aux deux extrémités et réparties de manière homogène dans le matériau (Figure 22). En modifiant la nature des chaînes organiques, les caractéristiques des OMP peuvent être contrôlées et les adaptées à des utilisations spécifiques. Les OMP possèdent ainsi des stabilités hydrothermale et mécanique améliorées⁹².

Une synthèse d'OMP a été décrite dès 1999 et impliquait une hydrolyse et une condensation contrôlée d'alcoxy-silanes pontés tels que le 1,2-bis(triméthoxysilyl)éthane en présence de tensioactifs.^{93,94,95}

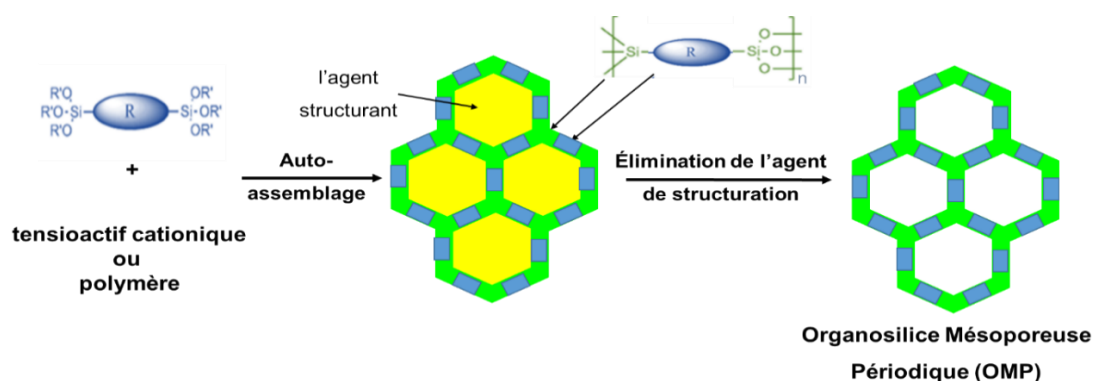


Figure 22 : schéma de synthèse des organosilices mésoporeuses périodiques.

Les précurseurs d'organosilanes pontés, $(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3$ jouent un rôle très important dans la catalyse hétérogène car ils permettent de préparer des catalyseurs au Pd. Ainsi des OMP portant des liquides ioniques (Figure 23a),⁹⁶ des bipyridiniums (Figure 23b),⁹⁷ ou des carbènes N-hétérocycliques ont été décrits (Figure 23c),⁹³ ce qui a permis de greffer des sels de Pd(II) sur le matériau (Figure 23b et c).

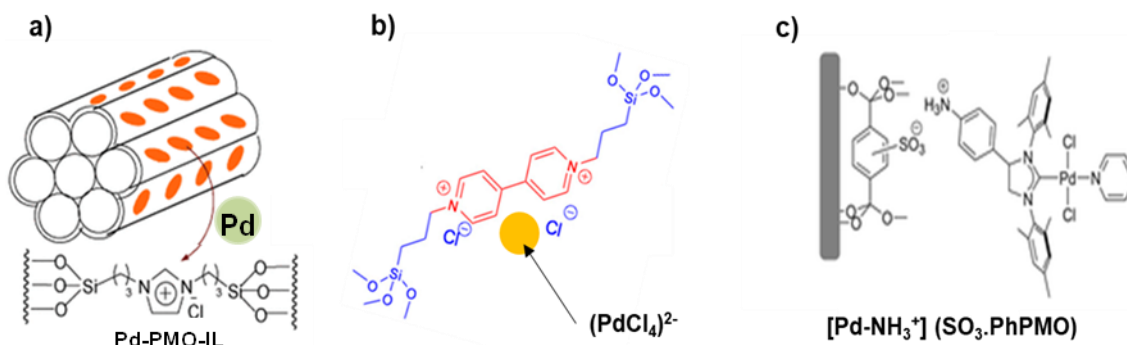


Figure 23 : représentation schématique de Pd supporté sur organosilices mésoporeuses périodiques.

Les réactions de couplage carbone-carbone ont été bien étudiées en utilisant des catalyseurs obtenus à partir d'OMP, par exemple Karimi et al. ont publié la préparation d'une nouvelle organosilice mésoporeuse périodique (Pd@PMO-IL) dans laquelle le liquide ionique « imidazolium » est uniformément distribué dans le cadre mésoporeux de la silice et sert de support de Pd⁹⁸. Grâce à la fonction liquide ionique introduite, ce catalyseur permet d'effectuer le couplage de Suzuki-Miyaura dans l'eau entre des iodo- bromo- ou chloro-arènes et des dérivés d'acide phénylboronique, en présence de 2 méquiv. de Pd supporté. Un autre travail publié par Sarkar et al. présente l'élaboration d'une silice mésoporeuse 2D hexagonale portant des groupes phényles qui a été synthétisée par utilisation de tensioactifs mixtes cationiques/non-ioniques⁹⁹. Le groupe phényle de ce matériau mésoporeux est ensuite fonctionnalisé par nitration puis réduction en groupe amine, suivie d'une condensation pour former une base de Schiff et d'une « hétérogénéisation » d'un complexe de Pd(II). Ce catalyseur a donné des résultats bons à excellents dans la réaction de Suzuki-Miyaura entre des iodo- et bromo-arènes des dérivés d'acide phénylboronique, en présence de 0.4 méquiv. de Pd supporté dans le DMF. Le catalyseur a été utilisé 3 fois sans perte de rendement. Plus récemment Ahadiet et al. ont développé un nouveau catalyseur composé d'organosilice mésoporeuse périodique fonctionnalisée avec du Pd supporté par un liquide ionique

« bipyridinium »¹⁰⁰. Les espèces de Pd sont stabilisées à l'intérieur des mésocanaux. Ce catalyseur a montré une bonne efficacité pour les réactions de couplage de Suzuki-Miyaura dans l'eau en présence de 2 méquiv. de Pd supporté. Cependant les pertes en Pd sont importantes, elles diminuent l'activité catalytique du catalyseur et les produits obtenus sont contaminés par du Pd. Dans le cas du couplage de Mizoroki-Heck, l'utilisation d'une nouvelle organosilice mésoporeuse périodique contenant du Pd a fait l'objet de nombreuses publications. Par exemple Elhamifar et al. ont décrit la synthèse d'une organosilice mésoporeuse périodique contenant une matrice liquide ionique (Pd@PMO-IL-I)¹⁰¹; ce catalyseur a été utilisé dans la réaction de Mizoroki-Heck entre divers halogénures d'aryle et des acrylates en présence de 0.5 méquiv. de Pd dans la NMP à 140 °C. Il a montré une excellente activité catalytique conduisant à des rendements allant de bons à excellents et a pu être réutilisé. Moradi et al. ont rapporté plus récemment une synthèse longue et multi-étapes d'un catalyseur à base d'OMP¹⁰² : fonctionnalisation en surface du SBA-Propyl-NH₂ avec le 2-chloroquinoléine-3-carbaldéhyde pour former le SBA-Pr-NCQ, puis introduction du Pd. Le catalyseur a été testé dans la réaction de couplage de Mizoroki-Heck en milieu eau/éthanol en présence de 2.5 méquiv. de Pd et le catalyseur a été réutilisé 3 fois en ne montrant que de petites pertes en Pd. Ce catalyseur est donc intéressant mais la méthode de synthèse reste très complexe. Pour la réaction de Sonogashira plusieurs études ont été rapportées visant à améliorer l'activité catalytique de catalyseurs à base d'organo-silices, mais il s'est avéré que ces catalyseurs présentent plusieurs inconvénients. Par exemple Hankari et al. ont publié un travail sur une synthèse multi-étapes de nouveaux catalyseurs possédant des sous-structures thiol-amide difonctionnelles, qui ont été préparés par des approches de co-condensation. Les groupes thiol confinés dans la matrice se sont avérés efficaces pour fixer le Pd, Les catalyseurs sont ensuite testés dans un mélange DMF/eau en présence de 10 méquiv. de Pd, mais la réutilisation du catalyseur a été décevante par suite des pertes importantes en Pd. Shaker et al. ont présenté la préparation multi-étapes d'un support d'organo-silice à base de liquide ionique puis son utilisation pour fixer le Pd. Ce catalyseur a été testé dans la réaction de Sonogashira entre des iodo-, bromo- et chloro-arènes dans le DMF en présence de 0.1 méquiv. de Pd supporté. Malheureusement ce catalyseur n'a pas été testé dans des solvants « verts » comme l'eau ou l'éthanol.

Les organo-silices sont des catalyseurs présentant plusieurs inconvénients majeurs. Le support est préparé en plusieurs étapes dans des solvants non verts, Du point de vue de l'efficacité catalytique, les réactions de couplage carbone-carbone doivent se dérouler dans des solvants non verts tel que le DMF, le NMP, et souvent les catalyseurs sont mal réutilisables, à cause d'importantes pertes en Pd.

1.2.1.3 Les zéolithes micro-mésostrutturées

Les zéolithes sont des composés inorganiques appartenant à la famille des aluminosilicates hydratés. Ces matériaux cristallins poreux peuvent se trouver à l'état naturel ou être synthétisés. Elles peuvent être classées en plusieurs catégories en fonction de leur composition et de la géométrie de leurs pores. La structure est définie par des tétraèdres et de silicates « SiO_4^{4-} » et d'aluminates « AlO_4^{5-} » (Figure 24). La présence des tétraèdres d'aluminates induit une charge négative dans la structure de la zéolithe. Afin d'avoir un matériau neutre, des cations M^{n+} sont présents pour stabiliser la structure. Parmi les cations métalliques on peut citer les cations alcalins (Na^+ ou K^+), alcalinoterreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), issus d'un métal de transition (Ag^+ , Cu^{n+} , Ni^{2+}), ou bien encore les cations ammonium ou des protons.

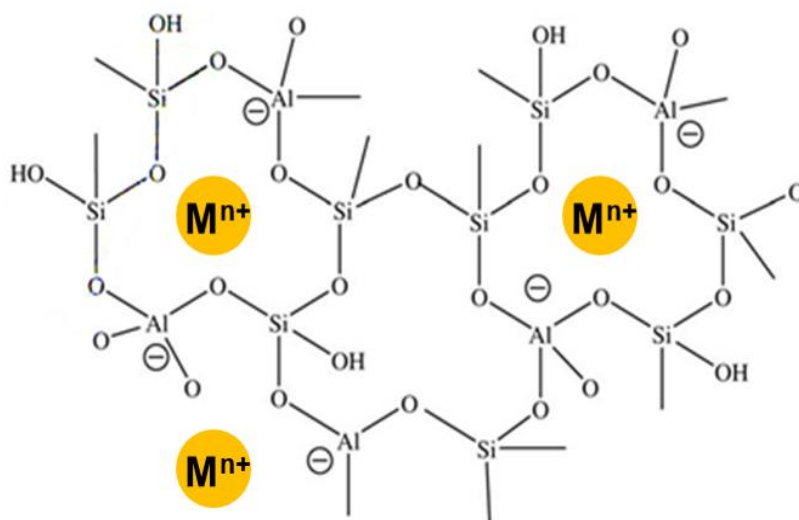


Figure 24 : représentation systématique d'une zéolithe.

La principale méthode de préparation des zéolithes est basée sur une synthèse hydrothermale¹⁰³ à partir d'une source de silicate (silicate de sodium, tétraéthoxysilane, ...),

d'une source d'aluminate (aluminate de sodium, hydroxyde d'aluminium, ...), d'eau, et d'un agent structurant (tétrapropylammonium, ...). L'ordre d'introduction des réactifs dans l'autoclave pour former un gel, joue un rôle très important dans la synthèse de la zéolithe. Après la formation du gel l'autoclave est alors chauffé entre 100 °C et 150 °C. La zéolithe est ensuite récupérée par filtration et enfin l'agent structurant est éliminé par calcination.

Jusqu'à aujourd'hui la « commission structure » de l'IZA (International Zeolite Association) a répertorié et approuvé plus de 200 structures de zéolithes synthétiques,¹⁰⁴ classées par géométries cristallines, indépendamment de leur composition chimique, et désignées par trois lettres capitales. Les zéolithes les plus utilisées comme support pour la catalyse hétérogène sont les FAUjasites¹⁰⁵, les ZSM-5¹⁰⁶ les BEtA¹⁰⁷ et la MORdénite¹⁰⁸ (Figure 25).

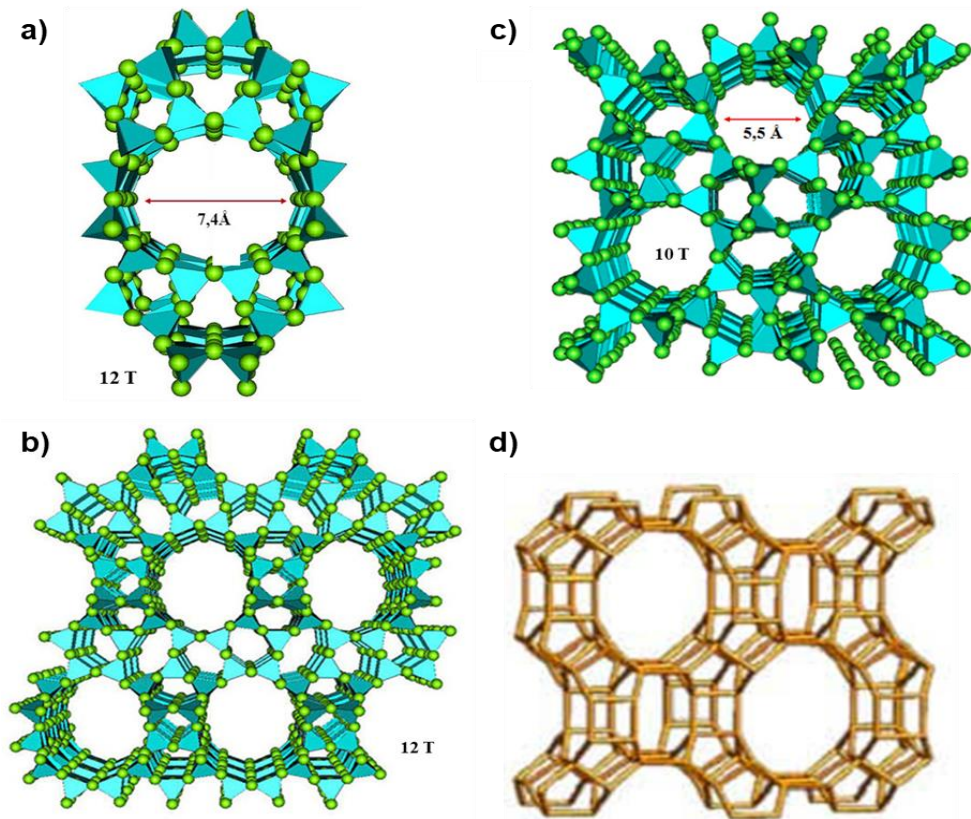


Figure 25 : représentations schématiques des zéolithes de type a) FAU, b) ZSM-5, c) BEA et d) MOR

L'existence de micropores et de mésopores dans les zéolithes permet d'obtenir des catalyseurs hétérogènes en substituant le cation métallique par un sel de Pd(II) (Figure 26a¹⁰⁹, 26b¹¹⁰).

Les pores des zéolithes peuvent également être utilisés pour y piéger des NPs de Pd à l'intérieur de la zéolithe (Figure 26c).¹¹¹

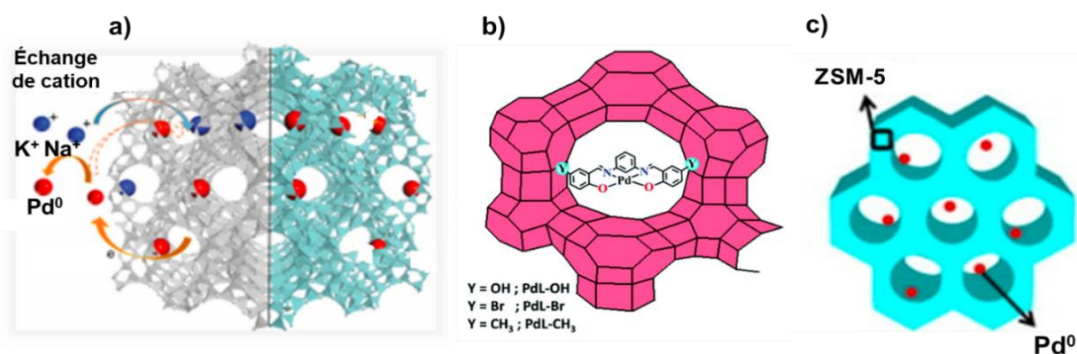


Figure 26 : Représentation de : a) catalyseur de Pd²⁺ supporté sur zéolithe Y, b) complexes de Pd encapsulés dans la zéolithe-Y, et c) NPs de Pd supportées sur ZSM-5.

Les catalyseurs au Pd supportés sur zéolithes ont été utilisés dans de nombreuses réactions de couplage croisé. Par exemple Artok et al. ont publié un travail sur l'élaboration d'une zéolithe Y-Pd(0),¹¹² pour des applications de couplage de Suzuki-Miyaura entre des bromoarènes et des dérivés d'acide phénylboronique, dans un mélange DMF/eau en présence d'une quantité importante de Pd supporté (25 méquiv.). Il est important de noter que la réaction n'a pas pu être réalisée dans des solvants verts tel que l'eau, l'éthanol ou l'isopropanol. Le catalyseur n'a pas pu être réutilisé de façon satisfaisante, vraisemblablement par suite des pertes en Pd considérables pendant la réaction. Récemment Manjare et al. ont synthétisé un catalyseur hétérogène à base de zéolithe : la PdNP@Zéolithe de type Y qui a été synthétisée en appliquant une méthode de réduction simple utilisant un extrait aqueux de coquilles d'*Anacardium Occidentale* comme agent réducteur de Pd (II) en Pd(0) et stabilisateur des NPs de Pd obtenues¹¹³. Ce catalyseur a été ensuite testé dans la réaction de Suzuki-Miyaura entre des iodo-aryles et dérivés d'acide phénylboronique, en présence d'une quantité importante de Pd supporté (20 méquiv.). Cette réaction s'effectue dans l'eau à reflux, mais nécessite la présence d'un équiv. d'un agent de transfert de phase le bromure de tetrabutylammonium (TBAB). Dans le cas de la réaction de couplage de Mizoroki-Heck plusieurs stratégies d'utilisation des zéolithes sont utilisées.^{114,115,116} Par exemple Ren et al. ont publié un travail sur l'encapsulation du palladium à l'intérieur d'une zéolithe pour obtenir un catalyseur très stable (Pd@S1)¹¹⁷. Ce catalyseur a été testé dans la réaction de Mizoroki-Heck entre des iodo-

arènes et des alcènes à 120°C en présence de 2,5 à 5 méquiv. de Pd dans la NMP. Le catalyseur a été réutilisé plus de 10 fois avec une perte d'activité négligeable. Pour la réaction de Sonogashira différents catalyseurs supportés sur zéolithes ont été décrits dans la littérature, par exemple Jia et al. ont rapporté la synthèse d'un catalyseur au Pd supporté sur ZSM-5. La zéolithe a été préparée sous pression hydraulique suivie d'une calcination d'une imprégnation par Pd(NO₃)₂ et d'une réduction par NaBH₄ pour obtenir Pd/ZSM-5¹¹⁸. Ce catalyseur a été testé dans la réaction de Sonogashira sur des bromoarènes sans utilisation de cuivre comme co-catalyseur dans le DMF. Des rendements bons à excellents ont été obtenus en présence de 16 méquiv. de Pd supporté. La réutilisation du catalyseur a été étudiée, le catalyseur montre une diminution de son activité qui peut être dûe aux pertes en Pd. Wang et al. ont rapporté récemment un exemple d'élaboration de catalyseurs hautement efficaces à base de zéolithe en positionnant des espèces de Pd(II) sur la surface d'une zéolithe possédant une charpente anionique, qui fixe les ions Pd(II). Les catalyseurs ont été testés dans la réaction de Sonogashira dans un mélange éthanol/eau en présence de Triton X-100 comme agent de transfert de phase en présence de 0.15 méquiv. de Pd supporté. En raison de la modification de l'interaction métal-support, les espèces de Pd ont migré de l'intérieur vers la surface de la zéolithe, ce qui raccourcit le chemin de diffusion des réactifs et pourrait expliquer la forte activité du catalyseur. La possibilité de réutilisation de ce catalyseur n'a pas été étudiée.

La perte progressive de Pd qui se produit pendant les réactions de couplage désactive d'une part les catalyseurs après quelques réutilisations, et d'autre part la plupart des couplages ont été réalisés dans des solvants « problématiques » tels que DMF, NMP, à de hautes températures. Un autre point faible de ces catalyseurs réside dans leur méthode d'élaboration, qui s'effectue dans des conditions spécifiques de hautes pression et température, et nécessite l'utilisation d'agents structurants « non verts ».

1.2.1.4 Squelettes métallo-organiques mésoporeux ordonnés

Les squelettes métallo-organiques, plus couramment appelés les « Metal Organic Frameworks » (MOFs) sont des solides poreux hybrides organiques-inorganiques contenant deux éléments de base : des ions métalliques ou des clusters métalliques (partie inorganique) et des ligands organiques mono-, bi-, tri- ou tétra-dentate permettant de former des liaisons entre les ions métalliques. Des structures en une, deux ou trois dimensions sont ainsi

obtenues. La synthèse des MOFs se fait généralement à partir d'un mélange du composé métallique (ou de clusters métalliques) avec le ligand organique avec ou sans solvant. Dans un premier temps, des unités « Ligand-Métal » sont générées ce qui est suivi de la croissance des polymères poreux. Diverses familles de MOFs peuvent ainsi être obtenues, et des premiers MOFs microporeux ont ainsi été préparés dans les années 1990.¹¹⁹ Quelques années plus tard des MOFs mésoporeux ont été obtenus. Ceux-ci comportent un cadre constitué de groupes p-terphényldicarboxylates et des clusters Zn-O-C coordonnés aux deux extrémités des ligands dicarboxylates (Figure 27). Les catalyseurs obtenus présentent un diamètre de pore allant jusqu'à 2,9 nm, ce qui permet de les classer comme des catalyseurs mésoporeux ordonnés cristallins.¹²⁰

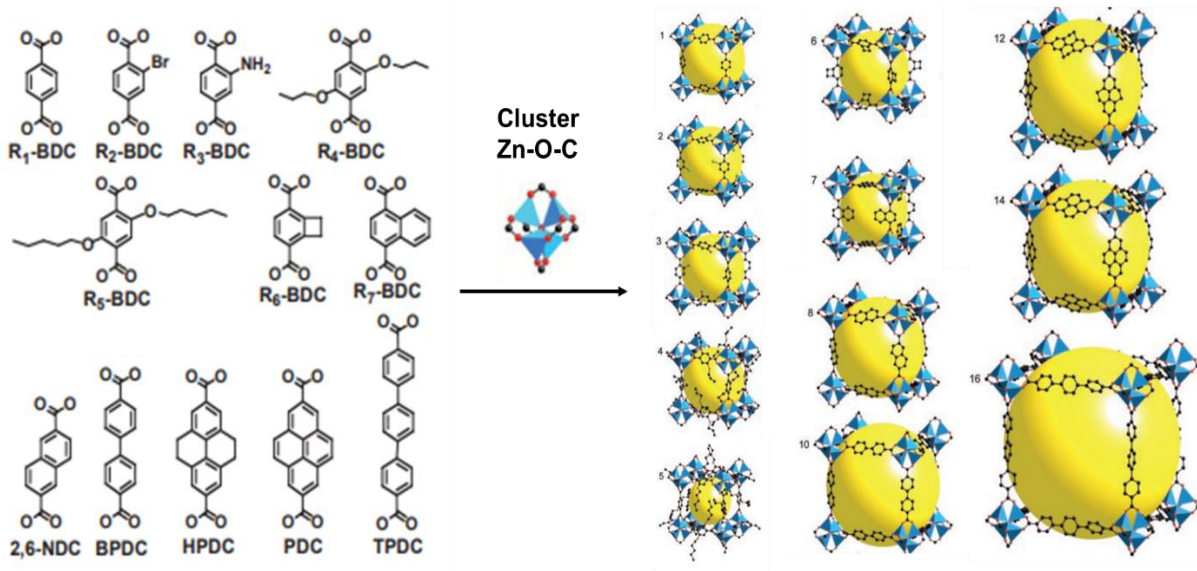


Figure 27 : schéma de synthèse de MOFs.

Les MOF sont devenus des matériaux fonctionnels très prometteurs dans le stockage de l'énergie,¹²¹ la séparation,¹²² la détection et l'administration de médicaments,¹²³ ainsi que la catalyse hétérogène¹²⁴ grâce à leur surface spécifique élevée, leur porosité et la diversité de ligands pouvant être utilisés pour former leur cadre. Aujourd'hui plus de 20 000 structures MOFs ont été préparées et caractérisées.¹²⁵ Parmi eux, les MOFs portant des groupes amino sont les plus étudiés car ils présentent une forte affinité pour les molécules de gaz acides et peuvent être des précurseurs de catalyseurs.¹²⁶ Ainsi divers MOFs contenant des NPs, d'or,¹²⁷ de platine,¹²⁸ de ruthénium,¹²⁹ de rhodium,¹³⁰ de palladium¹³¹ ...etc ont été décrits dans la littérature. Ces NPs sont emprisonnées dans les pores des MOFs évitant ainsi leur

agglomération, ce qui rend le catalyseur hétérogène plus efficace et souvent réutilisable. La partie suivante décrit plusieurs MOFs couramment utilisés pour supporter le Pd.

1.2.1.4.1 Le MOF-5

Le premier MOF synthétisé en 1999 par Yaghi et al.¹³² le MOF-5 a une squelette de type zéolithe dans lequel des groupes inorganiques $[Zn_4O]^{6+}$ sont joints à un réseau octaédrique de groupes téréphtalates pour former un système cubique robuste et très poreux (Figure 28a). Cette première structure a marqué le début d'un nouveau domaine de recherche qui s'est développé à grande vitesse à partir des années 2000 et jusqu'à aujourd'hui.

1.2.1.4.2 Le MIL-53 (MIL = Catalyseurs de l'Institut Lavoisier)

Il été synthétisé pour la première fois et nommé par le groupe de Férey en 2002,¹³³ son ossature contient des pores unidimensionnels en forme de diamant (Figure 28b).

1.2.1.4.3 Le MIL-101

Deux ans après la synthèse du MIL-53, l'équipe de Férey a élaboré le matériau MIL-101,^{134,135} dont le réseau robuste est composé d'amas octaédriques de trimères de chrome (III) interconnectés par des molécules d'acide téréphtalique, ce qui a donné une structure de type zéolithe. (Figure 28c)

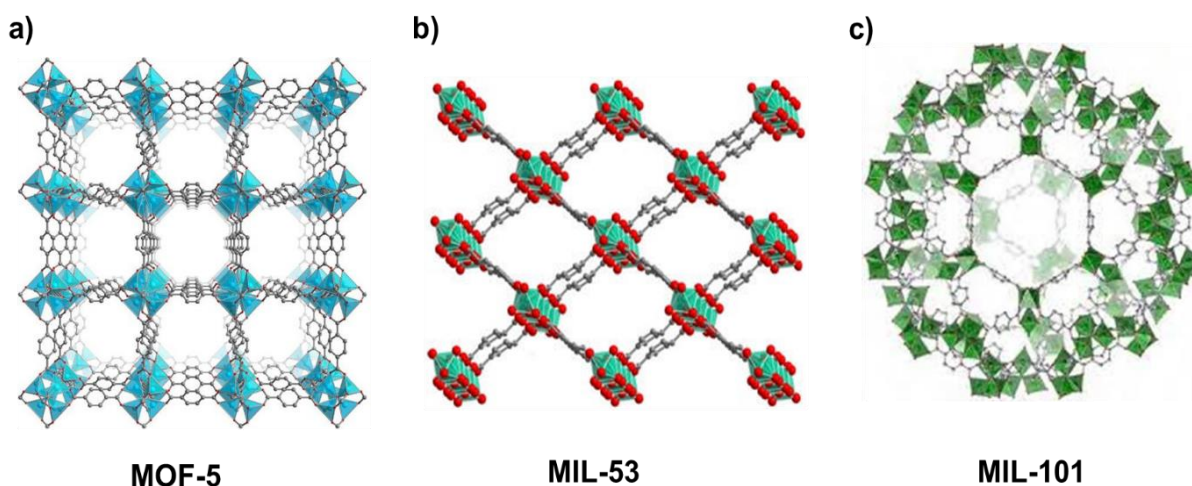


Figure 28 : représentation schématique de, a) MOF-5, b) MIL-53 et b) MIL-101.

Plusieurs études sur la synthèse de catalyseurs comportant des NPs de Pd supportées sur MOFs, et leurs applications pour les réactions de Suzuki-Miyaura,¹³⁶ Mizoroki-Heck¹³⁷ et Sonogashira ont été menées.¹³⁸ Le support MIL101(Cr) a été utilisé en raison de son excellente stabilité chimique, de sa grande surface spécifique, de ses pores et de ses cavités mésoporeuses. Yuan et al. ont développé un catalyseur Pd@MIL101(Cr) pour les réactions de Suzuki-Miyaura en présence de MeONa dans l'eau. Les auteurs de cette étude ont montré que la réaction de Suzuki-Miyaura peut être réalisée en présence de chlorure d'aryles et de 9 méquiv. de Pd supporté. La possibilité de récupérer et de réutiliser ce catalyseur n'a cependant pas été étudiée.¹³⁹ Une autre étude menée par Gascon et al. a mentionné la synthèse de Pd@MIL-101-NH₂(Cr) et l'étude de son activité dans la réaction de Suzuki-Miyaura avec des bromures d'aryle en présence de 30 méquiv. de Pd supporté à température ambiante. Cette étude a aussi montré la dégradation du catalyseur lorsque la réaction de couplage s'effectue en présence de carbonate de potassium dans l'eau ou dans des alcools.¹⁴⁰ Une étude faite par Chen et al. décrit une réaction de Mizoroki-Heck entre des alcènes et des chlorures d'aryles dans le DMF à 120°C en utilisant du TBAB, et 4,6 méquiv. de Pd supporté sur un MOF-5¹⁴¹. Là non plus la réutilisation du catalyseur n'a pas été étudiée. Pour le couplage de Sonogashira, des catalyseurs Pd@MOF-5¹⁴² et PdNPs@MIL-101¹⁴³ ont été testés en l'absence de sel de cuivre (I). Le catalyseur hétérogène PdNPs@MIL-101 a été efficace pour le couplage de bromures d'hétéroaryles en présence de 35 méquiv. de Pd dans le DMA. Un catalyseur Pd@MOF-5 a également été testé en présence de 30 méquiv. de Pd pour le couplage de Sonogashira d'iodures d'aryles dans le MeOH sous atmosphère inerte. Les catalyseurs PdNPs@MIL-101 et Pd@MOF-5 ont été réutilisés mais une baisse de rendement est observée au cours des réutilisations successives. Il faut noter que les MOFs trouvent également des applications dans les hydrogénations sélectives de nitroarènes,¹⁴⁴ d'alcènes,¹⁴⁵ et d'alcynes.¹⁴⁶ ainsi que dans les réactions de déshalogénéation¹⁴⁷ et d'oxydation d'alcools.¹⁴⁸

Malgré tous les résultats prometteurs obtenus pour les MOFs utilisés dans diverses applications, leurs synthèses restent souvent longue, et nécessite parfois des conditions drastiques de pression, sous atmosphère inerte en présence de solvants toxiques tels que le DMF ou le DMA. Les MOFs présentent souvent une faible stabilité dans certaines conditions réactionnelles utilisées en catalyse (milieux aqueux basiques) ce qui compromet souvent la possibilité de les réutiliser.

1.2.1.5 Les polymères organiques poreux

Les polymères organiques poreux (POPs) constituent une famille de catalyseurs poreux multi-dimensionnels, fortement réticulés et rigides, qui comportent des motifs organiques liés entre eux par des liaisons covalentes. Parmi les différentes variétés de POPs on trouve en particulier les charpentes moléculaires covalentes appelées plus couramment les COFs (Covalent Organic Frameworks) qui sont des solides cristallins bi- ou tridimensionnels. Les POPs et les COFs constituent des catalyseurs poreux prometteurs pour immobiliser des NPs métalliques. La taille et le volume des pores de ces catalyseurs peuvent aussi aisément être modulés ce qui en fait des supports prometteurs pour la catalyse hétérogène. Les POPs peuvent stabiliser des NPs métalliques par coordination, confinement et/ou interactions électrostatiques. Il a été démontré que la présence de groupes fonctionnels dans le squelette des POPs permet d'optimiser leur performance catalytique.¹⁴⁹

Les réactions d'homocouplage de Yamamoto,¹⁵⁰ de couplage de Sonogashira,¹⁵¹ de Suzuki-Miyaura,¹⁵² de Friedel-Crafts,¹⁵³ ainsi que la métathèse d'oléfines,¹⁵⁴ ont couramment été utilisées pour préparer des POPs. La partie suivante décrit quelques catalyseurs hétérogènes Pd@POPs et leurs applications.

1.2.1.5.1 Catalyseurs de Pd(II) supporté sur COFs

En 2011 Wang et al. ont décrit un POP cristallin¹⁵⁵ (COF-LZU1) obtenu par polycondensation du 1,3,5-triformylbenzène et de 1,4-diaminobenzène dans le 1,4-dioxane, suivie d'une étape de greffage de Pd(OAc)₂ (Figure 29a). Le catalyseur Pd@COF-LZU1 obtenu a été testé dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura dans le *p*-xylène à 150°C en présence de 5 méquiv. de Pd. Le catalyseur a été réutilisé 3 fois sans perte d'efficacité. En 2012, Li et al. ont décrit des polymères hyperréticulés modifiés (KAPs(Ph-PPh₃)),¹⁵⁶ préparés par condensation du benzène de triphénylphosphine (PPh₃) et de diméthoxyméthane en présence de FeCl₃ comme catalyseur (Figure 29b). Le catalyseur Pd(II)@KAPs(Ph-PPh₃) a présenté une bonne activité pour la réaction de Suzuki-Miyaura de chlorures d'aryles en présence de 6 méquiv. de Pd dans un mélange éthanol/eau. Le catalyseur présente une bonne stabilité et a pu être réutilisé 4 fois sans baisse d'efficacité. Il faut cependant noter que la synthèse de ces

catalyseurs est longue et surtout nécessite l'utilisation de substrats cancérigènes (benzène) et de solvants problématiques.

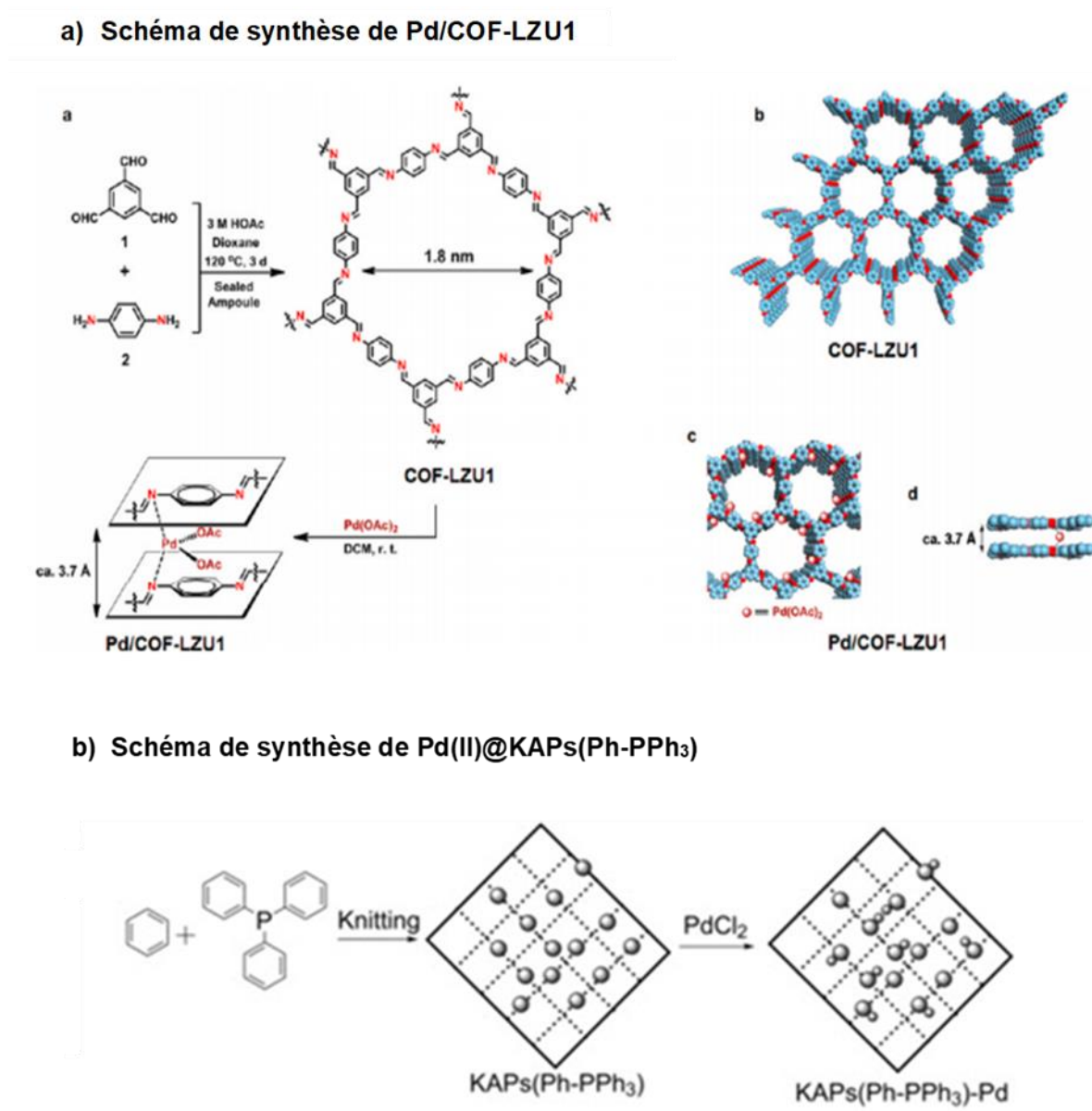


Figure 29 : Schéma de synthèse de a) Pd/COF-LZU1¹⁵⁵ et b) Pd(II)@KAPs(Ph-PPh₃)¹⁵⁶.

1.2.1.5.2 Catalyseur au Pd(0) supporté sur COFs

En 2014 Pachfule et al. ont préparé un catalyseur contenant des NPs de Pd supportées sur un COF poreux TpPa-1.¹⁵⁷ Les NPs de Pd ont été préparées par imprégnation d'un sel du Pd suivie d'une étape de réduction (Figure 30). La taille des NPs de Pd supportées sur le TpPa-1

était de 7 ± 3 nm, soit une taille nettement supérieure à la taille des pores du support COF vierge (1,83 nm), ce qui indique que les NPs de Pd ne peuvent pas se trouver à l'intérieur des pores. Ce catalyseur a été testé dans les réactions de Sonogashira et de Mizoroki-Heck dans le méthanol, entre des iodoarènes et respectivement des alcynes ou des alcènes aromatiques, sous atmosphère inerte à 105°C en présence de 9,6 méquiv. de Pd supporté. Il faut noter que ce catalyseur a aussi été testé pour des réactions de C-H activation intramoléculaire en présence de 30 méquiv. de Pd. Quelle que soit la réaction étudiée, une perte d'activité du catalyseur a été observée au cours des réutilisations successives.

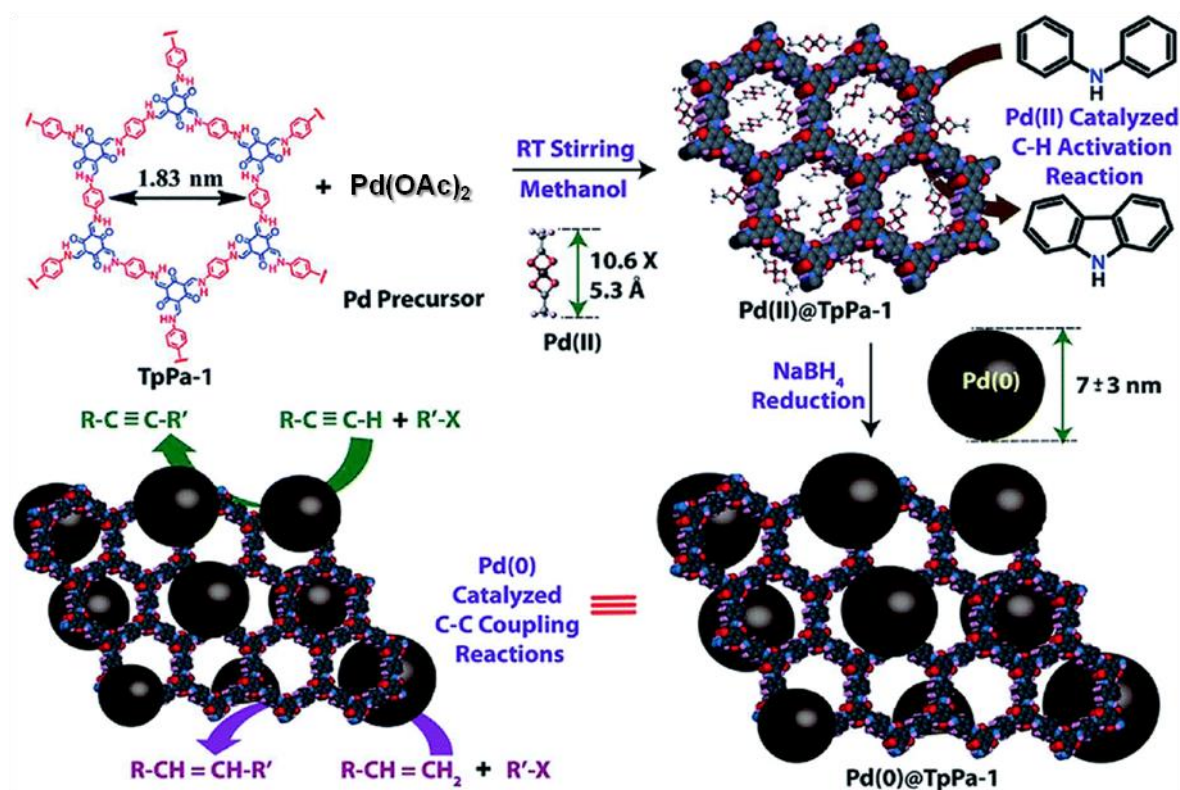


Figure 30 : Schéma de synthèse de Pd(0)@TpPa-1.

En 2015 Jiang et al. ont testé la performance catalytique de NPs de Pd supportées sur POP (contenant P et P=O) dans les réactions de Suzuki-Miyaura (Figure 31). Le rendement de la réaction dépend de la taille de l'acide arèneboronique : 80,4% pour l'acide p-toluène boronique, 55,2% pour l'acide 4-éthylbenzèneboronique et 18,9% pour l'acide 4-propylbenzèneboronique ; ce qui semble confirmer la présence de NPs de Pd confinées dans les pores du POP. Ces catalyseurs présentent l'inconvénient d'être préparés par une synthèse assez onéreuse.¹⁵⁸

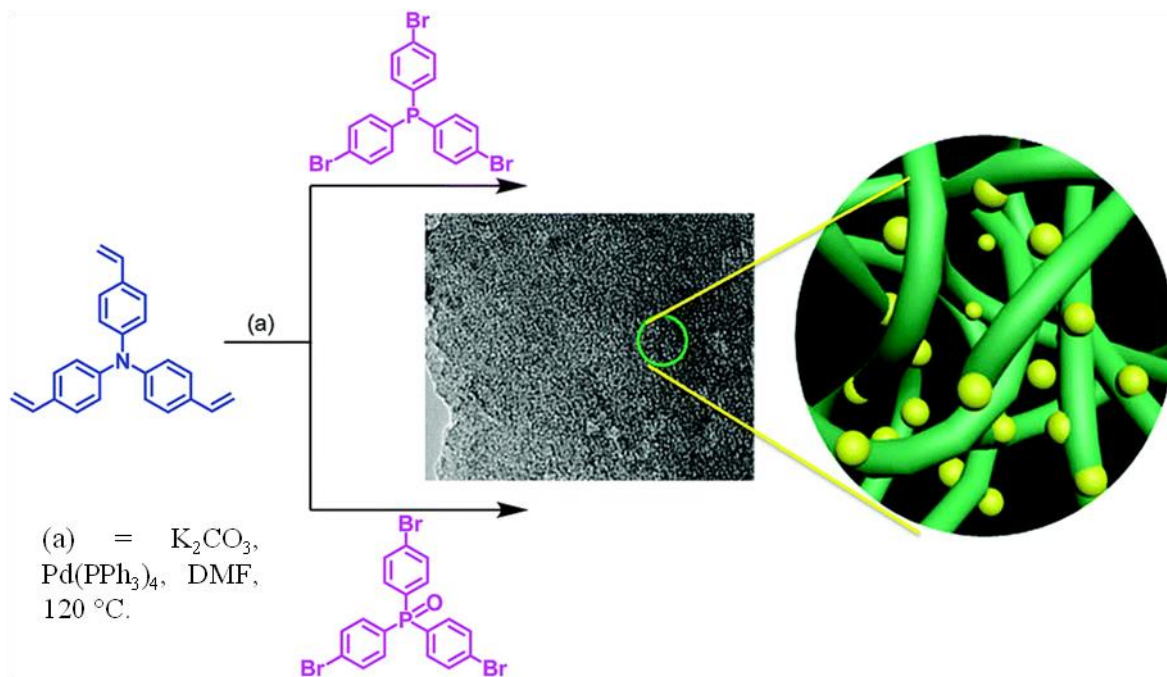
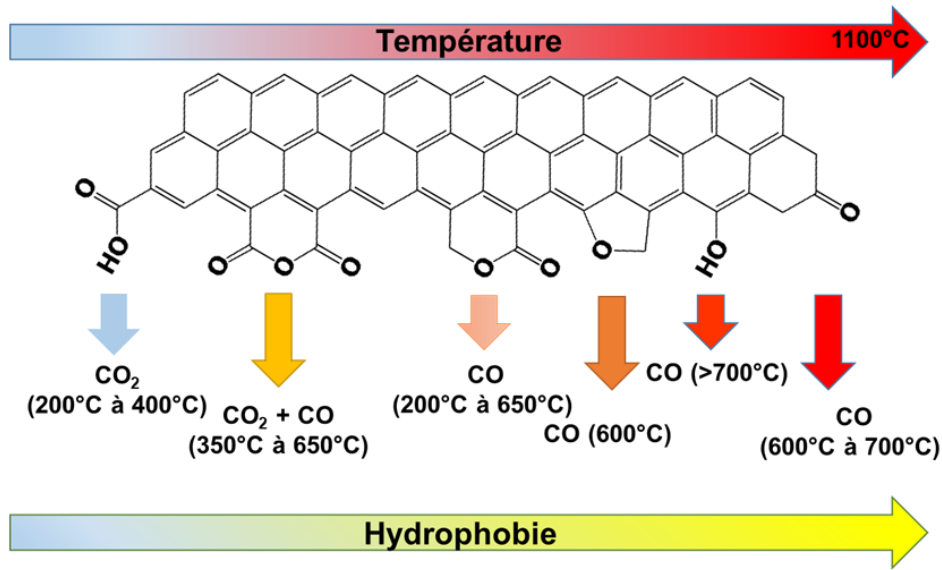


Figure 31 : Synthèse de polymères poreux $Pd@N=P$ et $Pd@N=P=O$

Les POPs et les COFs sont des supports intéressants permettant dans de nombreux cas de contrôler la taille des NPs. Mais, outre le coût de leur synthèse, une baisse d'efficacité des catalyseurs est souvent observée au cours des réutilisations ainsi que des pertes en Pd, qui peuvent de plus nécessiter des étapes de purification du produit obtenu.¹³³

1.2.1.6 Carbones mésoporeux

De l'Antiquité jusqu'à nos jours, les charbons sont couramment utilisés comme adsorbants pour la purification de l'eau et de l'air par exemple. Les catalyseurs en carbone présentent des avantages uniques tels qu'une grande stabilité chimique dans des conditions acides et basiques, ainsi qu'une grande stabilité thermique si l'atmosphère est inerte. De plus il est possible de contrôler les propriétés hydrophobes/hydrophiles des carbones l'absence ou de la présence de groupes oxygénés à la surface¹⁶⁰ (Figure 32).



Disparition des fonctionnalités de surface et gaz se dégageant lors de cette disparition

Figure 32 : Influence de la température sur la chimie de surface des carbones.

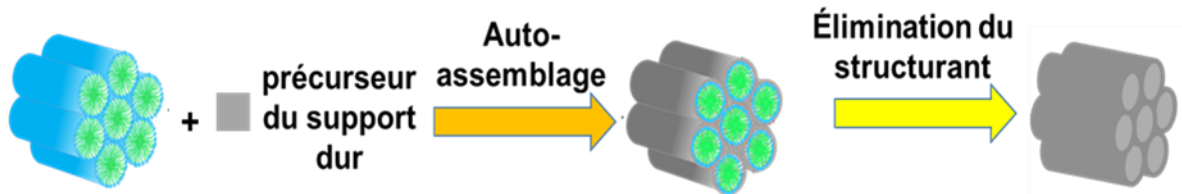
1.2.1.6.1 Préparation du carbone mésoporeux ordonné par un agent structurant dur

En 1999, le premier carbone mésoporeux ordonné (CMO) a été synthétisé en utilisant du saccharose comme précurseur de carbone et de la silice MCM-48 comme agent de structuration dur.¹⁶¹ La matrice de silice MCM-48 est imprégnée avec une solution de saccharose afin de remplir les pores de la silice mésoporeuse. Par l'étape de carbonisation le saccharose est transformé en carbone qui prend la forme des pores de la silice. Enfin le matériau carboné mésoporeux est récupéré après dissolution de la matrice de silice par HF aqueux (Figure 32). En 2002, l'équipe des Matériaux carbonés et hybrides de notre laboratoire a proposé une autre voie de synthèse, qui repose sur le processus de dépôt chimique en phase vapeur utilisant un précurseur de carbone gazeux. La voie de préparation et les propriétés du matériau carboné obtenu ont été comparées avec le carbone poreux préparé par imprégnation de la silice.¹⁶²

La voie de synthèse par imprégnation a été utilisée pour élaborer des supports carbonés mésostructurés, sur les quels des NPs de Pd ont été fixées. Les catalyseurs hétérogènes ainsi

obtenus ont montré de très bons résultats dans des réactions de Suzuki-Miyaura,¹⁶³ Mizoroki-Heck¹⁶⁴ et Sonogashira.¹⁶⁵ Cependant la préparation de ces carbones est un processus multi-étapes longues et fastidieux qui nécessite de plus l'utilisation de HF toujours problématique (Figure 33).

1- Préparation du support dur



2- Préparation carbone mésoporeux ordonné

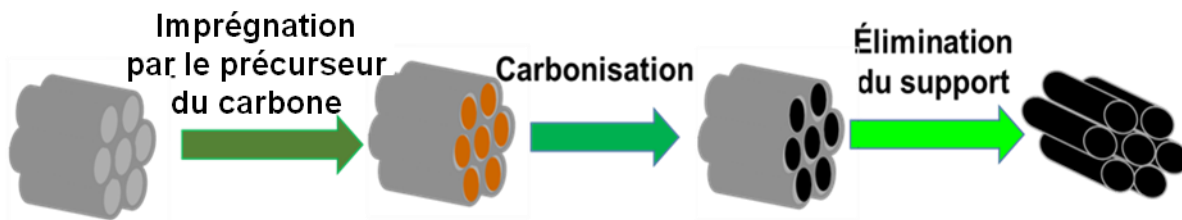


Figure 33 : Préparation du carbone mésoporeux par l'utilisation d'un support dur.

1.2.1.6.2 Préparation du carbone mésoporeux ordonné par un agent structurant doux

Un autre procédé plus respectueux de l'environnement a été mis au point en 2006 afin d'éviter l'étape de préparation de la matrice de silice et surtout sa dissolution en fin de synthèse. Cette nouvelle stratégie repose sur l'utilisation d'un agent tensioactif (copolymère tribloc Pluronic F127) dont l'auto-assemblage en présence de la résine précurseure du carbone conduit à une mésophase composite résine / tensioactif. Par calcination, la résine est carbonisée tandis que le tensioactif est pyrolysé en espèces gazeuses, ce qui permet de libérer la mésoporosité du carbone (Figure 34).¹⁶⁶

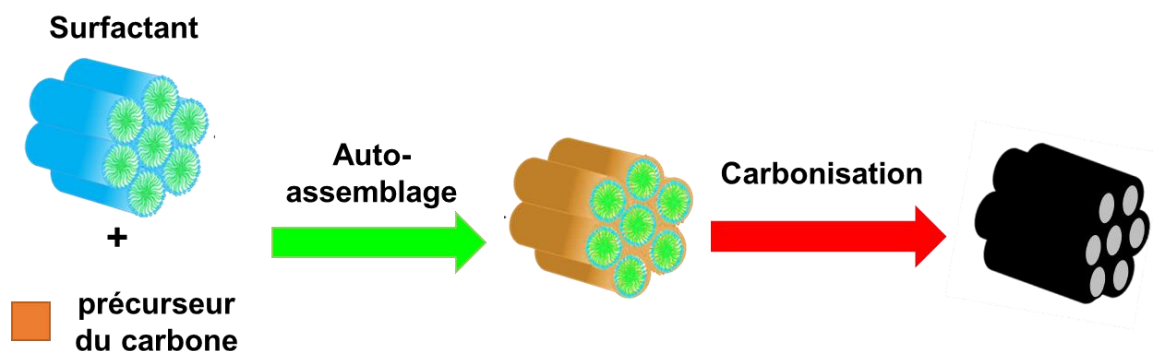


Figure 34 : préparation du carbone mésoporeux par l'utilisation d'un agent structurant doux.

En 2012 l'équipe de J. Parmentier au laboratoire, a élaboré des catalyseurs carbonés micro/mésoporeux ordonnés par une synthèse verte en une seule étape, en utilisant le tanin de mimosa. Le tanin est un précurseur de carbone biosourcé bon marché et non toxique, largement disponible à grande échelle qui est formé de composés polyphénoliques, qui a la capacité de s'auto-condenser en milieu acide ; il ne nécessite donc aucun électrophile de type formaldéhyde pour sa polymérisation. Les calcinations de la mésophase conduisent à des catalyseurs carbonés ayant un réseau hexagonal qui comportent à la fois des mésopores et des micropores.¹⁶⁷

Un travail publié en 2015 par notre équipe décrit des carbones mésoporeux contenant des NPs de Pd (Pd@MC) avec différents teneurs en Pd (0,2, 0,8 et 1,5 % en masse), qui ont été élaborés en une seule étape en utilisant du tanin de mimosa, le Pluronic F127, et H_2PdCl_4 . Ces catalyseurs ont été utilisés dans la réaction de Suzuki-Miyaura dans un solvant vert (le propane-1,2-diol) en utilisant des quantités extrêmement faibles de Pd supporté (30 $\mu\text{equiv.}$)¹⁶⁸ Une version magnétique de ce catalyseur a été développée en 2017, en ajoutant du nitrate de fer au mélange de départ, ce qui a permis d'obtenir un matériau comportant des NPs d'un alliage de Pd-Fe. Ce catalyseur a été utilisé avec succès pour les réactions de Suzuki-Miyaura en présence de quantités extrêmement faibles de Pd supporté (150 $\mu\text{equiv.}$) dans le propane-1,2-diol. Après réaction, le catalyseur est récupéré quantitativement par simple application d'un champ magnétique externe et des biaryles sont obtenus sans aucune étape de purification supplémentaire avec des teneurs en Pd < 1,5 μequiv (c'est-à-dire <1 ppm pour une masse de 160 ou plus).¹⁶⁹

1.2.1.7 Catalyseurs hétérogènes bimétalliques

Les NPs bimétalliques sont formées par la combinaison de deux métaux différents. Elles ont attiré une grande attention par rapport aux NPs monométalliques, aussi bien du point de vue technologique que scientifique, car elles présentent souvent de meilleures propriétés.¹⁷⁰ Les NPs bimétalliques peuvent être synthétisées sous différentes formes, tailles et structures. Elles peuvent être supportées sur des supports organiques ou inorganiques.¹⁷¹ Grâce à leurs propriétés améliorées, ces matériaux ont été utilisés pour l'administration de médicaments,¹⁷² la purification de l'eau¹⁷³ et la catalyse,¹⁷⁴ etc. Des matériaux biosourcés composés d'alliages métalliques (NiCo,¹⁷⁵ PdNi,¹⁷⁶ PdRh,¹⁷⁷ PdAu,¹⁷⁸ PdCo¹⁷⁹) supportés sur des carbones mésoporeux, ont été obtenus en une seule étape « one-pot » rapide et facile, par l'axe thématique Carbone et Matériaux Hybrides du laboratoire (équipe du C. Ghimbeu). D'un point de vue pratique, les avantages de cette préparation des carbones mésoporeux résident dans l'utilisation de précurseurs de carbone respectueux de l'environnement, abondants et très bon marché, aussi que dans la préparation simultanée du carbone structuré et d'alliages métalliques sans utiliser d'agents de réduction chimique externes. Le confinement de ces NPs métalliques dans des carbones mésoporeux de surface spécifique élevée et de taille de pores contrôlée, permet d'obtenir des NPs métalliques petites et bien dispersées dans tout le matériau, et d'éviter la coalescence des particules par maturation Ostwald. Cette technique d'élaboration permet la préparation de matériaux ayant de nombreuses applications.

Dans le but de diminuer la quantité de Pd dont le prix a dépassé le prix de l'or,¹⁸⁰ il est de plus en plus associé à d'autres métaux de transition moins onéreux. De plus ces alliages peuvent avoir des propriétés différentes de celles de Pd. Par exemple, plusieurs travaux ont récemment rapporté que les catalyseurs bimétalliques sont apparus comme une classe prometteuse de catalyseurs hétérogènes,¹⁸¹ bien qu'encore peu étudiée dans le domaine de la chimie fine. Par exemple Nasrollahzadeh et al. ont décrit la synthèse d'un catalyseur réutilisable à base de carbone comportant Pd-Fe₃O₄ pour les réactions de Suzuki-Miyaura dans le DMF.¹⁸² Plus tard, Kutubi et al. ont présenté des solutions solides de Pd-Ru greffées sur poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) et leur utilisation pour les réactions de Suzuki-Miyaura dans un mélange DMA/H₂O (1:1).¹⁸³ Le groupe de Zhang a décrit une préparation délicate de

nanocristaux Pd-Rh de compositions et de morphologies modifiables par une approche hydrothermale pour les réactions de Suzuki-Miyaura.¹⁸⁴

Les nano-alliages de PdCo supportés sur carbone ont déjà attiré l'attention en tant que catalyseur efficace pour l'oxydation électrochimique de l'acide formique,¹⁸⁵ en tant qu'électrode pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible,¹⁸⁶ et dans la production d'hydrogène à partir de complexe ammoniac-borane.¹⁸⁷ Ces résultats nous ont amenés à étudier des alliages comme catalyseurs pour la formation de liaisons C-C ainsi que pour des réductions sélectives en particulier des nitroarènes. Par ailleurs les NPs d'alliages de Pd possédant des propriétés magnétiques permettent d'obtenir un catalyseur magnétique même si le support ne l'est pas. Or les propriétés magnétiques sont très intéressantes pour un catalyseur hétérogène solide que l'on veut réutiliser car elles permettent sa récupération même dans un milieu contenant d'autres solides, par simple application d'un champ magnétique externe.

1.2.1.8 NPs de Pd supportées sur support magnétique

De nombreux travaux ont été consacrés à l'obtention de catalyseurs magnétiques, qui est également réalisée par l'utilisation d'un support magnétique. Nous allons donc citer plusieurs techniques utilisées pour cela.

1.2.1.8.1 La fixation directe des NPs de Pd sur la surface d'un oxyde métallique magnétique

L'une des méthodes les plus simples est l'immobilisation directe des NPs de Pd sur des NPs de Fe₃O₄ non fonctionnalisées. Ainsi Laska et al.¹⁸⁸ ont préparé une série de catalyseurs comportant soit Pd(0) soit Pd(II), qu'ils ont utilisés dans des réactions de Suzuki-Miyaura, de Mizoroki-Heck et d'hydrogénation, mais en présence de quantités importantes de Pd (50 méquiv.), les catalyseurs sont facilement récupérés après utilisation mais leur efficacité baisse assez nettement dès la première réutilisation.

1.2.1.8.2 NPs magnétiques enveloppés par une coque inorganique

Une autre méthode pour l'obtention d'un support magnétique est l'encapsulation d'une particule magnétique dans une coque inorganique. Ainsi Ay et al.¹⁸⁹ ont préparé un catalyseur ayant un noyau de magnétite entouré d'une enveloppe d'hydroxyde double de magnésium et d'aluminium sur laquelle le complexe $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ a été fixé (Figure 35). La taille globale de la particule est de 10-40 nm. La réaction de Suzuki-Miyaura a été réalisée avec le bromobenzène dans un mélange MeOH/H₂O à 55°C et celle de Mizoroki-Heck sur deux iodoarènes. Le catalyseur a pu être facilement récupéré grâce à ses propriétés magnétiques mais les essais de réutilisation montrent une nette perte d'activité.

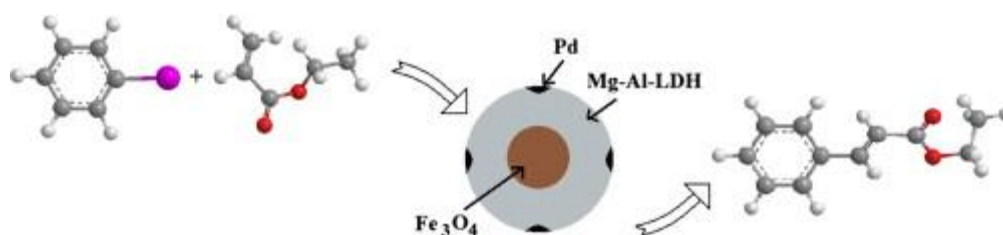


Figure 35 : Structure de Pd-LDH@Fe₃O₄ et réaction de Mizoroki-Heck.

1.2.1.8.3 NPs magnétiques enveloppés supportant un ligand organique

Firuzabasi et al.¹⁹⁰ ont synthétisé un catalyseur pour les réactions de Mizoroki-Heck et Sonogashira : des nanoparticules de magnétite sont recouvertes d'une couche de silice sur laquelle des chaînes chloropropyles sont fixées puis une amine portant 2 bases de Schiff est alors fixée sur cette chaîne et ce ligand permet la fixation de Pd(II) par complexation (Figure 36).

Le catalyseur obtenu a été utilisé pour les réactions de Mizoroki-Heck et de Sonogashira. Ces deux réactions ont été effectuées dans des conditions expérimentales voisines : mélange H₂O/DMF à 90°C, en présence de 0.5 méquiv. de Pd supporté. Des rendements bons à excellents ont été obtenus dans les deux cas. Le catalyseur a été facilement récupéré par application d'un champ magnétique et il a été réutilisé 4 fois dans la réaction de Mizoroki-Heck sans baisse significative de rendement. Les pertes en Pd s'avèrent être très faibles. Après séparation magnétique du catalyseur et lavage à l'éthanol, le catalyseur a été utilisé directement dans le cycle suivant et a pu être recyclé au moins cinq fois avec une perte

négligeable de son activité catalytique. Une quantité négligeable de perte en Pd (0,3 ppm) a été observé.

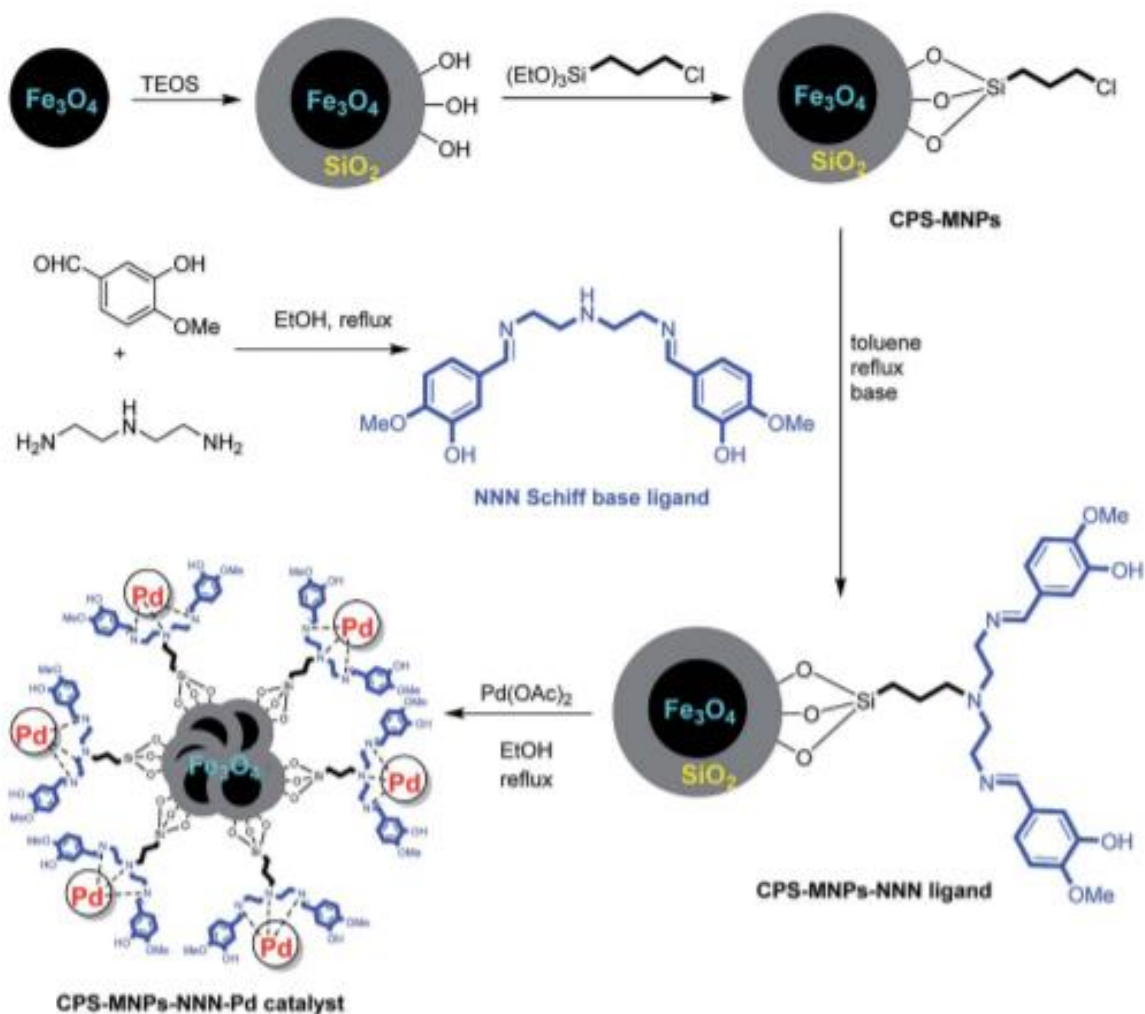
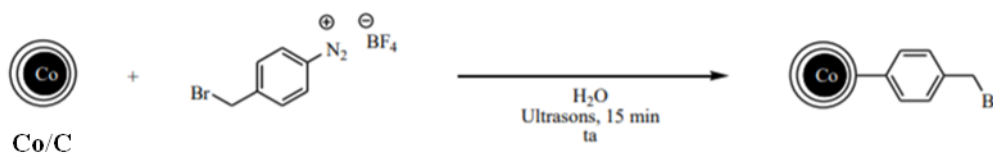


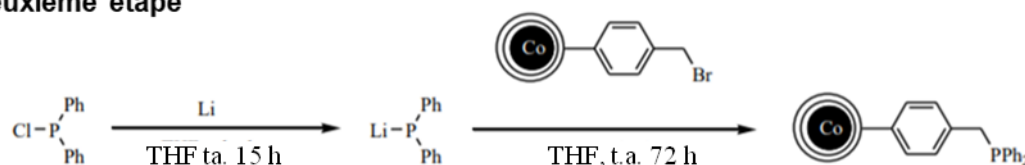
Figure 36 : Synthèse du catalyseur CPS-MNPs-NNN-Pd¹⁹⁰

Dans la même thématique notre équipe a publié la préparation d'un catalyseur hétérogène au Pd supporté sur des NPs de cobalt enrobées d'une coque de carbone¹⁹¹. Ces NPs ont été préparés par une flamme réductrice et sont commerciales (Turbobeats). Le catalyseur de Pd@Co/C a ensuite été préparé en trois étapes simples (Figure 37). Le catalyseur Pd@Co/C a été testé dans les couplages de Suzuki-Miyaura dans l'eau ou un mélange eau/ethanol, en présence de 10 méquiv. de Pd supporté. La perte de Pd durant la réaction est très faible (0.12% de la quantité introduite, ce qui correspond à 12 μ equiv.) et le catalyseur, récupéré après une simple séparation magnétique, a pu être réutilisé 5 fois sans baisse de rendement.

Première étape



Deuxième étape



Troisième étape

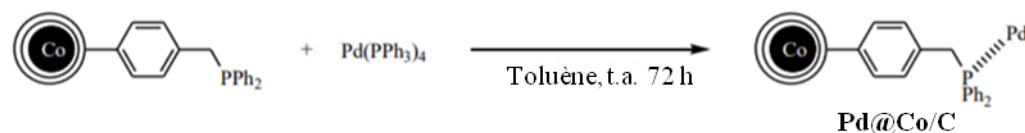


Figure 37 : Préparation de Pd@Co/C

1.2.1.9 NPs de Pd supportées sur support naturel1.2.1.9.1 Pd supporté sur Bactéries ou résines naturelles

L'élaboration de catalyseurs hétérogènes au Pd par les méthodes décrites précédemment, nécessite souvent soit une synthèse hydro- ou solvothermale (dans le cas des zéolithes et MOFs par exemple), soit une synthèse multi-étapes dans des conditions peu respectueuses de l'environnement (dans le cas des silices et organosilices mésoporeuses) ou nécessite des précurseurs onéreux (dans le cas des POPs et COFs par exemple). Par ailleurs la réduction de Pd(II) par NaBH₄ génère des sels de sodium qui diminuent l'activité du catalyseur et doivent donc être totalement éliminés, ce qui est difficile dans le cas de support poreux. Des méthodes alternatives ont été développées : par exemple des microorganismes, des extraits de plantes, et même de la biomasse ont été largement utilisés pour préparer des catalyseurs comportant des NPs de Pd. La Figure 38 montre la représentation schématique de divers processus « verts » utilisés.

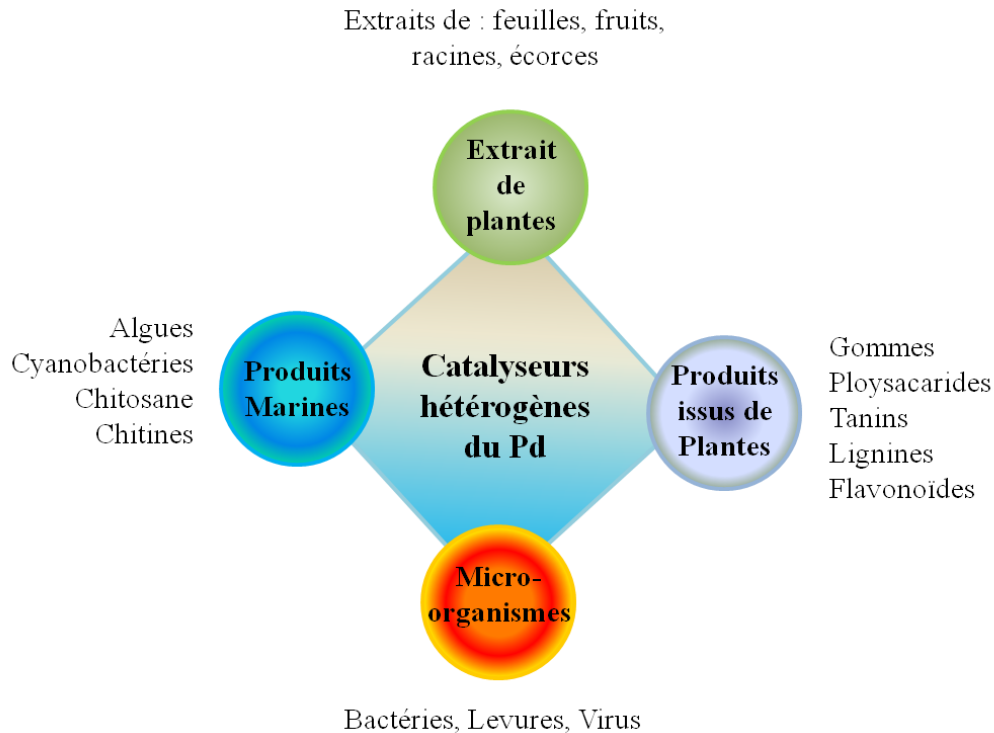


Figure 38 : Elaboration de catalyseurs hétérogènes au Pd à partir de sources naturelles.

1.2.1.9.2 Préparation de NPs à l'aide de bactéries

La préparation de NPs de Pd (0) à l'aide de bactéries est un procédé respectueux de l'environnement, qui offre de nombreux avantages¹⁹². De nombreux microorganismes ont la capacité d'accumuler des métaux lourds grâce à diverses enzymes réductases, ce qui a été utilisé pour détoxifier des milieux naturels ou des rejets. En milieu réducteur les microorganismes anaérobies sont capables de réduire les sels métalliques en NPs métalliques ayant une distribution de taille étroite et par conséquent une polydispersité moindre.

Différentes espèces bactériennes sont capables de réduire le Pd(II) en Pd(0) et chacune d'entre elles possède des propriétés spécifiques, nous offrant de nombreuses possibilités. Ainsi Lloyd et al.¹⁹³ ont incubé la bactérie *Desulfovibrio desulfuricans* dans des conditions anaérobiques réductrices (soit sous atmosphère d'hydrogène soit en présence de formiate). Le sel de Pd(II) ajouté a été réduit quantitativement pour former des NPs de Pd(0) à la surface de la bactérie

(Figure 39a). Dans un autre cas les NPs de Pd(0) ont été formées à la fois dans le périplasma et à la surface des cellules de *Cupriavidus necator* (Figure 39b).

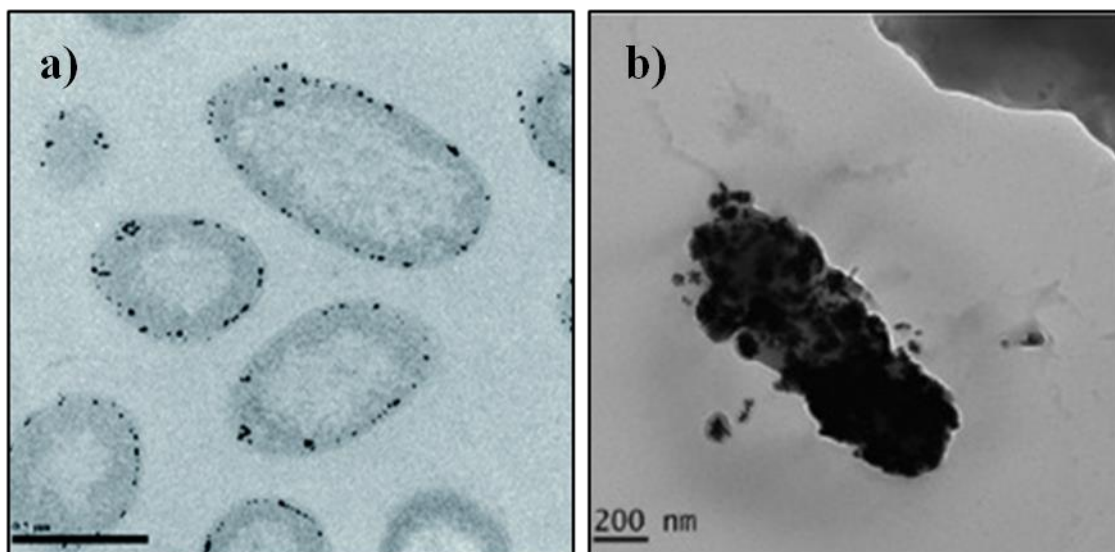


Figure 39 : NPs de Pd supportés sur bactéries.

Ces biocatalyseurs sont généralement utilisés dans le domaine de la dépollution : pour la réduction du chrome (VI)¹⁹⁴ et des perchlorates¹⁹⁵ pour le remplacement de l'halogène par l'hydrogène dans les biphényles halogénés.^{196,197,198} Pour les réactions de couplages C-C Gauthier et al.¹⁹⁹ ont utilisé les nanoparticules supportées sur *Cupriavidus necator* dans des réactions de Suzuki-Miyaura en utilisant des iodoarènes dans un mélange ethanol/eau en présence d'une quantité importante de Pd (20 méquiv.), ou dans des réactions de Mizoroki-Heck, en utilisant des bromo- ou iodo-arènes dans le DMF en présence de 10 méquiv. de Pd supporté. Des résultats bons à excellents ont été obtenus, mais la réutilisation du catalyseur n'a pas été étudiée.

1.2.1.9.3 Préparation de NPs à l'aide des plantes et extraits de plantes

De nombreuses molécules extraites de feuilles, de fleurs, d'écorces et de racines, telles que les sucres réducteurs, les terpénoïdes, les flavonoïdes, les géniposides, les polyols et les acides aminés, sont capables de réduire des ions métalliques en métal. Très souvent il s'ensuit une nucléation puis une stabilisation des particules métalliques de différentes tailles par les molécules biosourcées. Des molécules obtenues à partir de champignons, d'algues, du miel et des gommés ont également été utilisés efficacement pour la synthèse de NPs de Pd²⁰⁰.

En 2017, Grison et al.²⁰¹, ont décrit un Eco-catalyseur au Pd (EcoPd), basé sur la capacité d'une plante nommée *Eichhornia crassipes* à accumuler le Pd dans ses racines. Ces racines sont ensuite calcinées pour obtenir un carbone contenant des NPs de Pd (Figure 40). Le matériau ainsi obtenu a été utilisé pour réaliser des couplages de Suzuki-Miyaura de bromures d'aryles et/ou d'hétéroaryles dans le glycérol en présence de 2,5 méquiv. de Pd et en l'absence de ligands ou d'additifs. Le catalyseur EcoPd a pu être réutilisé 3 fois sans baisse notable d'efficacité.

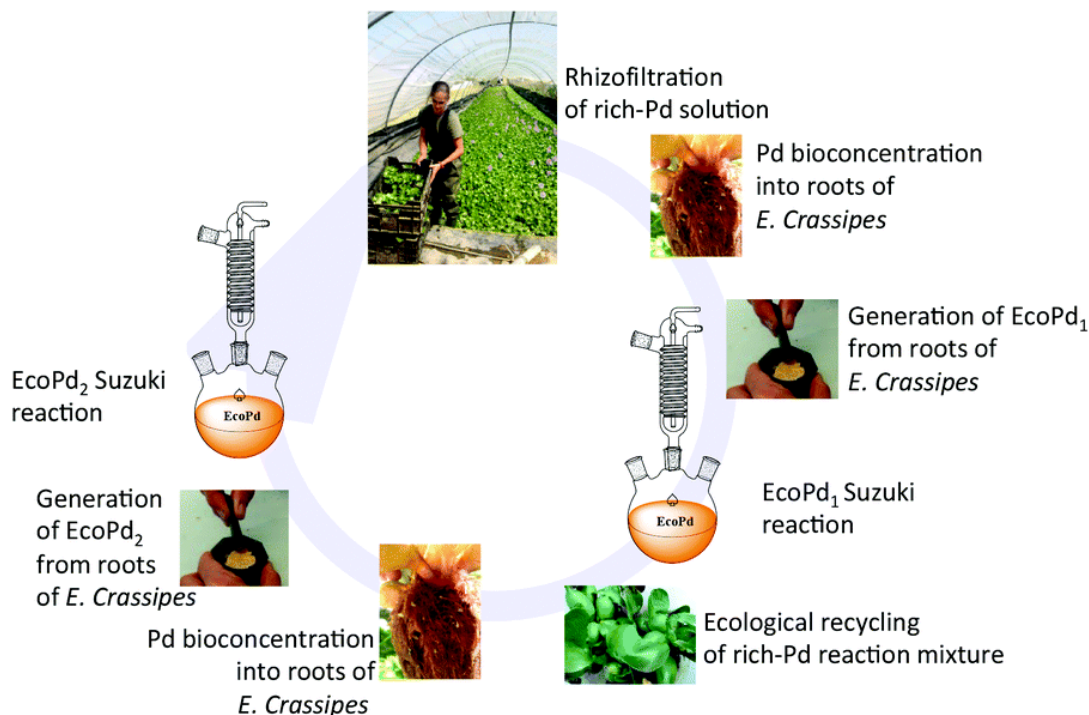


Figure 40 : Préparation de EcoPd à partir d'*Eichhornia crassipes*, et application dans la réaction de Suzuki-Miyaura.

Dans une autre étude publiée récemment par Sarmah et al.²⁰², des extraits de deux plantes abondantes, *Ocimum sanctum* et *Aloe vera*, ont été utilisés pour préparer des NPs qui ont été utilisées dans des réactions de Sonogashira et de Suzuki-Miyaura dans des solvants « verts » (eau et éthanol). Ces NPs de 4 à 8 nm étaient obtenues pendant la réaction de couplage, grâce à l'addition de l'extrait de la plante. Elles ont pu être récupérées en fin de la réaction et réutilisées 3 fois en ne montrant qu'une baisse d'activité limitée (Figure 41).

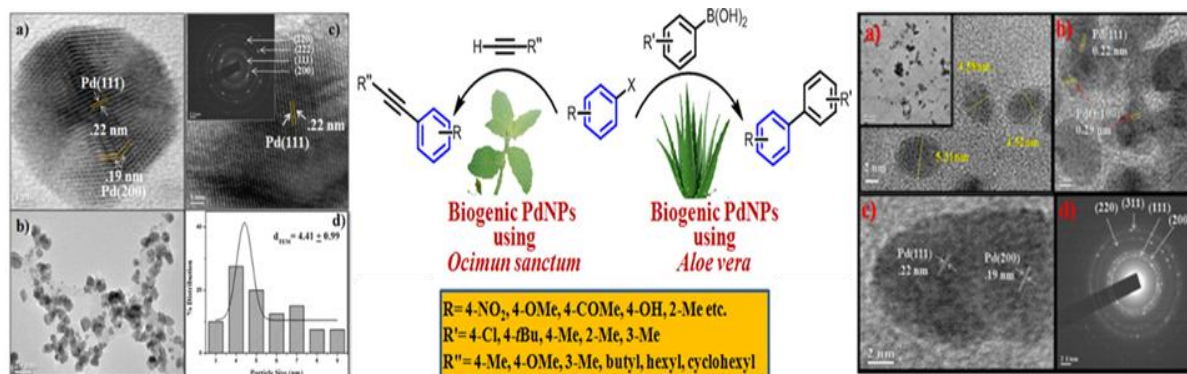


Figure 41 : NPs supportées sur résines naturelles, élaborées à partir d'un extrait d'*Ocimum Sanctum*, ou d'*Aloe Vera*.

Ce même groupe de recherche avait préparé auparavant des Nps de Pd en utilisant comme réducteur un extrait de pelures de papaye²⁰³. Ces NPs ont été utilisées dans des conditions analogues pour des réactions de Suzuki-Miyaura (0.9 méquiv. de Pd) et de Sonogashira (60 méquiv de Pd). Ces NPs ont pu être réutilisées 3 fois pour ces deux réactions, en ne montrant qu'une faible baisse d'activité.

2 Réactions d'hydrogénations pallado-catalysées

2.1 Réduction de nitroarènes

La réduction de nitroarènes en amines primaires aromatiques est souvent employée pour préparer des intermédiaires pour la synthèse de principes actifs pour le domaine de la pharmacie (Figure 42), de produits agrochimiques, de pigments, de colorants ou bien encore de polymères. D'autre part ces nitroarènes sont souvent très toxiques et polluants qu'ils soient obtenus comme sous-produits de synthèse ou présents comme contaminants. Par réduction ils sont transformés en amines primaires aromatiques moins dangereuses et éventuellement susceptibles d'utilisation.

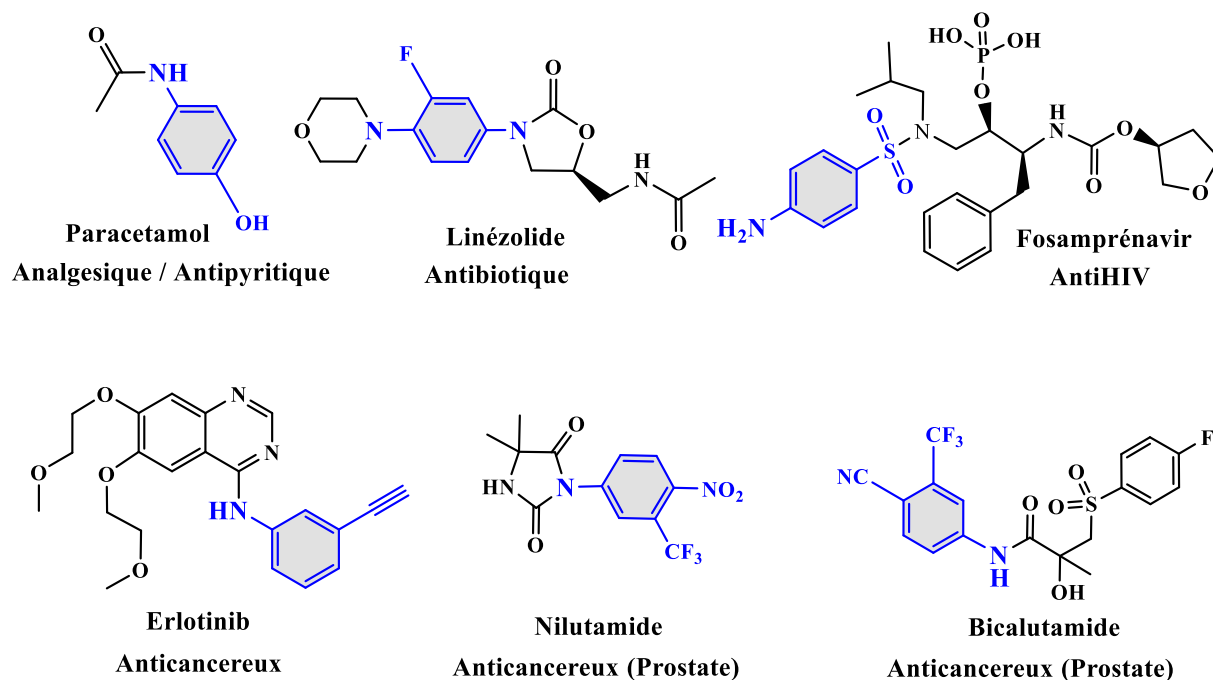


Figure 42 : Exemples de d'amines aromatiques de haute valeur ajoutée.

Un mécanisme pour l'hydrogénation d'un nitroarène en amine aromatique a été proposé à la fin du XIX^e siècle par Haber en 1898.²⁰⁴ Deux voies sont possibles : une voie directe, et une condensation. Sur la base d'une étude électrochimique, Haber a proposé un processus en trois étapes pour la voie directe, qui passe successivement par un nitrosobenzène et une hydroxylamine. Le mécanisme impliquant une réaction de condensation passe par la formation d'un azoxybenzène, qui est hydrogéné en azobenzène puis en amine aromatique en présence de dihydrogène. Le nitrosobenzène est considéré comme le principal intermédiaire dans les deux voies (Figure 43).

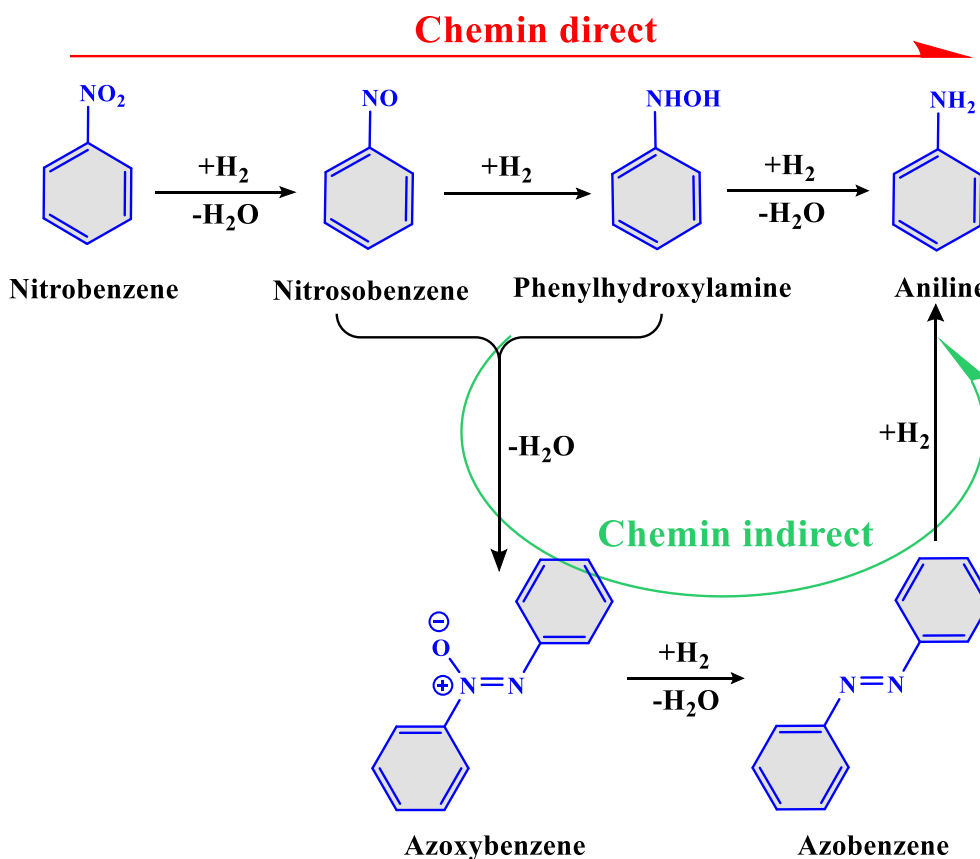


Figure 43 : Mécanisme de réduction des nitroarènes en amines aromatiques

Pour la réduction des nitroarènes on utilise en général deux méthodes :

Voie 1 : Réduction par le borohydride de sodium (NaBH_4) en présence d'un catalyseur hétérogène à base de Ru ,²⁰⁵ Au ,²⁰⁶ Cu ,²⁰⁷ Co ,²⁰⁸ ou Pd .²⁰⁹

Voie 2 : Réduction par H_2 en présence d'un catalyseur hétérogène à base de Rh ,²¹⁰ Pt ,²¹¹ ou d'un catalyseur au Pd .²¹²

La première méthode présente deux inconvénients majeurs : elle manque de chimiosélectivité et surtout conduit à la formation de sels comme sous-produits, difficiles à éliminer quand la réaction est réalisée à grande échelle. Par exemple, en 2019, le groupe de Yang a développé des NPs de Pd greffées sur des polymères macrocycliques conjugués pour la réduction des nitrophénols par un large excès de NaBH_4 dans l'eau en présence de 1.7 méquiv. de Pd supporté.²¹³ Les amines correspondantes ont été obtenues avec un très bon rendement, mais la synthèse de ce catalyseur au Pd a nécessité sept étapes. La seconde méthode par

hydrogénation catalysée est beaucoup plus pratique et plus économique puisqu'aucun sous-produit n'est généré. Toutefois, dans certains cas, des conditions dures sont nécessaires pour la réduction des nitroarènes (pression élevée de H₂ et température élevée).²¹⁴ Dans cet exemple le catalyseur a été élaboré selon une synthèse multiétapes qui conduit à des NPs de Pd confinées à l'intérieur du support, la réduction des nitroarènes en amine a été faite sous une pression d'hydrogène de 20 bars. Récemment, des améliorations considérables ont été réalisées avec le développement de plusieurs catalyseurs hétérogènes permettant des hydrogénations douces sous H₂ à pression atmosphérique et à température ambiante. À cet égard, des polymères hyperréticulés contenant du 1,2,3-triazole, CPP-1 et CPP-2, ont été préparés par la « chimie click » en 2014 et servent de supports aux NPs de Pd (Figure 44).²¹⁵

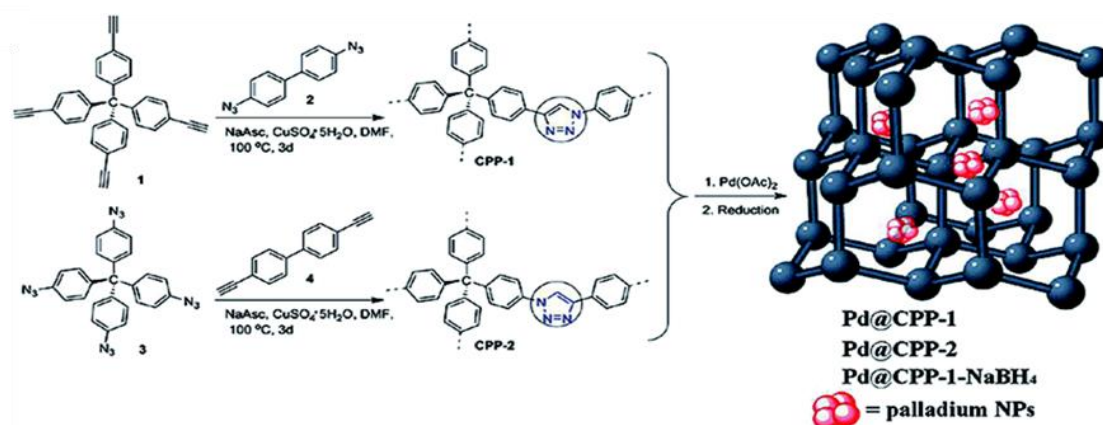


Figure 44: Méthode de préparation de CPP-1 et CPP-2

Les NPs de Pd obtenues par réduction en présence d'hydrogène ont une taille plus petite et une distribution plus étroite que celles obtenues par réduction par NaBH₄, qui présentent une activité catalytique plus faible. Les auteurs attribuent cette différence au caractère hydrophobe du polymère qui empêche l'entrée de la solution aqueuse de NaBH₄ dans les pores, et conduit donc au dépôt du Pd sous forme de grandes NPs sur la surface du support. En revanche, dans des conditions de réduction par H₂, la nucléation et la croissance des NPs de Pd est limitée par la structure microporeuse du support ce qui a conduit à la formation de NPs de Pd confinées de taille ultrafine avec une distribution de taille assez étroite. Ce catalyseur a été utilisé pour des réductions de plusieurs nitroarènes dans des conditions douces, en présence de 5 méquiv. de Pd avec des très bons rendements. Sa réutilisation a été étudiée et ce n'est qu'à la 5ème utilisation qu'une légère baisse d'activité a été observée.

Deux autres exemples en 2017 et en 2020 décrivent des polymères organiques poreux contenant des groupes phosphinés et leur application pour l'encapsulation de NPs de Pd (respectivement Pd@POL-2²¹⁶(Figure 45a) et Pd@P(QP-TVP)²¹⁷(Figure 45b). Le polymère POL-1 contenant des groupes triarylphosphino a été synthétisé par la réaction de Mizoroki-Heck entre la tris(4-vinylphényl)phosphine et le 1,3,5-tribromobenzène. Puis des NPs de Pd y ont été introduites à l'aide d'un sel de Pd(II) qui est ensuite réduit par H₂ (Figure 45a). Un autre exemple concerne la synthèse de NPs de Pd stabilisées par un polymère ionique poreux contenant des atomes de phosphore P(QP-TVP) (Figure 45b), obtenu par copolymérisation radicalaire d'un sel de phosphonium quaternaire (QP) et de la tris(4-vinylphényl)phosphine (TVP). Ensuite, le Pd@P(QP-TVP) correspondant a été obtenu par échange d'anions et réduction. Le catalyseur Pd@POL-2 a été utilisé pour la réduction de nitroarènes en amines aromatiques, ainsi que de doubles liaisons, en présence de 1 atm d'hydrogène dans l'éthanol à température ambiante. Ce catalyseur a été utilisé 10 fois sans une perte significative de son d'activité. Le catalyseur Pd@P(QP-TVP) nécessite des conditions plus poussées de pression (20 bars) et de température (60°C) pour réduire les groupements nitro en amines primaires dans l'eau en présence de 0.16 méquiv de Pd supporté. En ce qui concerne sa réutilisation Pd@P(QP-TVP) a été réutilisé 4 fois sans montrer de perte significative d'activité. Il faut remarquer que la méthode de synthèse de ces catalyseurs est assez complexe et nécessite des produits de départ onéreux.

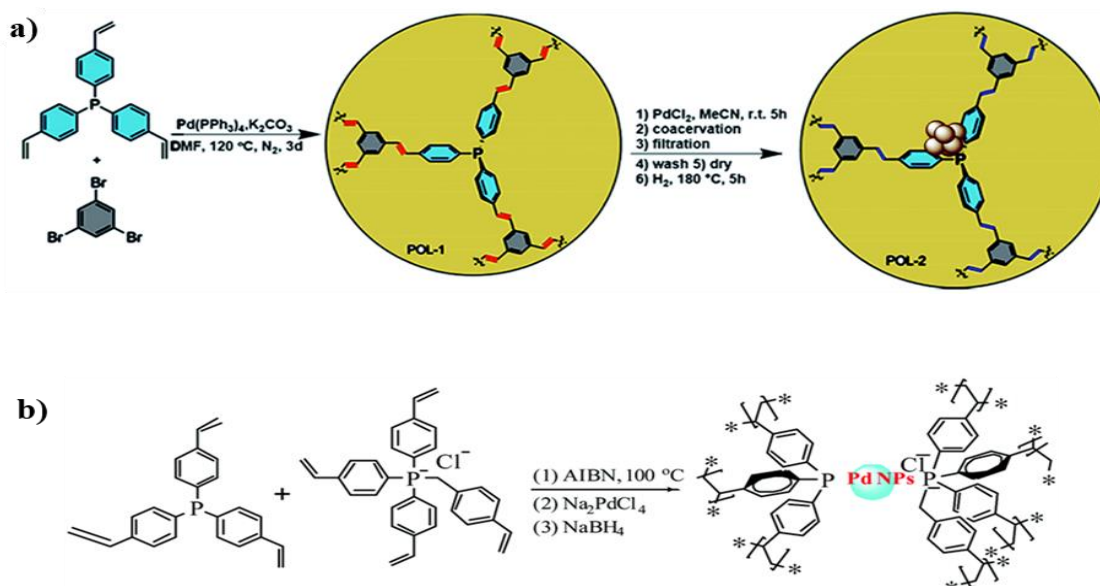


Figure 45 : NPs de Pd supportées sur des polymères poreux pour des hydrogénations de nitroarènes.

2.2 Hydrogénation sélective des carbonyles α,β insaturés

L'hydrogénation sélective des cétones α,β -insaturées est une réaction importante et utilisée dans de nombreuses synthèses en raison de la facilité de préparation des α,β -énones par condensation²¹⁸ et de l'importance des cétones saturées correspondantes dans le domaine pharmaceutiques et dans celui des arômes et parfums (Flavours & Fragrances)²¹⁹ (Figure 46).

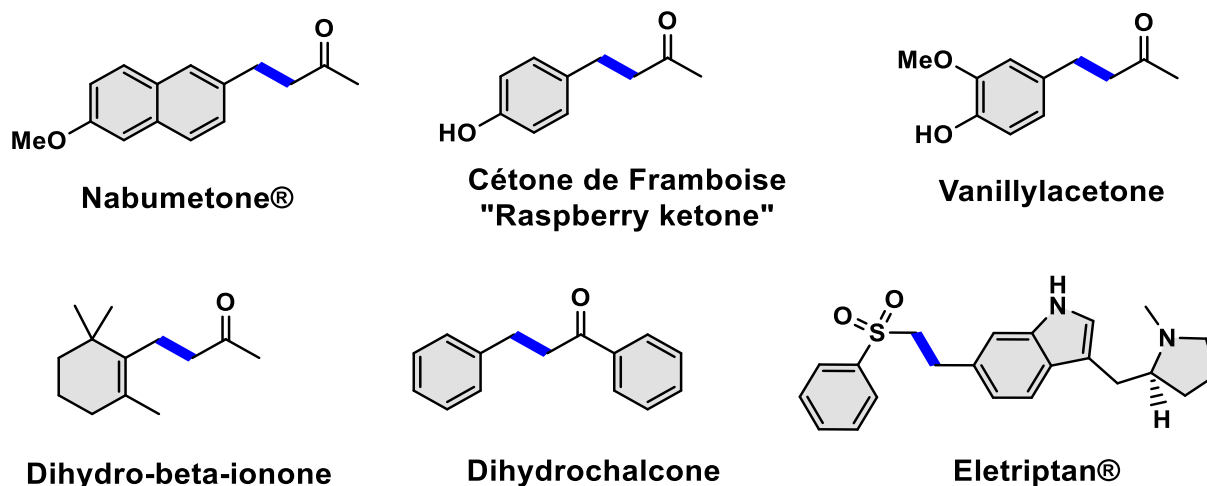


Figure 46 : Produits α,β insaturées hydrogénés sélectivement

Par exemple la Nabumetone® (Figure 48), est un anti-inflammatoire, analgésique et antipyrétique non acide à large spectre. Toutes les synthèses comportent l'hydrogénation sélective de l'énone parente correspondante comme dernière étape^{220,221,222}. Dans la littérature, il est indiqué que cette réaction peut être réalisée dans des conditions de flux continu en utilisant Ni/Raney ou Pd/C et une pression d'hydrogène de 1 bar²²³. D'autre part, un Rh/ γ -Al₂O₃ a été préparé par dépôt en phase vapeur de nanoparticules de rhodium à partir d'atomes de rhodium solvatés par le mésitylène. Ces NPs de Rh ont été stabilisées par un macrocomplexe de trioctylamine²²⁴ ou de Pd-pyridine poly(l-lactide)²²⁵ et le catalyseur obtenu a été utilisé efficacement dans des conditions d'hydrogénation « batch » pour l'obtention de Nabumetone®.

La synthèse de certains additifs alimentaires et aromatiques implique également la même réduction sélective, par exemple la cétone de framboise (4-(4-hydroxyphényl)-2-butanone) ou

la vanillylacétone (zingérone, 4-(4-hydroxy-3-méthoxyphényl)-butan-2-one).²²⁶ (Figure 46). Le premier composé est un produit naturel que l'on trouve non seulement dans les framboises, mais aussi dans les raisins, les pommes et les pêches. Sa saveur et son parfum fruités en font l'un des additifs les plus répandus dans les aliments et les cosmétiques. De plus, il a récemment démontré une résistance aux anti-insulines et une activité de contrôle du poids²²⁷. La vanillylacétone est l'un des principaux composants responsables de la saveur du gingembre après la cuisson. Il a également été démontré que ce composé a des propriétés antidiarrhéiques²²⁸. Les coûts élevés de ces deux composés quand ils sont obtenus à partir de sources naturelles ont conduit à leur préparation par synthèse à l'échelle industrielle, la dernière étape étant l'hydrogénation sélective de la double liaison. Elle peut être effectuée pour les deux substrats en utilisant soit un catalyseur Ni₂B²²⁹ soit Rh/Al₂O₃²³⁰ à pression atmosphérique de H₂.

Pour réaliser cette réduction sélective de la double liaison, Keinam et Greenspoon²³¹ ont publié en 1986 un travail où le diphenylsilane sert de réducteur à la place de H₂. La réduction est effectuée en présence de 1 à 20 méquiv. de complexe de Pd (généralement Pd(PPh₃)₄) et de ZnCl₂ (0.1 à 0.8 équiv.). De très bons rendements ont été obtenus avec de carbonylés α,β-insaturés mais le complexe de Pd ne peut pas être récupéré. Afin de préparer un catalyseur d'hydrogénation facilement réutilisable, Baig et Varma ont publié en 2014 une élaboration multi-étapes de NPs magnétiques de Fe₃O₄ enrobées par une coque de carbone supportant le Pd (Fe₃O₄@CPd)¹⁸⁹ (Figure 47).

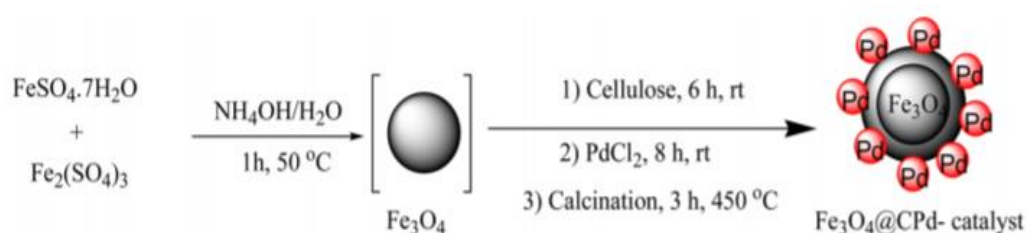


Figure 47 : Préparation de Pd Fe₃O₄@CPd

Le catalyseur Fe₃O₄@CPd a été testé dans les réactions de réduction des nitroarènes en amines aromatiques ainsi que de carbonylés α,β-insaturés dans l'éthanol, sous pression atmosphérique d'hydrogène à température ambiante en présence d'une quantité un peu élevée

de Pd supporté (18.8 méquiv.). Des rendements bons à excellents ont été obtenus, mais la réutilisation du catalyseur n'a pas été étudiée.

Plus récemment Garg et al. ont publié la préparation de NPs de Pd stabilisées par des liquides ioniques à base de choline dans le glycérol à partir de $[PdCl_2(cod)]^{232}$. Les NPs préparées ont montré une activité catalytique remarquable dans les processus d'hydrogénation sélective pour une grande variété de groupes fonctionnels (alcènes, alcynes, dérivés nitrés, benzaldéhydes, cétones aromatiques). Si il n'y a pas eu de perte de Pd lors de l'extraction, les auteurs ont observé une agglomération des NPs qui explique la baisse de l'activité catalytique lors de la réutilisation.

Le développement d'un catalyseur hétérogène facilement récupérable et réutilisable dont la synthèse soit simple et utilise des précurseurs « verts », et permettant de réaliser la réaction dans des conditions douces de pression et de température, serait donc une réponse à un problème important et actuel.

En Résumé :

Ce travail de thèse s'articule autour des réactions de formation de liaisons carbone-carbone et des réductions de nitroarènes. Quelle que soit la réaction étudiée, un défi majeur à l'heure actuelle est de développer des catalyseurs hétérogènes « verts », les plus simples possibles, préparés facilement dans des conditions respectueuses de l'environnement, facilement récupérables et réutilisables à de nombreuses reprises. Pour cela trois axes de travail ont été envisagés :

Élaboration de catalyseurs carbonés mésoporeux « verts » contenant des NPs de Pd ou Pd/M (M = Co, Fe, Ru, Au...) obtenus à partir de composés biosourcés (tanins, polyphénols, etc.).

Elaboration de catalyseurs biosourcés au Pd aussi simples et « verts » que possible à partir de plantes.

Détermination de l'activité catalytique de tous les catalyseurs développés dans les réactions de formation de liaisons carbone-carbone et de réductions de nitroarènes.

Une grande partie de ce travail a été réalisée en étroite collaboration avec le groupe du Dr Camélia Ghimbeu du groupe Carbone et Matériaux Hybrides de l'IS2M.

Résultats

**Chapitre 2 : Préparation par
voie directe d'alliages Pd₅₀-
Co₅₀ supportés sur carbone
mésoporeux. Applications en
chimie fine.**

1 Préparation d'alliages Pd-Co supportés sur carbones mésoporeux

Le matériau **MD1** constitué d'alliages Pd₅₀-Co₅₀ emprisonnés dans un carbone mésoporeux, a été obtenu par une méthode directe (MD), c'est-à-dire en une seule étape « one-pot » à partir de précurseurs « verts » tels que le phloroglucinol, le glyoxal en présence de Pluronic F-127 (copolymère amphiphile tribloc) et de sels de Pd(II) et de Co(II). Dans un premier temps une résine phénolique a été préparée par auto-assemblage de phloroglucinol (polyphénol existant dans la nature) et de glyoxal en présence de Pluronic F127 jouant le rôle d'agent structurant et de sels de Pd(II) et de Co(II). Les précurseurs métalliques des nano-alliages sont ainsi dispersés d'une façon homogène sur toute la résine à l'aide d'un agent chélatant qui est l'acide citrique. Une étape de traitement thermique a ensuite entraîné la calcination de la résine phénolique et des agents de structuration ainsi que la réduction des sels métalliques, conduisant à la formation de carbone mésoporeux contenant des nanoalliages Pd₅₀-Co₅₀ (Figure 48).

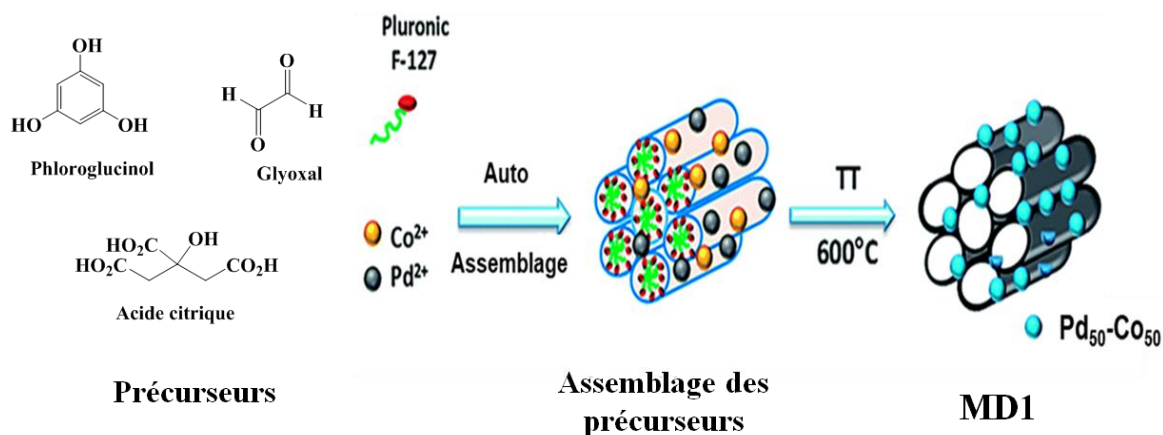


Figure 48 : Schéma de synthèse du catalyseur MD1²³³

1.1 Caractérisations du matériau MD1

1.1.1 Analyse par diffraction de rayons X pour le catalyseur MD1

L'analyse de diffraction des rayons X (DRX) du catalyseur MD1 a montré la présence de plusieurs pics (Figure 49) à environ $2\theta = 40.0^\circ$, 46.0° , 68.0° et 82.0° correspondant aux plans de diffraction (111), (220), (311) et (202) de la structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) du Pd. Comme on peut le remarquer, la position des pics (angles 2θ) a été généralement décalée vers des valeurs plus élevées que celles mesurées pour le Pd métallique, ce qui démontre la formation d'alliages métalliques de Pd-Co.

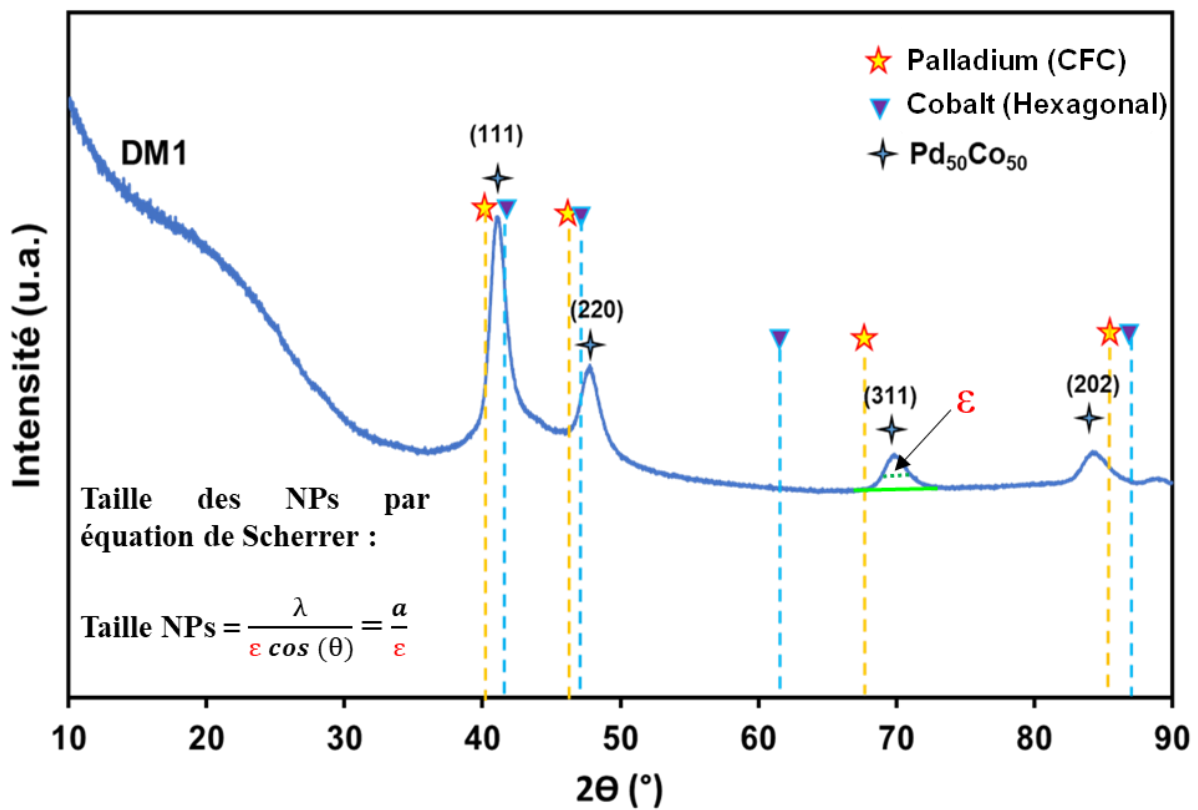


Figure 49 : Spectre de diffraction des rayons X de MD1.

1.1.2 Analyse de MD1 par microscopie électronique à transmission

La morphologie du matériau MD1 a ensuite été étudiée par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) (Figure 50a). Le catalyseur contient des NPs de Pd-Co réparties de manière homogène sur tout le matériau carboné. Le calcul de la distribution des tailles des NPs a montré une distribution étroite avec une taille moyenne des NPs d'environ 6,5 nm (Figure 50b). La formation de l'alliage a été validée par une cartographie EDX (Figure 52b et 52c) où on peut constater que les NPs présentes sont bien constituées d'un alliage des deux métaux (Pd et Co).

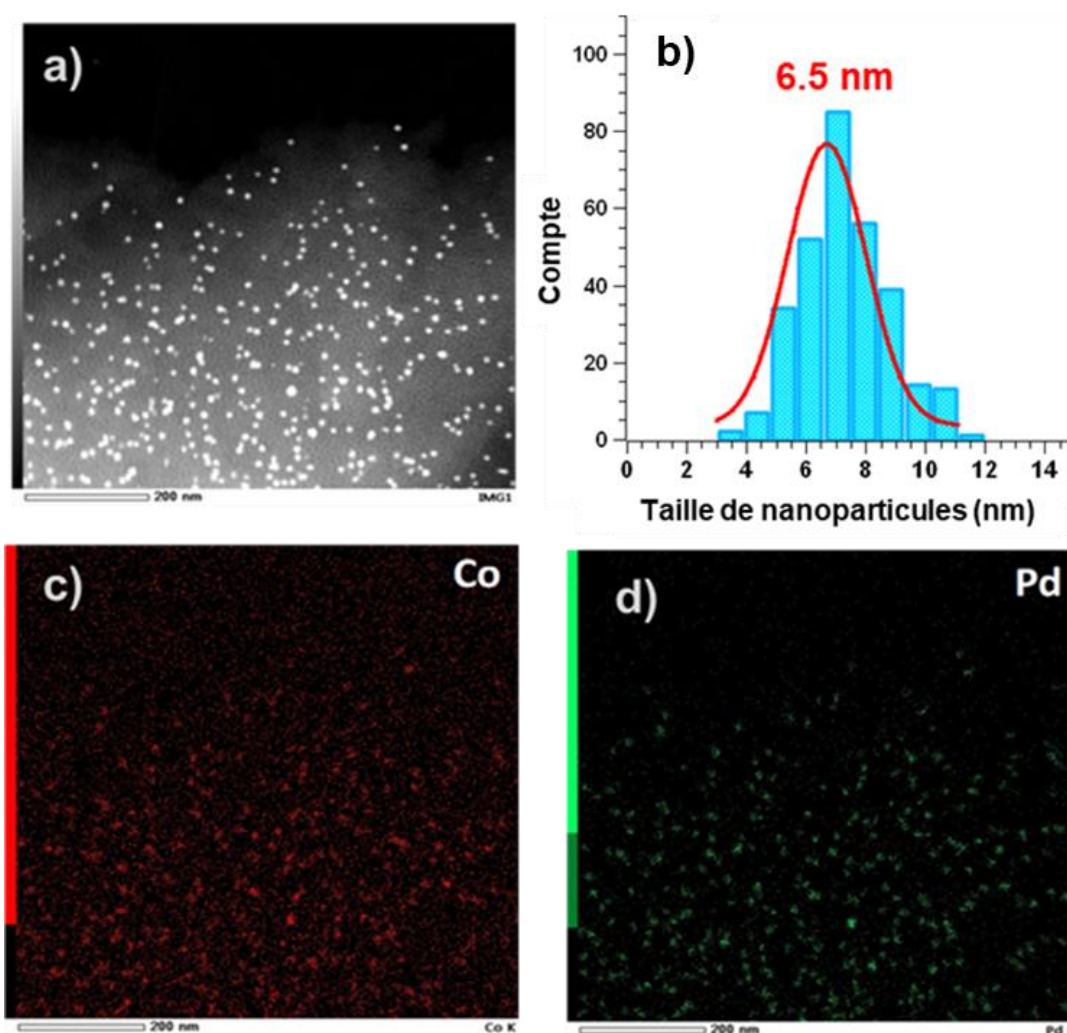


Figure 50 : (a) Image STEM du matériau MD1, (b) Distribution des tailles des NPs, cartographie élémentaire EDX (c) du Co et (d) du Pd.

1.1.3 Analyse de MD1 par l'isotherme adsorption/désorption d'azote

La porosité du matériau obtenu a été préalablement évaluée par adsorption d'azote. Le catalyseur **MD1** présente une isotherme formée de deux composantes différentes, une première de type I dans le domaine des basses pressions ($P/P_0 < 0,1$), indiquant la présence de micropores, et la seconde de type IV caractérisée par la présence d'une hystérésis de type H1 typique des catalyseurs micro/mésoporeux (Figure 51a).

La surface spécifique a été ensuite calculée par l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET), et la distribution de la taille des pores (Figure 51b) a été déterminée par la méthode BJH en supposant une géométrie de pores en forme de fente. Les résultats des caractéristiques texturales du matériau **MD1** sont rapportés dans le tableau 1.

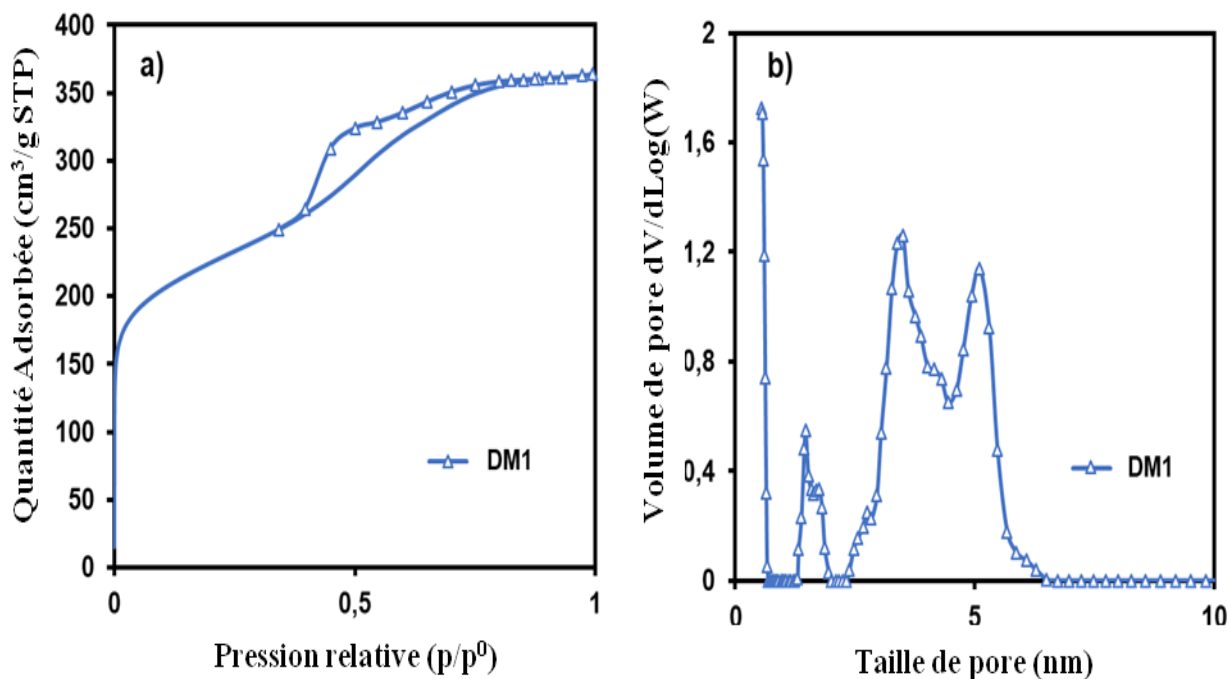


Figure 51 : (a) Isotherme d'adsorption/désorption d'azote. (b) Distribution correspondante de la taille des pores du carbone mésoporeux par méthode BJH.

Tableau 1 : Propriétés de texture et de structure du catalyseur MD1

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{méso} (cm ³ /g)	Taille de pore (nm)
MD1	815	0,56	0,29	0,27	1,5 – 3,4 – 5,0

V_T: volume total des pores, V_{micro}: volume microporeux déterminé la méthode Dubinin–Astakhov, V_{méso}: volume mesoporeux

2 Applications du catalyseur MD1 en chimie fine

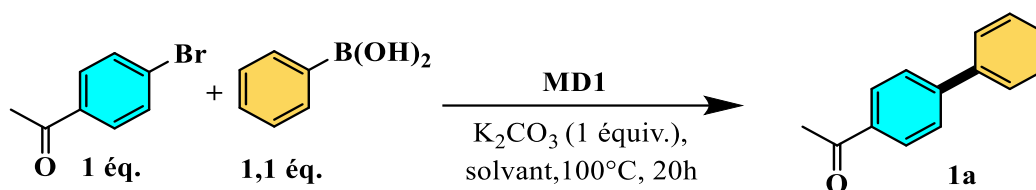
2.1 Réaction de couplage de Suzuki-Miyaura

2.1.1 Optimisation des conditions de la réaction

L'activité catalytique du MD1 a été déterminée dans le couplage de Suzuki-Miyaura en utilisant la 4-bromoacétophénone et l'acide benzèneboronique comme substrats modèles et K₂CO₃ comme base (Tableau 2). Il est intéressant de noter qu'aucune réaction n'a été observée en effectuant la réaction dans des solvants organiques traditionnels pour ce type de couplage tels que le toluène, le 1,4-dioxane ou l'acétonitrile (entrées 1-3). Nous nous sommes ensuite focalisés sur l'utilisation de solvants verts. Le produit de couplage a été obtenu avec d'excellents rendements de 92% et 98% en effectuant la réaction dans un mélange EtOH/H₂O 95/5 ou 50/50 (entrées 4 et 5). De manière fort intéressante nous avons montré que la réaction de couplage peut être réalisée avec un rendement quasi-quantitatif en utilisant l'eau comme solvant (entrée 6). Nous avons ensuite réduit la quantité de Pd supporté engagée mais la diminution de la quantité de Pd supporté a entraîné une diminution des rendements (entrées 7-8). Le suivi cinétique de la réaction dans les conditions de l'entrée 6 a montré que le biaryle **1a** était formé avec un rendement de 12% après 2.5h, de 81% après 6h, et 99% après 8 h.

Malheureusement aucune réaction n'a pas été observée en remplaçant la 4-bromoacétophénone par son analogue chloré (dans les conditions de l'entrée 6)

Tableau 2 : Influence du solvant sur le couplage de Suzuki-Miyaura en présence du catalyseur MD1.



Entrée ^a	Quantité de Pd (méquiv.)	Solvant	Rendement (%) ^b
1	10	Toluène	Pas de réaction
2	10	1,4-dioxane	Pas de réaction
3	10	Acétonitrile	Pas de réaction
4	10	H ₂ O/EtOH (95/5)	99
5	10	H ₂ O/EtOH (50/50)	99
6	10	H ₂ O	99 (97) ^c
7	5	H ₂ O	75
8	1	H ₂ O	<10

a) Réactions réalisées avec la 4-bromoacétophénone (0,5 mmol, 1 équiv.), l'acide benzèneboronique (0,55 mmol, 1,1 équiv.), K₂CO₃ (0,6 mmol, 1,2 équiv.) et le catalyseur au Pd (10 méquiv.) dans un solvant (3 mL). b) Calcul des rendements par RMN-¹H du mélange réactionnel brut. c) Rendement isolé après purification du produit brut sur gel de silice.

2.1.2 Détermination de la nature hétérogène ou homogène de la catalyse, suivi cinétique et réutilisation du catalyseur

Afin de déterminer la nature homogène et/ou hétérogène de la catalyse, un test a été effectué (Figure 52a). Après 2 h 30 min de réaction entre la 4-bromoacétophénone et l'acide benzèneboronique dans les conditions optimales de l'entrée 6 (rendement à ce point : 12 %), le catalyseur a été récupéré en utilisant un aimant et le filtrat laissé à reflux pendant 12 h

supplémentaires (rendement à ce point : 17 %). Ce résultat a montré que les entités solubles du Pd ne semblent jouer qu'un rôle mineur dans ce couplage. Ensuite nous avons déterminé la quantité de Pd résiduelle présente dans le brut réactionnel après réaction. Pour cela le catalyseur a été récupéré à l'aide d'un aimant puis le mélange réactionnel a été minéralisé²³⁴. Nous avons pu montrer que les pertes en Pd sont inférieures à 0,12 % de la quantité initiale de Pd engagée. Le catalyseur a ensuite été réutilisé cinq fois sans perte significative d'efficacité (Figure 52b). Il faut enfin noter que les produits obtenus sont quasi exempts de Pd ce qui évite toute étape de purification ultérieure qui peut être fastidieuse et coûteuse surtout lorsque l'objectif est d'obtenir des produits non distillables comportant une teneur en Pd < 5 ppm (normes actuelles de l'industrie pharmaceutique).^{235,236}

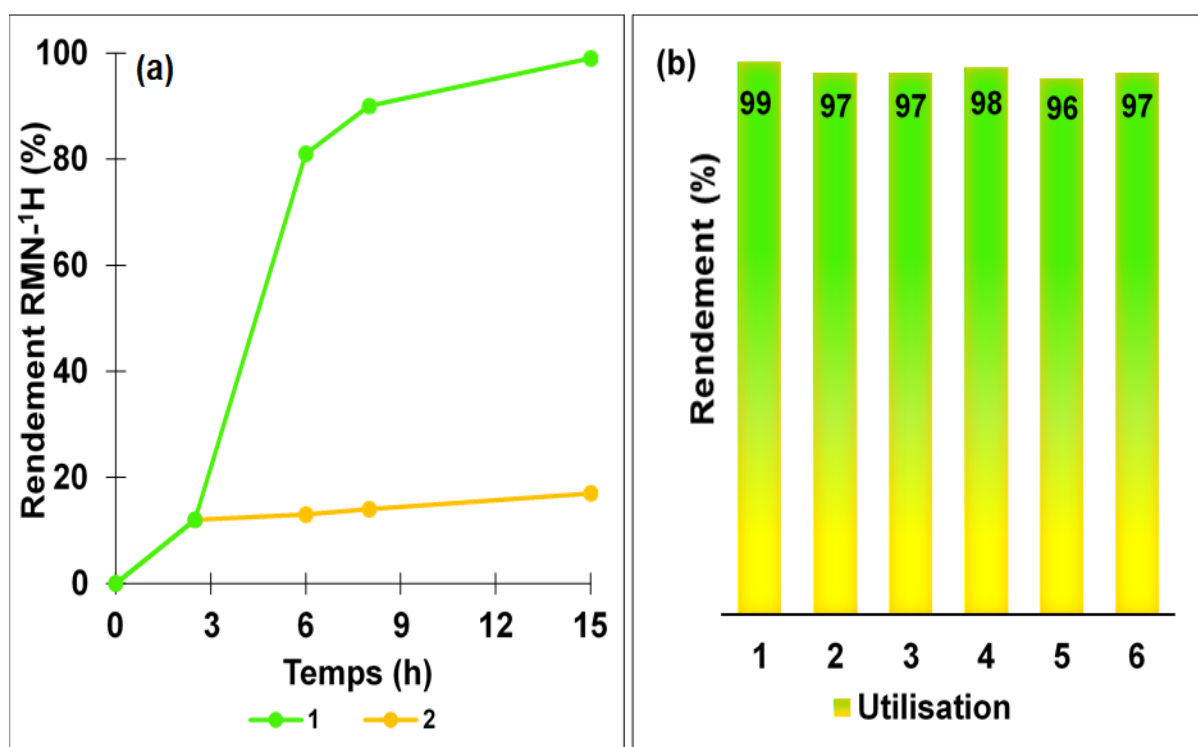


Figure 52 : (a) Suivi de la cinétique de la réaction de Suzuki-Miyaura : (1) en présence du catalyseur MD1, (2) Elimination du catalyseur après 2,5 h. (b) Réutilisations du catalyseur MD1.

2.1.3 Synthèses de biaryles

L'activité du catalyseur a ensuite été étudiée pour le couplage croisé d'autres bromures d'aryles (Figure 53) dans les meilleures conditions réactionnelles (Tableau 2, entrée 6). Le

couplage de la 4-bromoacétophénone avec différents acides arèneboroniques a conduit aux biaryles correspondants avec de bons rendements (produits **1a**, **1b**, **1c**, **1d**, **1e**). La réaction de l'acide benzèneboronique avec des bromures d'aryles portant des groupes électroattracteurs a également permis d'obtenir les biaryles souhaités. Il faut noter que pour des raisons de solubilité des bromures d'aryles, les couplages impliquant le 4-bromobenzoate d'éthyle, le 4-bromobenzophénone, le 4-bromobenzaldéhyde ou le 4-bromobenzonitrile ont été réalisés dans un mélange EtOH/H₂O 50/50.

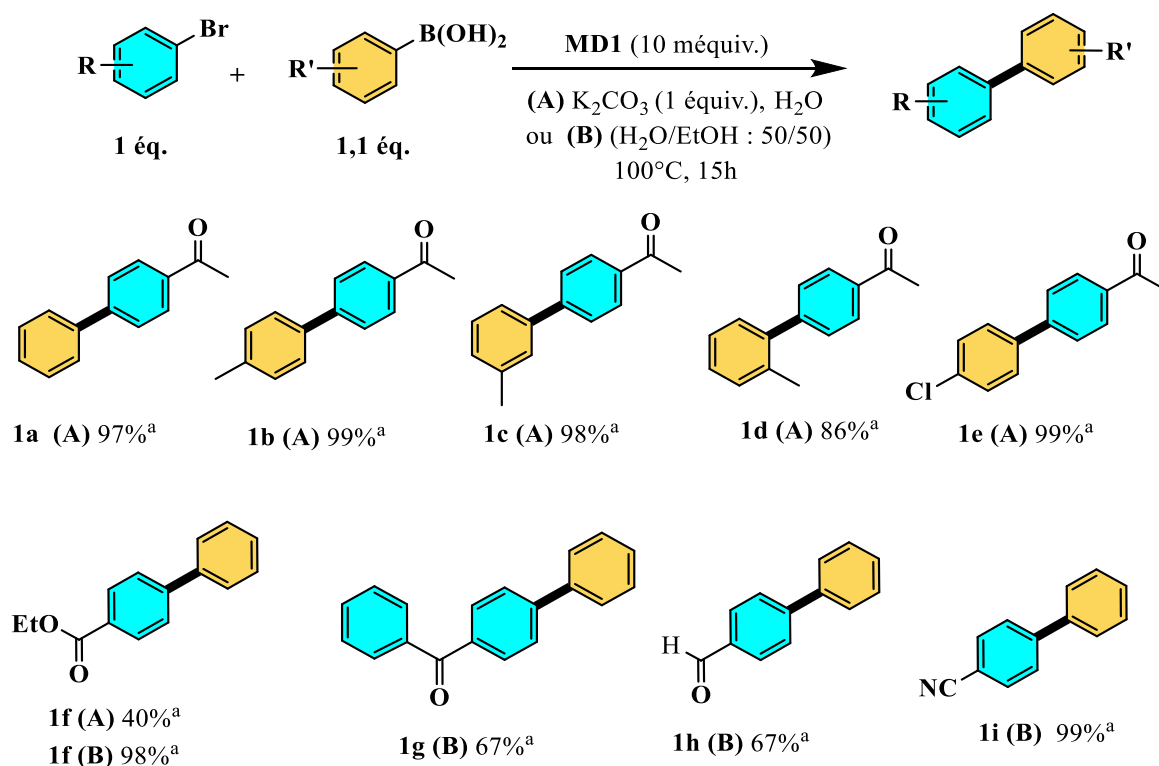


Figure 53 : Préparation de divers biaryles en utilisant le catalyseur MD1.

Réactions réalisées à partir d'un bromure d'aryle (0,5 mmol, 1 équiv.), d'un acide arèneboronique (0,55 mmol, 1,1 équiv.), de K₂CO₃ (0,6 mmol, 1,2 équiv.) et du catalyseur MD1 (10 méquiv.). Méthode (A) : réaction à reflux dans H₂O (3 mL) pendant 15 h. Méthode (B) : réaction à reflux dans un mélange H₂O/EtOH 50/50 (3 mL) pendant 15 h. (b) Rendements isolés.

2.1.4 Comparaison de l'activité catalytique du catalyseur MD1 avec des catalyseurs de la littérature

Une comparaison de l'efficacité du catalyseur **MD1** avec celle d'autres catalyseurs décrits dans la littérature a été menée (tableau 3). Il convient cependant de noter que la plupart des catalyseurs présentés dans ce tableau ont été préparés via des synthèses multi-étapes nécessitant des matières premières ainsi que des solvants toxiques ou « sensibles », alors que le catalyseur **MD1** est à la fois préparé en une seule étape à partir de précurseurs "verts" et permettant, dans la plupart des cas de réaliser la réaction de Suzuki-Miyaura dans l'eau.

Tableau 3 : Étude comparative des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de Suzuki-Miyaura.

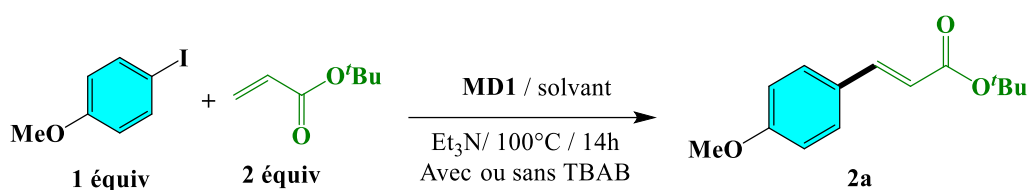
Entrée	Catalyseur	Solvant, T °C	Pd méquiv.	TOF (h ⁻¹)
1	MD1	H ₂ O, 100 °C	10	7
2 ²³⁷	Pd-Co/graphene	EtOH, 80 °C	40	12
3 ²³⁸	Pd@(CoFe ₂ O ₄)	EtOH, 80 °C	16	12
4 ²³⁹	Pd@(Co/C-PPh ₂)	EtOH, 80 °C	0,05	980
5 ²⁴⁰	Pd@(Co/C-polymer-PPh ₂)	THF/H ₂ O 1 : 2, 65 °C	11	46
6 ²⁴¹	Pd@(Co/C-pyrene-PPh ₂)	THF/H ₂ O 2 : 5, 60 °C	5	14
6 ²⁴²	Ironoxide-Pd	DMF, 50 °C	73	1.1
7 ²⁴³	Mag-IL-Pd	H ₂ O, 60 °C	0,25-1	667
8 ²⁴⁴	Pd@(Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ -dendrimer)	EtOH/H ₂ O 1 : 1, 80 °C	0,2	206
9 ²⁴⁵	Pd@(Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -iminophosphine)	Toluene, 65 °C	5	93

2.2 Réaction de couplage de Mizoroki-Heck

2.2.1 Optimisation des conditions de la réaction

En nous inspirant des résultats précédents, l'activité du catalyseur **MD1** a ensuite été évaluée pour la réaction de Mizoroki-Heck. L'étude a été réalisée en utilisant le 4-iodoanisole et l'acrylate de *tert*-butyle comme substrats modèles, à reflux en présence de triéthylamine pendant 14 h (Tableau 4). De nombreux catalyseurs hétérogènes réutilisables pour la réaction de Mizoroki-Heck sont décrits dans la littérature et nécessitent souvent l'utilisation de solvants organiques toxiques. Notre étude s'est donc uniquement focalisée sur l'utilisation de solvants « verts » pour cette réaction. Malheureusement, même en présence d'une quantité importante de Pd supporté (20 méquiv.) aucune réaction n'a été observée, ni dans l'eau (entrée 1) ni dans un mélange 1 : 1 EtOH/H₂O (entrée 2). En nous inspirant d'un résultat décrit dans la littérature^{246,247,248} nous avons alors décidé d'ajouter un agent de transfert de phase tel que le TBAB dans le milieu réactionnel. Nous avons ainsi pu obtenir un rendement de 60% du produit **2a** en présence de seulement 2 méquiv. de Pd supporté (entrée 3) et de 92% en présence de 4 méquiv. de Pd supporté (entrée 4). Ce résultat est déjà expliqué par d'autres auteurs, par exemple Kamal et al., qui indiquent que l'ajout de TBAB permet d'une part de stabiliser les espèces solubles de Pd, et d'autre part d'assurer une diffusion des réactifs hydrophobes autour du centre catalytique.²⁴⁶

Tableau 4 : Optimisation des conditions réactionnelles pour la réaction de Mizoroki-Heck.



Entrée ^a	Quantité de Pd (méquiv.)	Solvant	TBAB (équiv.)	Rendement (%) ^b
1	20	H ₂ O	0	Pas de réaction
2	20	H ₂ O/EtOH (50/50)	0	Pas de réaction
3	2	H ₂ O	0,2	60
4	4	H ₂ O	0,2	92

a) Réactions réalisées avec le 4-iodoanisole (0,5 mmol, 1 équiv.), l'acrylate de *tert*-butyle (1 mmol, 2 équiv.), Et₃N (1,5 mmol, 3 équiv.) un solvant (1,5 mL). b) Calcul des rendements par RMN-¹H du mélange réactionnel brut.

2.2.2 Etude de la réutilisation du catalyseur MD1

Afin de déterminer la possibilité de réutiliser le catalyseur **MD1**, celui-ci a été récupéré à l'aide un aimant, rincé à l'éthanol, séché sous vide puis réengagé dans une nouvelle réaction de Mizoroki-Heck. Malheureusement les résultats ont montré une grande chute de rendement après la quatrième utilisation (Figure 54).

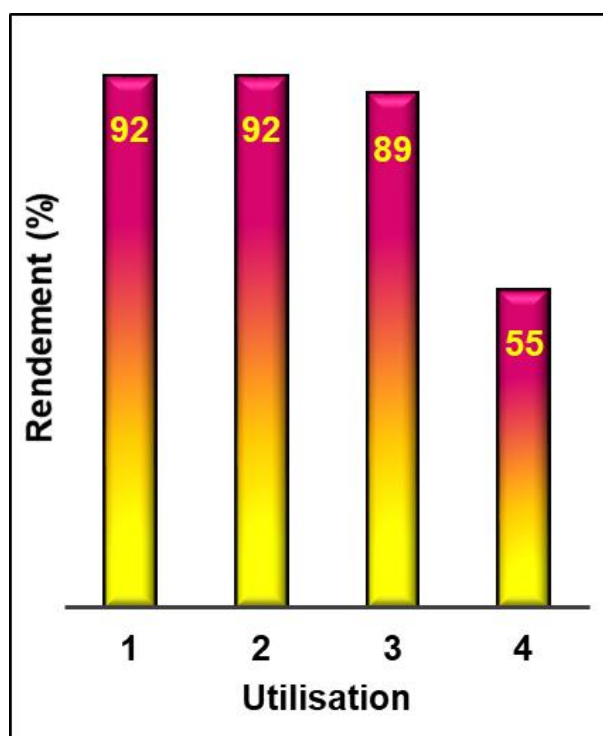


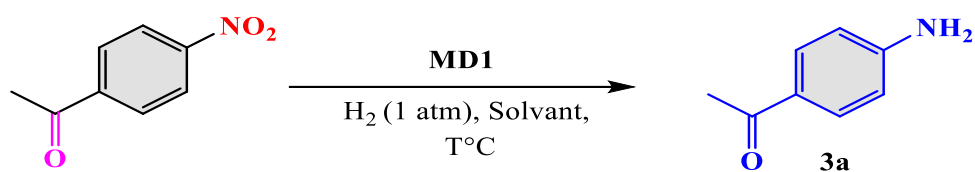
Figure 54 : Réutilisation du catalyseur MD1.

Malgré les résultats intéressants obtenus, nous avons décidé d'abandonner cette étude, à cause de la nécessité d'utiliser un agent de transfert de phase (TBAB).

2.3 Hydrogénation de nitroarènes en amines aromatiques

L'activité catalytique du catalyseur **MD1** a été évaluée dans la réaction d'hydrogénation chimiosélective de nitroarènes en amines aromatiques. La 4-nitroacétophénone a été utilisée comme substrat modèle en présence de 5 méquiv. du catalyseur, dans des solvants « verts » sous pression atmosphérique de H₂ pendant 24 h (Tableau 5). Il s'est avéré que seules des traces de produit **3a** sont observées lorsque la réaction est effectuée dans l'éthanol à température ambiante (entrée 1). Un résultat identique est observé lorsque la température est portée à 60°C (entrée 2) et même à 120°C en utilisant le propane-1,2-diol comme solvant.²⁴⁹ L'absence de résultats concluants nous a poussés à arrêter cette étude.

Tableau 5 : Activité des catalyseurs DMI pour l'hydrogénation de la 4-nitroacétophénone



Entrée ^{a)}	Solvant	T°C	Pd (méquiv.)	durée (h)	Rendement (%) ^{b)}
1	EtOH	25	5	24	Traces
2	EtOH	60	5	24	Traces
3	Propane-1,2-diol	120	5	24	Traces

a) Réactions réalisées avec la 4-nitroacétophénone (2 mmol), et le Pd supporté (5 méquiv.) dans un solvant (10 mL) ; b) Rendements calculés par RMN-¹H après retrait du catalyseur avec un aimant, concentration et séchage du produit de réaction sous vide.

3 Conclusions et perspectives

L'extension de l'utilisation du catalyseur **MD1** à l'hydrogénation de nitroarènes n'a pas fonctionné, ce qui nous a poussés à nous interroger sur l'influence de la méthode de synthèse du catalyseur sur sa morphologie. En effet, une synthèse directe d'un catalyseur supporté sur carbone mésoporeux conduit inévitablement à des NPs métalliques confinées dans une matrice carbonée et peut-être pas assez accessibles pour mener à bien une réaction de Mizoroki-Heck ou une réduction de nitroarènes. De plus la présence de nanoalliages dans le matériau et plus précisément du Co, dont le rôle est de permettre une récupération magnétique du matériau, pourrait empêcher la catalyse de certaines réactions.

Dans la suite du travail nous avons alors décidé d'étudier une autre approche pour la préparation du catalyseur afin d'obtenir des NPs de Pd plus accessibles et réparties de manière plus homogène sur le support carboné.

Ce travail nous permettra également de déterminer quelle est l'influence de la méthode d'élaboration du catalyseur sur son activité catalytique en chimie fine.

**Chapitre 3 : Préparation par
voie indirecte de NPs de Pd
supportées sur carbone
mésoporeux. Applications en
chimie fine.**

1 Préparation de NPs de Pd supportées sur carbone mésoporeux MD2, MI1, MI2 et MI3

Afin de rendre les NPs plus accessibles et de mieux contrôler leur taille, les catalyseurs **MI1-MI3** ont été préparés selon une méthode de synthèse indirecte (MI) en deux étapes successives impliquant d'abord la préparation du support carboné mésoporeux, puis dans un deuxième temps l'introduction des NPs de Pd dans le réseau carboné (Figure 55). Ainsi, une résine phénolique a été préparée par auto-assemblage de phloroglucinol et de glyoxal en présence du tensioactif Pluronic F-127 dans l'éthanol, puis calcinée à 600 °C sous atmosphère d'argon, ce qui a permis d'obtenir un carbone mésoporeux. Ce matériau a ensuite été imprégné à l'aide d'une solution de H_2PdCl_4 dans l'éthanol suivie d'une réduction thermique par un mélange Ar/ H_2 à trois températures différentes : 300 °C, 450 °C et 600 °C qui conduit respectivement aux catalyseurs **MI1**, **MI2** et **MI3**. L'objectif a été d'étudier l'influence de la température sur la taille des NPs de Pd et leur activité catalytique. Cette méthode de préparation devrait permettre des distributions plus homogènes des NPs sur l'ensemble du matériau carboné et améliorer leur accessibilité. Par ailleurs, un matériau carboné mésoporeux contenant des NPs de Pd obtenu par méthode directe (**MD2**) a également été préparé afin de pouvoir comparer son activité à celle des trois catalyseurs préparés par méthode indirecte. Le catalyseur **MD2** a été préparé en utilisant une approche identique à celle décrite pour la préparation de **MD1** mais en absence de sel de cobalt. Cette voie de synthèse a permis de générer au cours d'une même étape le carbone mésoporeux et les NPs de Pd obtenues par carboréduction. Il convient de noter que toutes les préparations de carbones mésoporeux contenant du Pd effectuées ici sont rapides et respectueuses de l'environnement puisque seuls des précurseurs non toxiques et souvent biosourcés sont impliqués.

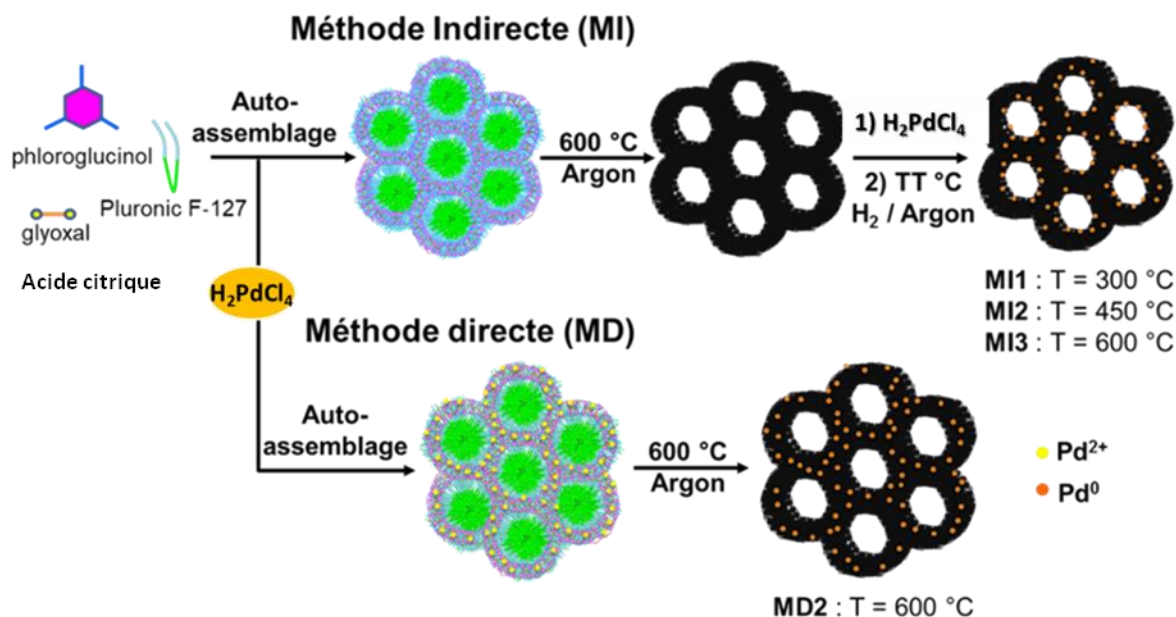


Figure 55 : Schéma de synthèse en deux étapes (méthode indirecte, MI) et en une étape (méthode directe, MD) des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2.²⁵⁰

2 Caractérisations des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2

2.1 Analyse de MI1, MI2, MI3 et MD2 par diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs a été tout d'abord étudiée par la diffraction des rayons X (Figure 56). Les diffractogrammes des catalyseurs **MI2**, **MI3** et de **MD2** ont montré l'existence de plusieurs pics positionnés à 40,0°, 46,6°, 68,1°, 82,0° et 86,5°, correspondant respectivement aux plans (111), (200), (220), (311) et (222) de la structure cristalline cubique à faces centrées du Pd selon la base de données COD 9009820. Si l'on compare le diffractogramme des catalyseurs **MI1-MI3** préparés à différentes températures, on peut voir que celui du catalyseur **MI1** obtenu à 300 °C présente des pics de Pd très larges se distinguant mal des pics du carbone. Cette observation indique généralement la présence de NPs de Pd de très petite taille. En effet, lorsque la taille des NPs diminue, la largeur des pics augmente. Un tel comportement a été observé dans d'autres travaux sur plusieurs types de particules²⁵¹.

Lorsque la température du traitement thermique passe de 300 °C (**MI1**) à 600 °C (**MI3**), on observe une augmentation considérable de la hauteur des pics et une diminution de leur largeur à mi-hauteur, ce qui indique une augmentation de l'indice de cristallinité des NPs de Pd et donc de leur taille. Le pic autour de 22° a été attribué au plan (002) de réflexion du carbone graphitique, et son allure large a indiqué que les supports carbonés mésoporeux sont désordonnés avec un faible taux de graphitisation.

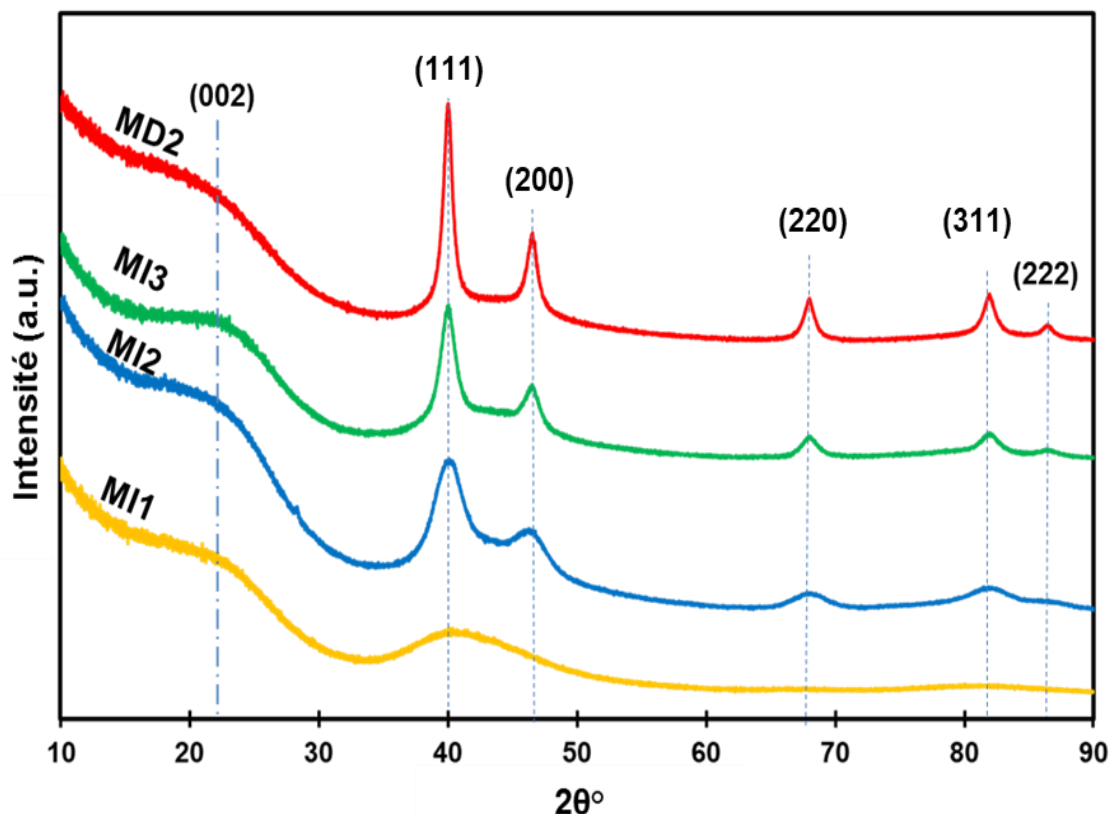


Figure 56 : Diffraction des rayons X des catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2**.²⁵⁰

Pour avoir une idée de la taille moyenne des NPs de Pd, l'équation de Scherrer a été appliquée au pic (220) uniquement pour les catalyseurs **MI2** et **MI3** étant donné que **MI1** présente des pics non exploitables. Elle montre que la taille des cristallites de Pd augmente de 4,0 nm à 7,4 nm, en passant du matériau **MI2** (préparé à 450 °C) au matériau **MI3** (préparé à 600 °C). Si l'on compare maintenant les deux catalyseurs préparés à la même température (600 °C) mais en utilisant des voies de synthèses différentes, l'une indirecte (matériau **MI3**) et l'autre directe (matériau **MD2**), on peut observer que l'intensité des pics est plus forte et leur largeur à mi-hauteur plus faible pour le matériau **MD2**. Cela se traduit par une taille de cristallites plus

élevée de 9,5 nm pour le matériau **MD2** alors qu'elle était de 7,4 nm pour le matériau **MI3** (tableau 6).

Tableau 6: Caractéristiques des NPs de Pd des catalyseurs MI1-MI3 et MD2.

Catalyseur	Taille de NPs de Pd (nm) ^{a)}	Taille des cristallites de Pd (nm) ^{b)}	Pd (%) ^{c)} obtenu par dosage par voie humide	Pd (%) ^{d)} obtenu par XPs	Pd ²⁺ (%) ^{e)}
MI1	1,2	-	2,30	1,48	25,82
MI2	3,4	4,0	2,30	2,40	10,83
MI3	6,2	7,4	2,30	3,15	5,62
MD2	7,0	9,5	2,23	0,90	34,43

^{a)} Déterminé par MET; ^{b)} Déterminé par DRX; ^{c)} Teneur totale en Pd déterminée après minéralisation du catalyseur et analyse par UV-visible. ^{d)} Teneur surfacique totale en Pd, déterminée par XPS; ^{e)} Pourcentage du Pd en surface se trouvant à l'état d'oxydation II, déterminé par XPS.

2.2 Analyse par microscopies électroniques à transmission (STEM ou MET) des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2.

Afin d'obtenir plus d'informations sur la morphologie des catalyseurs, des analyses par microscopie électronique en transmission à balayage ont été réalisées pour les catalyseurs **MI1** (Figure 57a) ainsi que des analyses par microscopie électronique à transmission pour les catalyseurs **MI2** (Figure 57b), **MI3** (Figure 57c) et **MD2** (Figure 57d). Les images des catalyseurs ont montré une distribution homogène des NPs de Pd pour tous les catalyseurs. Les histogrammes de distribution de tailles des particules (Figure 57) ont montré des tailles moyennes de NPs de Pd de 1,2 nm, 3,4 nm, 6,2 nm et 7,0 nm respectivement pour les catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2**. On peut également remarquer que pour le catalyseur **MI1**, les NPs de Pd sont réparties sur l'ensemble du carbone (Figure 57a). L'augmentation de

la taille des NPs lorsque la température de réduction par H₂ augmente déjà observée par DRX est confirmée ici, la valeur obtenues par ces deux méthodes était globalement en accord (Tableau 6).²⁵² Ce phénomène bien connu, est appelé maturation d'Ostwald et entraîne une diminution du nombre total de NPs et une augmentation de la taille moyenne des NPs avec la température. En effet les NPs les plus petites sont thermodynamiquement moins stables et ont donc tendance à s'agréger pour former des particules plus grandes et donc plus stables. Il est donc facile dans le cas d'une synthèse en deux étapes de contrôler la taille des NPs de Pd.

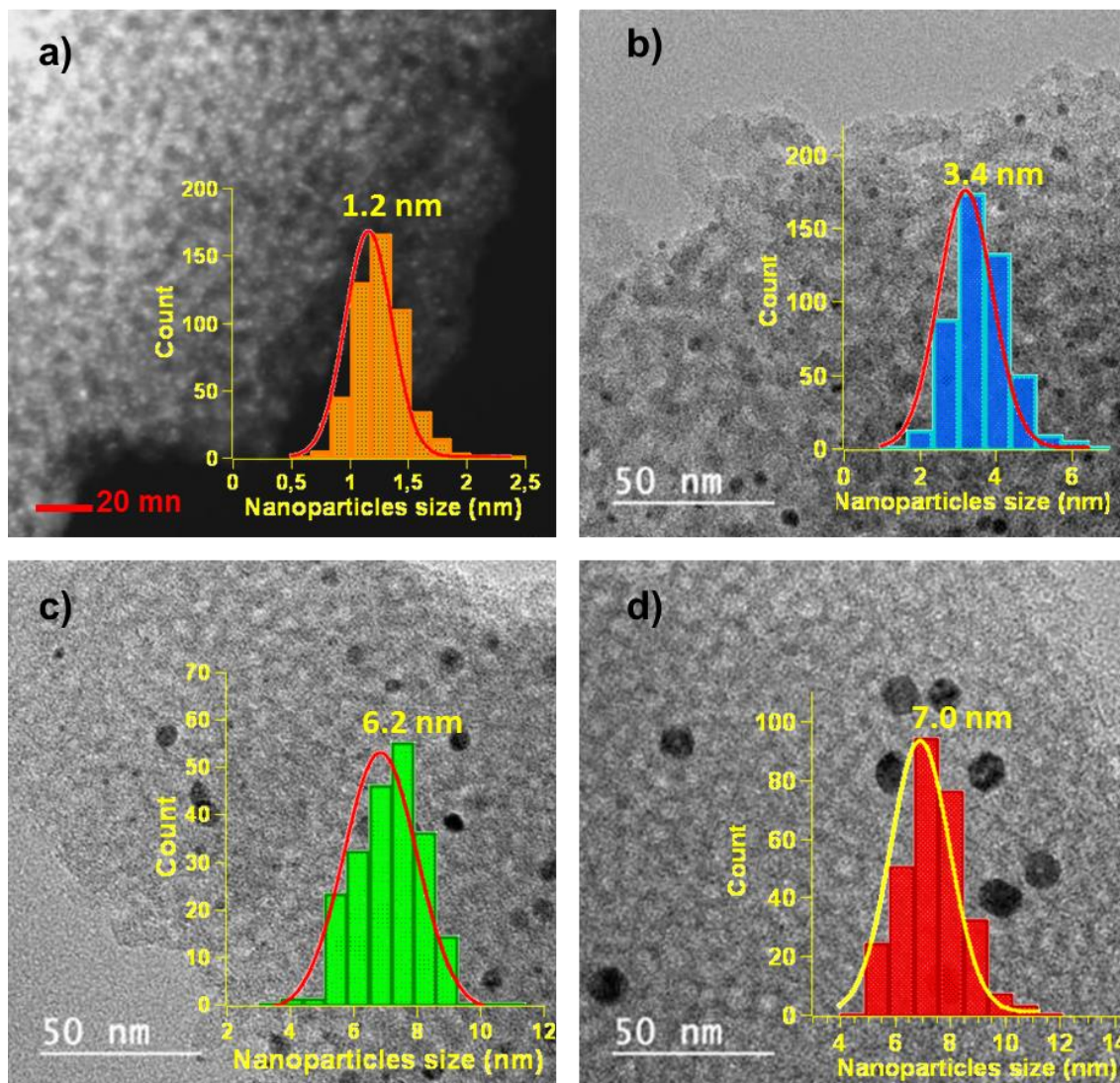


Figure 57: (a) Image STEM et histogramme de distribution de la taille des particules des catalyseurs M11 (Couleurs inversées par rapport au TEM, NPs de Pd apparaissent blanches). (b,c,d) Images MET et histogrammes de distribution de la taille des particules de (b) M12, (c) M13 et (d) MD2.²⁵⁰

Les différences de taille des NPs (6,2 nm pour **MI3** contre 7,0 nm pour **MD2**) peuvent être expliquées par l'utilisation de deux processus de synthèse (indirect ou direct). Dans la méthode indirecte, le matériau carboné est imprégné d'une solution de H_2PdCl_4 , ce qui permet aux groupes fonctionnels oxygénés présents (-OH, -COOH, -COOR, -COR ...) à la surface du carbone (Figure 58) de coordonner le sel de Pd et d'assurer ensuite une répartition homogène des NPs de Pd sur l'ensemble du matériau.^{253,254} Par conséquent, l'imprégnation du support carboné par le sel de Pd favorise la formation de petites particules dispersées.

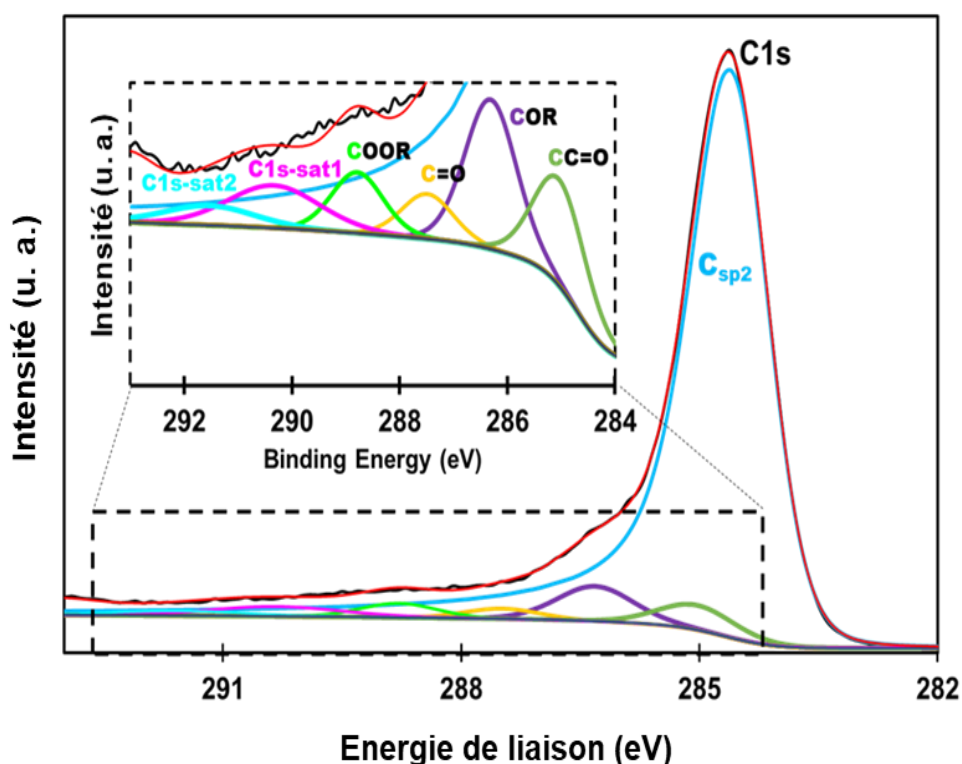


Figure 58: Spectres XPS haute résolution déconvolués du pic de C1s, du carbone mésoporeux.²⁵⁰

Le traitement thermique sous mélange Ar/H₂ est d'une grande importance dans la formation des NPs de Pd. Au cours de cette étape, En raison des interactions avec les groupes fonctionnels oxygénés présents sur le support carboné, il y a probablement d'abord formation de PdO à partir de H_2PdCl_4 . Dans une deuxième étape, ce PdO est réduit par H₂ en NPs de Pd. Un traitement thermique à 300 °C est suffisant pour obtenir des NPs de Pd de petite taille (1,2 nm) et bien dispersées. Des traitements thermiques à des températures plus élevées (450-600 °C), permettent la formation de NPs de Pd de plus grandes tailles (3,4 nm et 6,2 nm) avec une

distribution de taille plus large. Or dans le cas de la préparation du matériau **MD2** par synthèse directe, les mécanismes sont probablement plus complexes puisque les formations du matériau carboné et des NPs de Pd se sont produites au cours de la même étape. En solution, les précurseurs du carbone, le tensioactif et le sel de Pd ont été mélangés de manière homogène au niveau moléculaire. La résine phénolique (phloroglucinol-glyoxal) a ensuite été formée et co-assemblée avec l'agent de structuration Pluronic F-127 par liaison hydrogène. La dispersion du sel de Pd dans cet assemblage a très probablement été assurée par ses interactions avec les groupes oxygénés des précurseurs (-OH, aldéhyde)²⁵⁵ et avec acide citrique qui peut complexer Pd(II). Cette dispersion limite dans une mesure la taille des NPs formées pendant le traitement thermique.²⁵⁶ A des températures inférieures à 400 °C, la décomposition de la résine phénolique et du tensioactif se poursuit²⁵⁷ et du PdO a probablement été généré à partir des complexes de Pd(II) en raison de la présence de groupes fonctionnels contenant de l'oxygène. Les NPs de Pd sont formées par la réaction de carboréduction à plus haute température (jusqu'à 600°C) et sont probablement plus intégrées dans la structure du carbone que dans le cas des catalyseurs obtenus par la voie indirecte où elles seraient plutôt placées à la surface des pores, ce qui modifierait donc leur accessibilité lors de la catalyse. Par conséquent, la formation et la croissance des NPs de Pd pendant la préparation peuvent expliquer les variations de taille observées entre les catalyseurs **MI3** et **MD2**.

2.3 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2

L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été réalisée pour étudier la chimie de surface des catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2** (Figure 59). Les courbes des trois catalyseurs montrent l'existence de trois pics positionnés à 284 eV, 334 eV et 532 eV, attribués respectivement aux C1s, Pd3d et O1s.

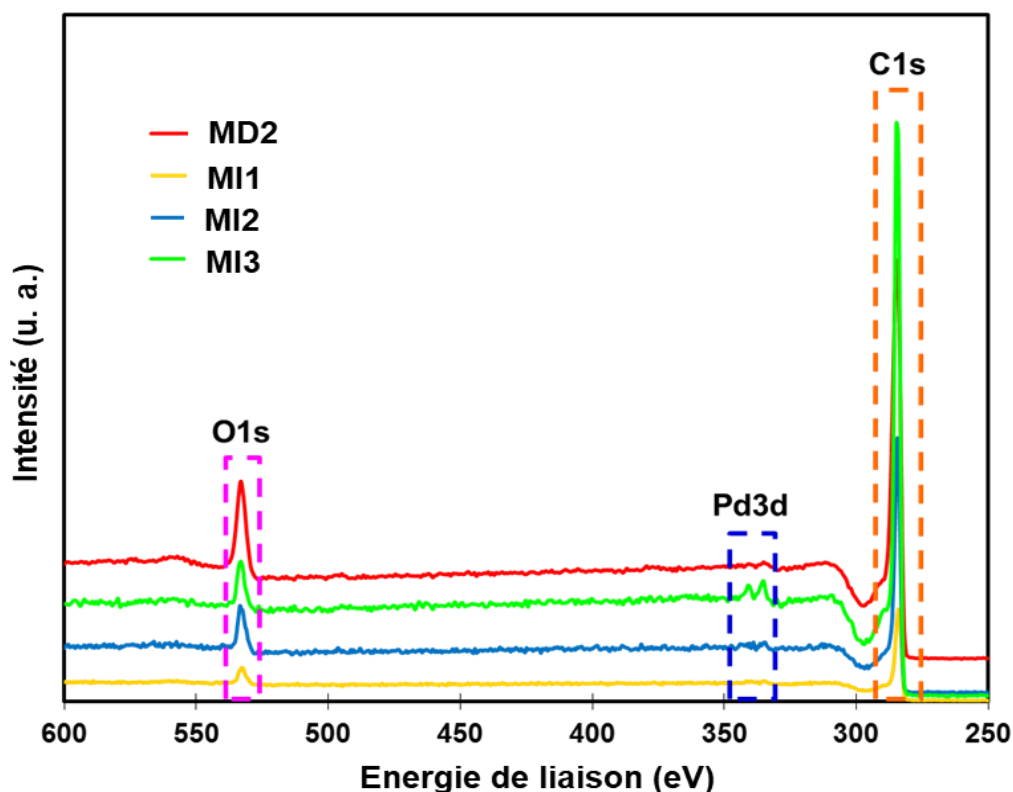


Figure 59: Analyse XPS des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD.²⁵⁰

La déconvolution du pic de C1s a donné naissance aux cinq gaussiennes (Figure 60b) : un pic intense à 284,4 eV correspondant au Csp² et quatre autres pics situés respectivement à 284,9 eV, 286,0 eV, 287,3 eV et 288,8 eV, attribués à plusieurs types de groupes fonctionnels oxygénés (C-C=O), (C-OR), (C=O) et (-COOR). Les spectres haute résolution Pd 3d des catalyseurs MI1-MI3 et MD2 (Figure 60c-f) montrent deux pics positionnés à 336 eV et 341 eV, correspondants à Pd3d_{5/2} et Pd3d_{3/2}. Chaque pic a été déconvolué en deux composants, à savoir le Pd métallique, (Pd(0)) et l'oxyde Pd(II). Le pourcentage de PdO à la surface des NPs de Pd varie dans l'ordre suivant : MD2>MI1>MI2>MI3, comme le montre le Tableau 6. La tendance à l'augmentation du pourcentage de PdO pour la série MI est liée à la taille des NPs Pd : les NPs de Pd sont d'autant plus sensibles à l'oxygène présent dans l'air que leur taille est petite.²⁵⁸ Cependant, le catalyseur MD2 préparé par la méthode directe présente de grandes quantités de PdO à la surface du carbone, ce résultat peut être associé au fait que la réduction en Pd(0) a été faite par le carbone et non pas par l'hydrogène. On peut remarquer que le matériau MD2 présente une quantité importante de groupes fonctionnels oxygénés en surface (pourcentage de surface de O : 10,53%).

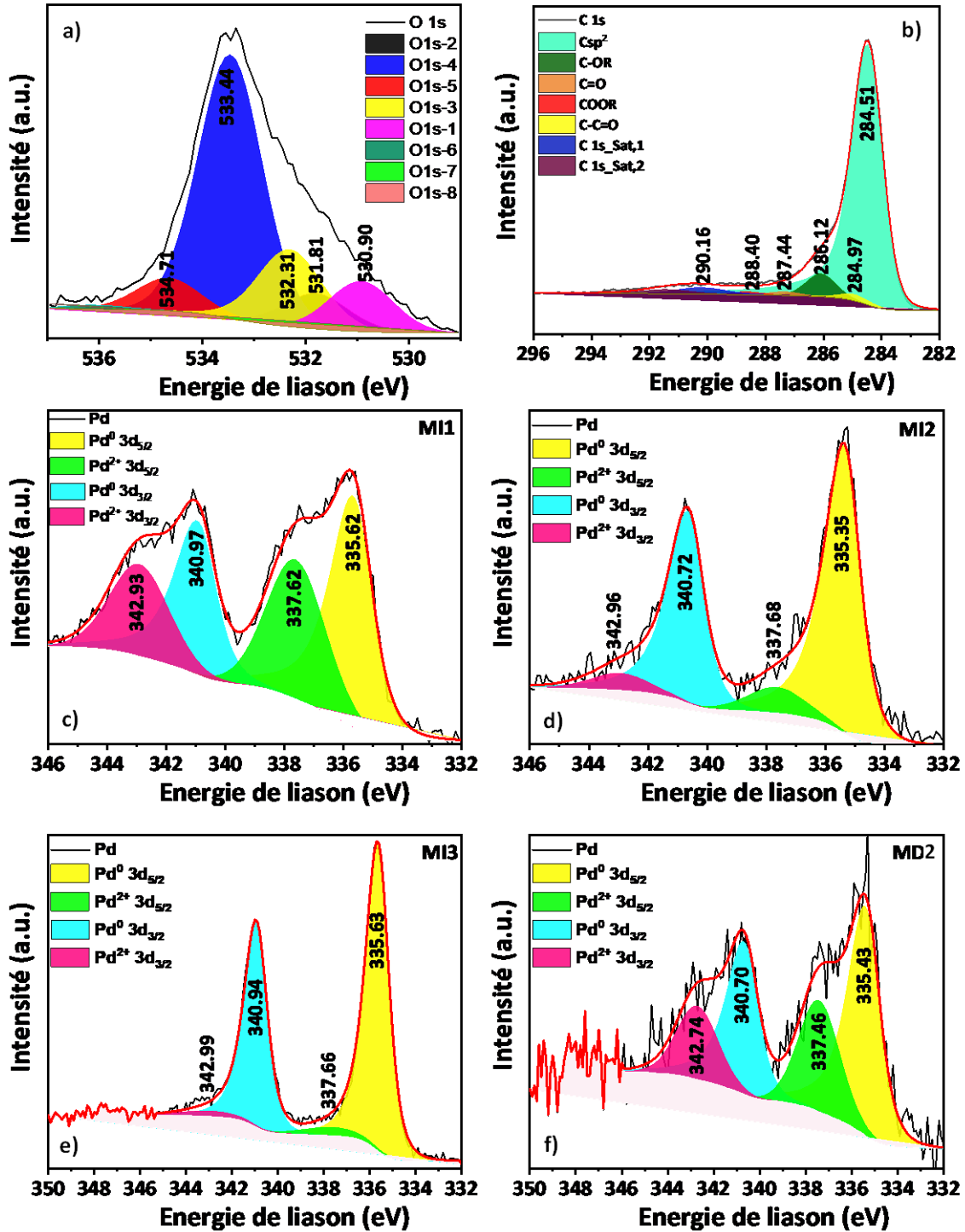


Figure 60: Spectres XPS haute résolution déconvolués a) du pic de O1s du catalyseur M11 b) du pic de C1s du catalyseur M11, et des pics Pd3d de c) M11, d) M12, e) M13 et f) MD2.²⁵⁰

Les teneurs en Pd des catalyseurs M11-MI3 et de MD2 ont ensuite été comparées en utilisant soit un dosage de Pd après minéralisation complète des catalyseurs, soit une analyse par XPS

(Tableau 6). Il convient de noter que les catalyseurs **MI1-MI3** et **MD2** ont été préparés en utilisant la même quantité de précurseur de Pd, ce qui correspond à une teneur massique en Pd prévue d'environ 2,3 %. La teneur en Pd mesurée après minéralisation complète suivie d'un dosage spectrophotométrique est bien d'environ 2,3 % pour les quatre catalyseurs. Les teneurs en Pd des catalyseurs **MI1-MI3** et de **MD2** trouvées par XPS étaient respectivement de 1,48%, 2,40%, 3,15% et 0,9%. Pour comprendre ces valeurs, il faut rappeler que l'XPS n'analyse que la surface des catalyseurs (max. 10 nm en profondeur). L'augmentation de la teneur en Pd de la surface observée entre **MI1** et **MI3** pourrait donc s'expliquer par la proportion plus importante des NPs de Pd situées en surface lorsque leur taille est plus importante. La surface du catalyseur **MD2** présente la plus faible quantité de Pd (0,9 %), ce qui est davantage lié à l'incorporation de Pd directement lors de la formation de la charpente de carbone, ce qui donne des NPs de Pd plus confinées (à la fois dans les pores et les parois).

2.4 Analyse de la porosité des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

La porosité des catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2** a été étudiée par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote (Figure 61a). Les isothermes présentent deux parties différentes, c'est-à-dire le type I dans le domaine de basse pression $P/P_0 < 0,1$, montrant la présence de micropores, et le type IV caractérisé par la présence d'une hystérésis de type H1, prouvant la présence de mésopores uniformes. Les surfaces spécifiques ont été calculées par l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) et les distributions de taille des pores (Figure 61b) ont été déterminées par la méthode DFT en supposant une géométrie de pore en forme de fente (Tableau 7). La surface spécifique des catalyseurs est passée de $734 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **MI1** à $824 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **MI3**, ce qui pourrait être lié à la taille des NPs de Pd et à leur emplacement dans le matériau carboné, puisque le support carboné est identique pour **MI1**, **MI2**, **MI3** et que la teneur en Pd est d'environ 2,3 % pour tous les catalyseurs (Tableau 6). Dans le catalyseur **MI1**, la taille des NPs de Pd est très petite (environ 1,2 nm) et certaines des NPs sont probablement localisées dans les micropores du carbone (pores de taille $< 2,0 \text{ nm}$), ce qui a entraîné un certain blocage des pores et une diminution de la surface spécifique. Le fait que

le volume microporeux (V_{micro}) soit plus faible ainsi que la faible teneur en Pd de la surface du catalyseur **MI1** ont confirmé cette hypothèse. Pour le catalyseur **MI2**, les NPs de Pd sont plus grandes (environ 3,4 nm) que pour **MI1** (environ 1,2 nm), ce qui fait qu'une grande partie des NPs ne peuvent pas bloquer les pores et donc que la surface spécifique est plus grande. Le catalyseur **MI3** contient des NPs de Pd encore plus grandes (environ 6,2 nm) incapables de s'insérer dans les petits pores, ce qui donne un catalyseur présentant une surface spécifique encore plus grande. Les NPs de Pd étaient donc situées soit à la surface du carbone, soit dans les mésopores de plus grande taille (moyenne de 5,4 nm). Ces résultats sont conformes à la teneur en Pd des surfaces déterminée par l'analyse XPS (voir ci-dessus). Les volumes totaux de pores des catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2** sont composés principalement des volumes des mésopores ($\sim 0.44 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) et secondairement des volumes microporeux ($\sim 0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). On peut considérer que l'importance de la surface spécifique et du volume des pores favorise l'accès aux sites catalytiques, les NPs de Pd, et donc l'activité catalytique. Enfin, la comparaison du catalyseur **MI3** avec le **MD2** (Figure 62b et Tableau 7) n'a pas montré de différences significatives en termes de surface spécifique et de volume microporeux, mais une diminution du volume mésoporeux et de la taille des mésopores (environ 4,9 nm).

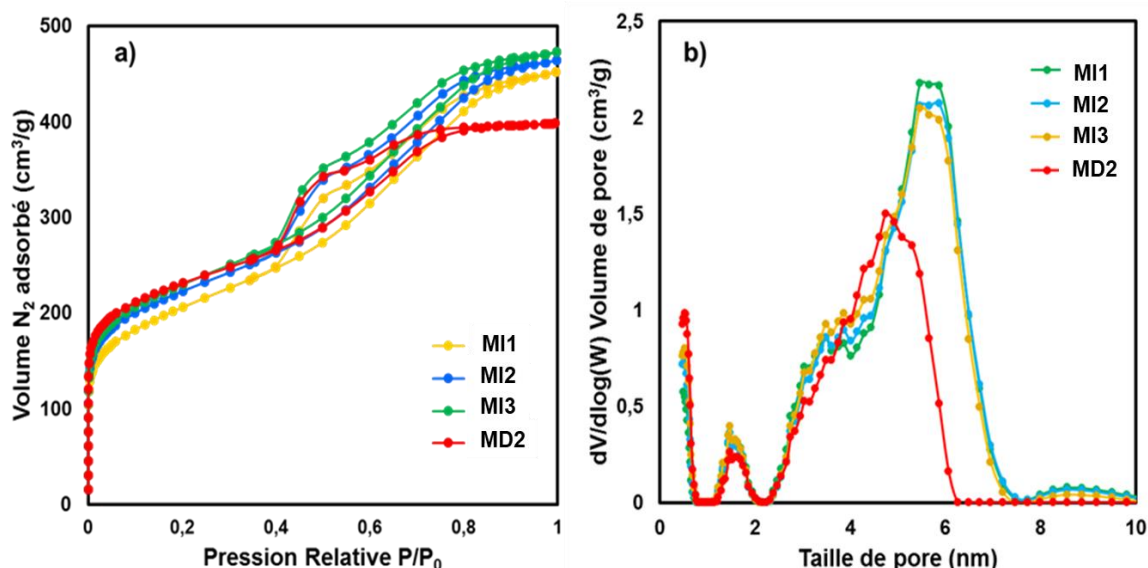


Figure 61 : (a) Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote pour **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD** et (b) Distribution de la taille de leurs pores.²⁵⁰

Tableau 7: Propriétés de texture et de structure des catalyseurs au Pd.

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{mésop} (cm ³ /g)	Taille de pore moyenne (nm)
MI1	734	0,7	0,25	0,45	5,6
MI2	800	0,72	0,28	0,44	5,6
MI3	824	0,73	0,29	0,44	5,4
MD2	841	0,62	0,3	0,32	4,9

V_T: volume total de pore, V_{micro}: volume microporeux déterminé la méthode Dubinin–Astakhov, V_{meso}: volume mésoporeux.

3 Application des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 en chimie fine

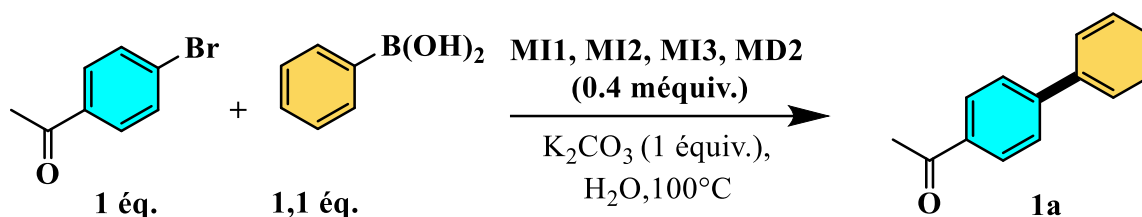
3.1 Etude de l'activité catalytique des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura

3.1.1 Optimisation des conditions de la réaction

L'activité catalytique des quatre catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 a été testée pour la réaction de Suzuki-Miyaura dans l'eau en utilisant en utilisant la 4-bromoacétophénone et l'acide benzèneboronique comme substrats modèles et 0,4 méquiv. de Pd supporté. Le suivi cinétique de la réaction montre que le catalyseur MI1 est plus actif que les catalyseurs MI2,

MI3 et **MD2** (Tableau 8). Cette différence pourrait être liée à la petite taille des NPs de Pd, l'activité du catalyseur pouvant dépendre de la surface totale des NPs. L'étude a ensuite été poursuivie avec le seul catalyseur **MI1** puisqu'il possède une activité catalytique supérieure à celle des autres catalyseurs.

Tableau 8 : Etude cinétique de la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura en présence des catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2**.

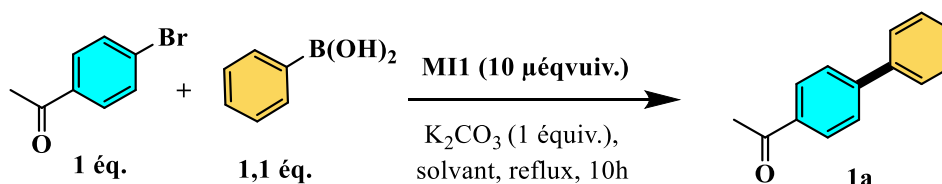


Entrée ^{a)}	Catalyseur	Temps (min)	Rendement (%) ^{b)}
1	MI1	150	99
2	MI2	150	78
3	MI3	150	70
4	MD2	150	62
5	MI2	180	99
6	MI3	200	99
7	MD2	210	99

(a) Réactions effectuées en présence de 4-bromoacétophénone (1,0 équiv.), d'acide benzèneboronique (1,1 équiv.), de MI1 (0.4 méquiv.), de K₂CO₃ (1,2 équiv.) dans l'eau à reflux. (b) Rendements calculés par RMN-¹H du mélange réactionnel brut.

L'activité catalytique du matériau **MII** a été étudiée dans d'autres solvants « verts » (eau, éthanol ou mélanges EtOH / H₂O) en utilisant les mêmes substrats modèles (Tableau 9). Pour chacun de ces solvants le biaryle attendu a été obtenu avec des rendements quasi-quantitatifs (entrées 1-4). Il est important de noter qu'il est possible de réaliser ce couplage avec d'infimes traces de Pd (10 μéquiv seulement de **MII** alors que 10 méquiv. de **MDI** étaient nécessaires). Cela constitue un résultat majeur pour le couplage de Suzuki-Miyaura dans l'eau car généralement des quantités de Pd bien plus importantes sont utilisées dans la littérature.^{259,260,261} Par ailleurs le remplacement de l'eau par des solvants organiques habituels pour ce type de réaction (DMF, ACN, toluène) n'a à nouveau donné que des traces de biaryle (entrées 5-7).

Tableau 9 : Influence du solvant sur le couplage de Suzuki-Miyaura en présence du catalyseur MII



Entrée	Solvant	Rendement (%) ^b
1 ^a	H ₂ O	99 (98) ^c
2 ^a	EtOH	99
3 ^a	EtOH/H ₂ O (50:50)	99
4 ^a	EtOH/H ₂ O (95:5)	99
5 ^a	Toluène	0
6 ^a	Acétonitrile	0
7 ^a	DMF	< 5

(a) Réactions effectuées en présence de 4-bromoacétophénone (1,0 équiv.), d'acide benzèneboronique (1,1 équiv.), de MII (10 μéquiv.), de K₂CO₃ (1,2 équiv.) dans un solvant à reflux. (b) Rendements calculés par RMN-¹H du mélange réactionnel brut. (c) Rendement isolé.²⁶²

3.1.2 Détermination de la nature hétérogène ou homogène de la catalyse dans le couplage de Suzuki-Miyaura

Pour déterminer la nature de la catalyse, un test de filtration à chaud a été effectué. Après 2 h de réaction entre la 4-bromoacétophénone et l'acide benzèneboronique dans les conditions optimales de l'entrée 1, Tableau 9 (rendement à ce point : 64 %), le catalyseur a été filtré sur une membrane en téflon de 0,2 μm et le filtrat a été chauffé à reflux pendant 8 h supplémentaires ce qui porte le rendement à 74 %. Ce résultat montre que les entités solubles de Pd ne semblent jouer qu'un rôle mineur dans la catalyse. La quantité de Pd résiduelle présente dans le brut réactionnel en fin de réaction a aussi été déterminée après filtration du catalyseur suivie de la minéralisation du mélange réactionnel. Les pertes en Pd sont $< 0,9\%$ de la quantité initiale utilisée (10 $\mu\text{equiv.}$). Il est intéressant de noter que les pertes en Pd sont extrêmement faibles en valeur absolue : 0,1 μequiv du produit de départ soit 0.05 ppm si $M = 200$. Ainsi, il est possible d'obtenir même sans purification des produits pratiquement exempts de Pd, contenant bien moins des 5 ppm de Pd fixés par l'industrie pharmaceutique.

La morphologie du catalyseur **MI1** après une utilisation a ensuite été étudiée par TEM. Les NPs de Pd, restent inchangées par rapport à celles du catalyseur fraîchement préparé (Figure 62) : elles conservent leur petite taille (1,3 nm), sans phénomène d'agrégation. Il convient enfin de noter que le catalyseur **MI1** peut être stocké pendant plusieurs mois sans précautions particulières et qu'aucune perte d'efficacité n'a été observée.

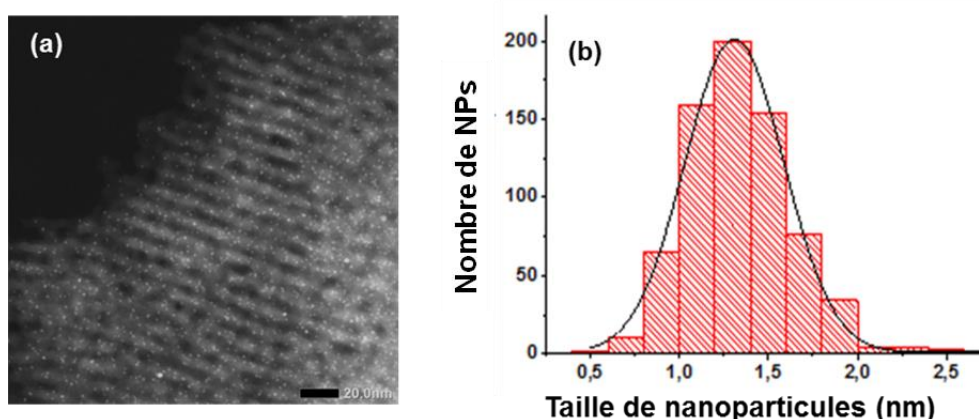


Figure 62 : (a) Image STEM du matériau MI1 après une utilisation (Couleurs inversées par rapport au TEM, les NPs de Pd apparaissent blanches). (b) Distribution des tailles de NPs du matériau MI1 après une utilisation.²⁶²

3.1.3 Synthèses de biaryles

Divers biaryles ont ensuite été préparés dans les conditions réactionnelles optimisées (Tableau 9, entrée 1). Le couplage de la 4-bromoacétophénone avec différents acides arèneboroniques a conduit aux biaryles correspondants avec de très bons rendements. La réaction de l'acide benzèneboronique avec des bromures d'aryles portant des groupes électroattracteurs ou électrodonneurs permet également d'obtenir les biaryles souhaités (Figure 63). Toutefois, il convient de noter que certains couplages, en particulier ceux où le groupe électrodonneur est porté par le bromure d'aryle, ont nécessité l'utilisation d'une quantité de Pd supporté plus importante mais toujours très faible (0,1 méquiv.). Enfin, les couplages croisés de l'acide 3-thiophèneboronique avec la 4-bromoacétophénone et de l'acide benzèneboronique avec la 3-bromopyridine ont échoué même en présence de 50 μ equiv de Pd supporté.

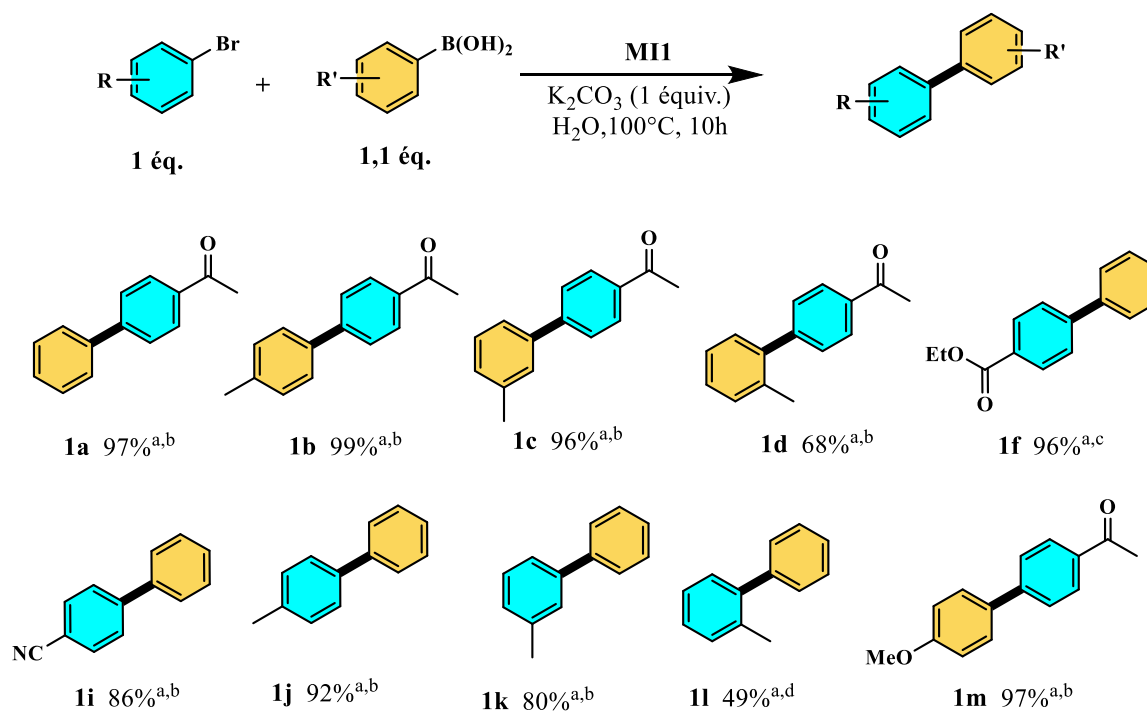


Figure 63 : Préparation de divers biaryles en utilisant le catalyseur M11.²⁶²

(a) Rendements isolés après purification sur colonne de gel de silice, (b) Réaction réalisée en présence de 10 μ equiv de Pd, (c) Réaction réalisée en présence de 50 μ equiv de Pd, (d) réaction réalisée en présence de 55 μ equiv de Pd, (e) réaction réalisée en présence de 100 μ equiv de Pd.

3.1.4 Comparaison de l'activité catalytique du catalyseur **MI1** avec des catalyseurs de la littérature

L'activité du catalyseur **MI1** a ensuite été comparée à celle d'autres catalyseurs hétérogènes décrits dans la littérature pour les réactions de Suzuki-Miyaura dans l'eau (Tableau 10). Le catalyseur **MI1** est l'un des plus actifs en termes de quantité de Pd supporté nécessaire et de TOF. Il est à noter que le matériau **MI1** présente également les NPs de Pd de plus petites tailles. Ceci, ajouté à leur bonne accessibilité et à la nature hydrophile du carbone mésoporeux, pourrait expliquer la très forte activité du catalyseur **MI1**.

Tableau 10: Étude comparative des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de Suzuki-Miyaura dans l'eau

Entrée	Catalyseur / additif	Pd méquiv.	Taille de particules (nm)	TOF h ⁻¹
1	MI1	0,01	1,2	10000
2 ²⁶³	nano- Pd/gC ₃ N ₄	0,94	15	11000
3 ²⁶⁴	PdNPs@ montmorillonite traitement acide	0,7	<10	60
5 ²⁶⁵	PdNPs@ coplymère ionique, TBAB	0,1	2–5	4950
6 ²⁶⁶	Pd@β- cyclodextrine	5	-	400
7 ²⁰³	PdNPs@oak gum	3	5–7	60
8 ²⁶⁷	Pd@MgO- CQD	3	2–6	150
9 ²⁶⁸	Pd NPs@Eum	0,5	2–3	1000

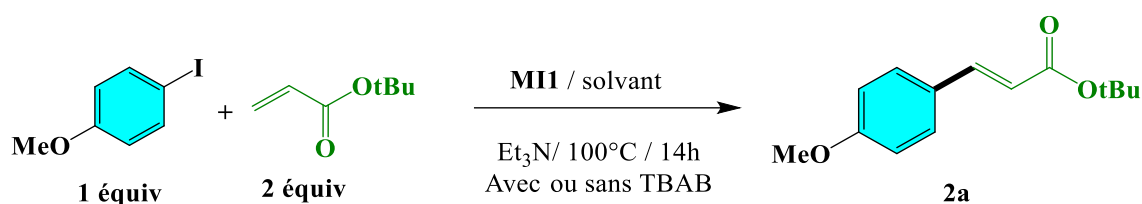
3.1.5 Conclusion sur la réaction de Suzuki-Miyaura

Le catalyseur **MI1** a permis des réactions de Suzuki-Miyaura dans l'eau en présence de quantités faibles de Pd supporté (10 μ equiv. dans la plupart des cas, à la place de 10 méquiv. pour le catalyseur **MD1**). Le catalyseur **MI1** représente à ce jour l'un des catalyseurs hétérogènes les plus actifs pour les réactions de Suzuki-Miyaura dans l'eau, ce qui permet d'obtenir des produits presque exempts de Pd après la réaction.

3.2 Etude de l'activité catalytique du matériau **MI1** dans la réaction de couplage de Mizoroki-Heck

L'activité catalytique du catalyseur **MI1** a été testée dans la réaction de couplage de Mizoroki-Heck (Tableau 11) en utilisant le 4-iodoanisole et l'acrylate de *tert*-butyle comme substrats modèles. La réaction n'a pas fonctionné en présence de 20 méquiv. de Pd dans l'eau (entrée 1), l'éthanol (entrée 2) ou un mélange 1 : 1 EtOH/eau (entrée 3). En présence de l'agent de transfert de phase TBAB, la réaction a conduit à l'alcène attendu en présence de 3 méquiv. de Pd supporté (entrée 4).

Tableau 11 : Optimisation des conditions de la réaction de Mizoroki-Heck.



Entrée ^a	Quantité de Pd (méquiv.)	Solvant	TBAB (équiv.)	Rendement (%) ^b
1	20	H ₂ O	0	Pas de réaction
2	20	EtOH	0	Pas de réaction
3	20	H ₂ O/EtOH (1 : 1)	0	Pas de réaction
4	3	H ₂ O	0,2	98

a) Réactions réalisées avec le 4-iodoanisole (0,5 mmol, 1 équiv.), l'acrylate de *tert*-butyle (1 mmol, 2 équiv.), Et₃N (1,5 mmol, 3 équiv.) et un solvant (1,5 mL). b) Calcul des rendements par RMN-¹H du mélange réactionnel brut.

Malgré le résultat encourageant obtenu pour la réaction de Mizoroki-Heck dans l'eau en présence de TBAB, l'étude n'a pas été poursuivie par manque de temps.

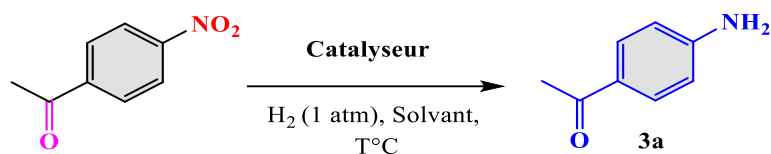
3.3 Etude de l'activité des catalyseurs MI1, MI2, MI3 et MD2 pour l'hydrogénation de nitroarènes

3.3.1 Optimisation des conditions de la réaction

Pour comprendre la relation entre les caractéristiques des catalyseurs au Pd supporté sur carbones mésoporeux et leur activité catalytique pour l'hydrogénation des nitroarènes, la 4-nitroacétophénone a été utilisée comme substrat modèle et la réaction a été effectuée en présence d'un des catalyseurs MI1, MI2, MI3 ou MD2 dans l'éthanol à température ambiante sous 1 atm de H₂ (Tableau 12). Le catalyseur MI1 (5 méquiv. de Pd supporté) a permis

d'obtenir quasi quantitativement l'amine aromatique **3a** correspondante en seulement 2 h (entrée 1). En diminuant la quantité de Pd supporté ou le temps de réaction, des rendements plus faibles en amine **3a** sont observés (entrées 2 et 3). Des résultats comparables ont été obtenus en utilisant le catalyseur **MI2** (entrées 4 à 6), ce qui semble montrer que la morphologie des catalyseurs **MI1** et **MI2** n'affecte pas leur activité lors de leur première utilisation. L'hydrogénation a ensuite été effectuée en présence du catalyseur **MI2** et en chauffant le mélange réactionnel à 50 °C (dans les conditions de l'entrée 4) : aucune amélioration n'a été obtenue puisque **3a** a été obtenu quasi quantitativement mais a également nécessité 2 h de réaction. De manière fort intéressante, aucune réaction n'a été observée en utilisant les catalyseurs **MI3** ou **MD2** et le produit de départ est récupéré inchangé (entrées 7 et 8). Il est à noter que la seule différence significative d'une part entre **MI1** ou **MI2**, et d'autre part **MI3** voire dans une certaine mesure **MD2** est la taille des NPs de Pd. Il semblerait que plus les NPs de Pd sont petites, plus elles sont actives pour la réduction de nitroarènes. Enfin, le remplacement de l'éthanol par d'autres solvants tels que le propan-2-ol, le propane-1,2-diol ou l'eau a conduit à une baisse des rendements (entrées 9-11). On peut souligner que, comparé aux nombreux catalyseurs et agents réducteurs décrits, les catalyseurs **MI1** et **MI2** ont permis une réduction chimiospécifique du groupe nitro (l'acétyle restant inchangé) et n'ont nécessité ni l'utilisation d'une pression élevée de H₂ ni l'utilisation d'un hydrure.^{269,270,271} Il est intéressant de noter aussi que l'hydrogénation en présence des catalyseurs commerciaux Pd/C ou Pd Encat NP30 dans les meilleures conditions réactionnelles, celles de l'entrée 4, a permis d'obtenir l'amine désirée mais un rendement beaucoup plus faible (entrées 12 et 13). L'étude a ensuite été poursuivie dans les conditions du tableau 12, entrée 1 (catalyseur **MI1**) ou entrée 4 (catalyseur **MI2**).

Tableau 12 : Activité des catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2** pour l'hydrogénation de la 4-nitroacétophénone



Entrée ^{a)}	Catalyseur	Solvant	Pd (méquiv.)	temps (h)	Rdt % ^{b)}
1	MI1	EtOH	5	2	99
2	MI1	EtOH	1	2	35
3	MI1	EtOH	5	1	64
4	MI2	EtOH	5	2	98
5	MI2	EtOH	1	2	35
6	MI2	EtOH	5	1	72
7	MI3	EtOH	5	2	0 ^{c)}
8	MD2	EtOH	5	2	0 ^{c)}
9	MI1	iPrOH	5	2	52
10	MI1	Propane-1,2- diol	5	2	20
11	MI1	H ₂ O	5	2	0 ^{c)}
12	Pd/C	EtOH	5	2	60
13	Pd Encat NP30	EtOH	5	2	26

a) Réactions réalisées avec la 4-nitroacétophénone (2 mmol), la quantité indiquée de Pd supporté dans un solvant (10 mL) ; b) Rendements isolés après filtration du catalyseur, concentration et séchage du produit de réaction sous vide ; c) Produit de départ récupéré quantitativement.²⁵⁰

3.3.2 Etude de la réutilisation des catalyseurs

La possibilité de réutiliser les catalyseurs **MI1** et **MI2** a ensuite été étudiée. Pour cela, après la première utilisation, le catalyseur **MI1** ou **MI2** a été filtré sur une membrane de 0,1 µm (Figure 64), lavé puis réutilisé. Le catalyseur **MI2** a pu être utilisé sept fois sans diminution significative du rendement, alors qu'une perte d'efficacité a été observée pour le catalyseur

MI1 dès la quatrième utilisation. Cette différence d'activité lors de la réutilisation des catalyseurs **MI1** et **MI2** pourrait s'expliquer par l'augmentation, lors des utilisations successives, de la couche de PdO autour des NPs de Pd. Comme indiqué ci-dessus les NPs de Pd sont d'autant plus sensibles à l'oxydation qu'elles sont plus petites. Cette hypothèse est confirmée par des analyses XPS du catalyseur **MI1** après la quatrième utilisation (Figure 65) puisque le pourcentage de PdO à la surface de ces NPs est passé de 25,82% (avant la première utilisation) à 41,45% (après la quatrième utilisation).

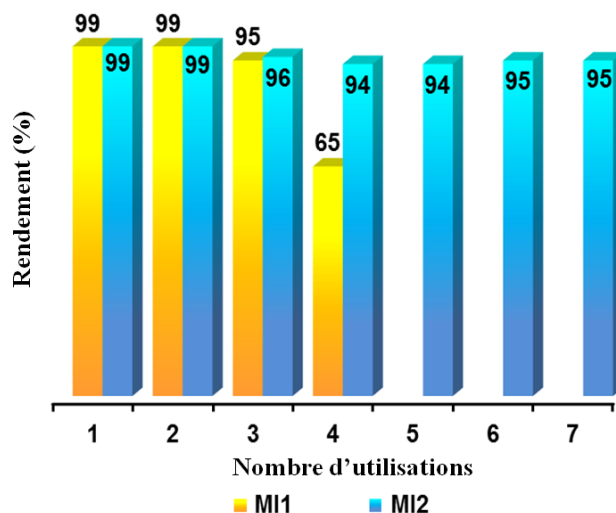


Figure 64 : Réutilisation des catalyseurs **MI1** (conditions du tableau 12, entrée 1) et **MI2** (conditions du tableau 12, entrée 4).²⁵⁰

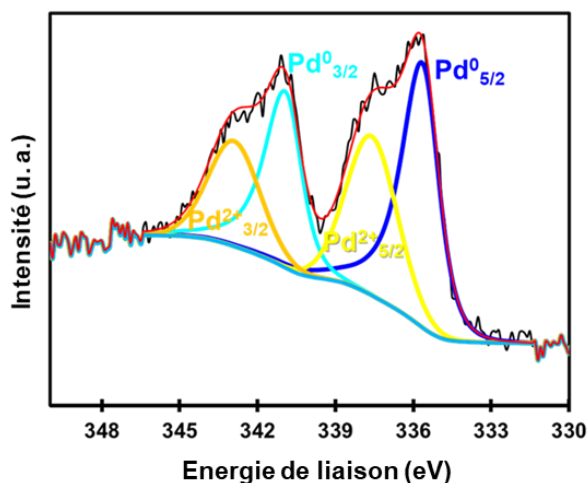


Figure 65 : Spectre XPS haute résolution déconvolué du pic de Pd3d de **MI1** après 4 utilisations.²⁵⁰

Ensuite, des analyses STEM et TEM des catalyseurs **MI1** et **MI2** ont été effectuées après la septième utilisation pour **MI2** et après la quatrième utilisation pour le catalyseur **MI1**. Ces analyses ont montré que la taille des NPs de Pd n'a que légèrement augmenté, les tailles moyennes passent de 1,2 nm à 2 nm pour le catalyseur **MI1**, et de 3,4 nm à 4 nm pour le catalyseur **MI2** (Figure 66). Le catalyseur **MI2** a été choisi pour poursuivre cette étude car il représente un bon compromis entre l'activité catalytique et la possibilité de réutilisation.

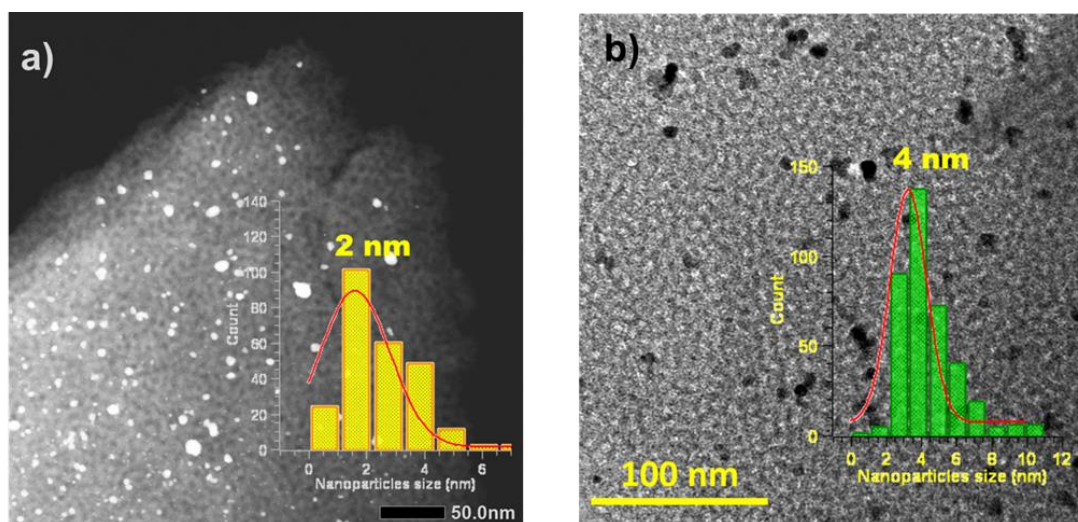


Figure 66 : Image STEM des catalyseurs (a) **MI1** après la 4^{ème} utilisation, et (b) image TEM de l'**MI2** après la 7^{ème} utilisation.²⁵⁰

3.3.3 Détermination de la nature homogène ou hétérogène de la catalyse par **MI1**

La nature homogène ou hétérogène de la catalyse a ensuite été déterminée en effectuant un test de filtration au cours de la réaction. Après 15 min de réaction dans les conditions du tableau 12, entrée 4 (rendement à ce stade : 40 %), le catalyseur **MI2** a été filtré et le filtrat a été agité sous 1 atm de H₂ pendant 105 min supplémentaires. Le rendement est resté de 40%, ce qui indique que l'hydrogénation a lieu par catalyse hétérogène. La quantité de Pd présente dans le mélange réactionnel après réaction a aussi été déterminée : après filtration du catalyseur **MI2**, le mélange brut a été complètement minéralisé selon une procédure mise au point au laboratoire.²⁷² Un dosage spectrophotométrique a montré que la quantité de Pd perdue dans le milieu réactionnel était extrêmement faible : < 0,1 % de la quantité initiale.

3.3.4 Synthèse de diverses amines aromatiques

Ensuite, le potentiel synthétique du catalyseur **MI2** a été vérifié dans les meilleures conditions réactionnelles (Tableau 12, entrée 4) pour l'hydrogénation de nitroarènes portant des groupes électrodonneurs ou électroattracteurs, ou même pour la réduction de la 3-nitropyridine (Figure 67).

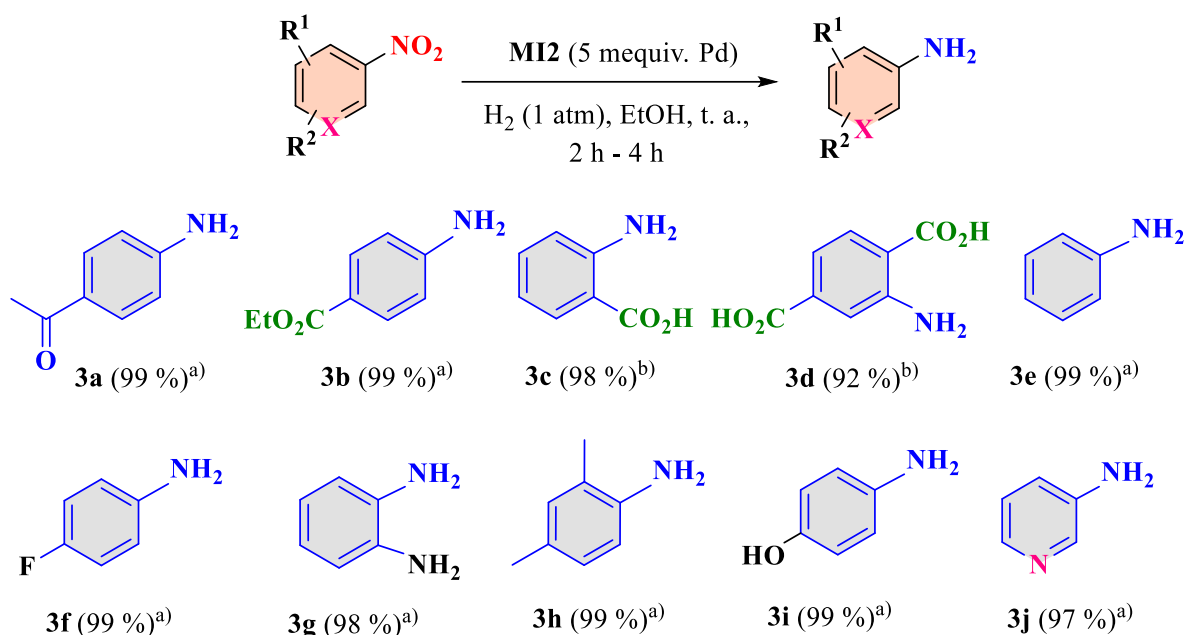


Figure 67 : Hydrogénation des nitroarènes dans l'éthanol.²⁵⁰

a) Réactions réalisées avec un nitroarène (2 mmol), le catalyseur **MI2** (5 méquiv. de Pd supporté) dans l'éthanol (10 mL) à température ambiante pendant 2 h ; **b)** Réactions réalisées avec un nitroarène (2 mmol), le catalyseur **MI2** (5 méquiv. de Pd supporté) dans l'éthanol (10 mL) à température ambiante pendant 4h.

3.4 Hydrogénation de nitroarènes en amines aromatiques dans l'eau

La réalisation de réactions en chimie fine dans l'eau suscite actuellement un intérêt considérable.²⁶² Les hydrogénations de nitroarènes dans l'eau ont donc été étudiées dans les conditions du tableau 4 mais en remplaçant l'éthanol par l'eau. Dans le cas de la 4-

nitroacetophenone le produit de départ n'a pas réagi et a été récupéré inchangé. Ce manque de réactivité pourrait être expliqué par la très faible solubilité de la 4-nitro-acétophénone dans l'eau. Le nitrobenzène a alors été choisi comme substrat modèle et l'aniline a été obtenue quasi quantitativement. D'autres nitroarènes ont ensuite été hydrogénés avec succès dans l'eau (Figure 68).

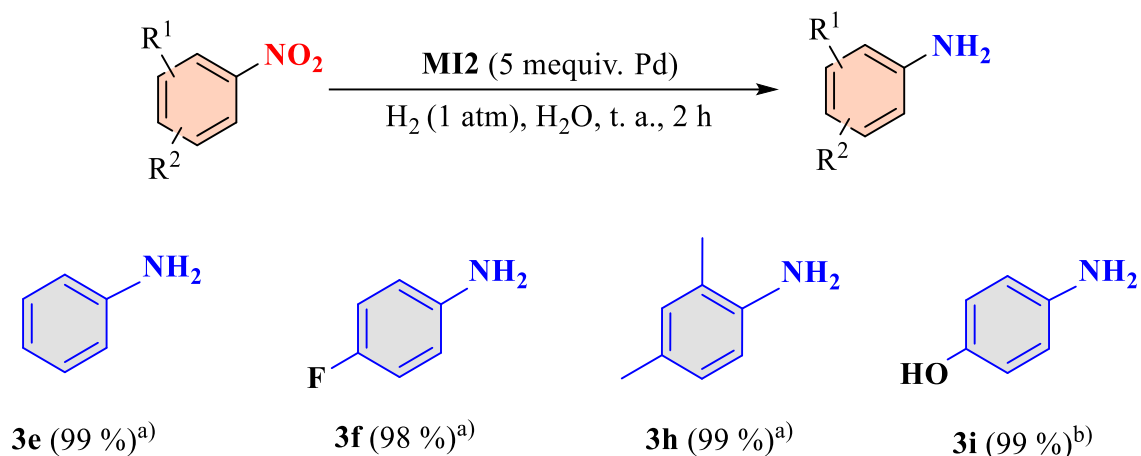


Figure 68 : Hydrogénation des nitroarènes en amines aromatiques dans H_2O .²⁵⁰

a) Réactions réalisées avec un nitroarène (2 mmol), le catalyseur MI2 (5 méquiv. de Pd supporté) dans H_2O (5 mL) ; b) Réaction réalisée avec un nitroarène (2 mmol), le catalyseur MI2 (5 méquiv. de Pd supporté) dans H_2O (10 mL)

3.5 Étude comparative du catalyseur MI2 avec des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes

Enfin, l'activité du catalyseur **MI2** a été comparée à celle de catalyseurs hétérogènes au Pd réutilisables décrits dans la littérature pour la réduction des nitroarènes en utilisant 1 atm de H_2 ou NaBH_4 comme agent réducteur (Tableau 13). Les résultats ont montré que le catalyseur **MI2** présentait des TOF similaires à ceux d'autres catalyseurs à température ambiante en présence de 1 atm de H_2 (entrées 2-4). Cependant, la synthèse de ces catalyseurs est plus longue et onéreuse que celle de **MI2**. Les catalyseurs réutilisables au Pd en présence de

NaBH₄ présentent des TOF généralement plus élevés, et nécessitent le plus souvent une quantité plus faible de Pd supporté (entrées 5 et 7), mais leur principal inconvénient est d'utiliser le borohydrure de sodium beaucoup plus cher que H₂ et générant des sous-produits minéraux qu'il faudra éliminer. Il convient de mentionner que des catalyseurs à base de métaux non nobles ont également été signalés pour la réduction des nitroarènes mais ils nécessitent souvent un agent réducteur autre que H₂.

Tableau 13: Étude comparative du catalyseur MI2 avec des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes.

Entrée	Catalyseur	Réducteur, solvant	Catalyseur (méquiv.)	TOF (h ⁻¹)
1	MI2	H ₂ , EtOH ou H ₂ O	5	100
2 ²⁷⁴	Pd@porous organic ligand	H ₂ , EtOH	5	200
3 ²¹⁵	Pd@porous organic polymer	H ₂ , EtOH	5	200
4 ²⁷⁵	Pd@hollow mesoporous spheres	H ₂ , EtOH	10	100
5 ²⁷⁶	Pd@polypyrrole@Fe	NaBH ₄ , H ₂ O	10	133
6 ²⁷⁷	Pd@hypercrosslinked polymer	NaBH ₄ , EtOH/H ₂ O	1.8	2128
7 ²⁷⁸	Pd@PVP	NaBH ₄ , H ₂ O	1	1000

4 Conclusions sur les catalyseurs préparés par méthode indirecte et perspectives

Les catalyseurs **MI1**, **MI2**, **MI3** et **MD2** ont été préparés rapidement et facilement selon deux approches différentes, toutes deux respectueuses de l'environnement et efficaces. Des préparations de catalyseurs par une méthode de synthèse indirecte (préparation du carbone mésoporeux puis imprégnation à l'aide d'un sel de Pd(II) suivie de réduction, ont été effectuées à trois températures de réduction différentes (300 °C, 450 °C et 600 °C), ce qui a permis de contrôler la taille des NPs de Pd, celle-ci variant de 1,2 nm à 6,4 nm. La préparation de catalyseurs par une méthode de synthèse directe (préparation du carbone mésoporeux en présence d'un sel de Pd(II)) a permis d'obtenir des NPs de Pd plus grandes (7,0 nm) mais aussi plus fortement confinées dans la matrice carbonée. Le passage d'une méthode de synthèse directe des catalyseurs de Pd à une méthode de synthèse indirecte a permis d'améliorer l'activité catalytique des catalyseurs. Plus les NPs de Pd dans le carbone mésoporeux sont petites et accessibles, plus les catalyseurs sont efficaces. Mais du point de vue de leur réutilisation plus les NPs de Pd sont petites plus elles sont facilement oxydées à leur surface, ce qui entraîne une diminution de leur activité lors des réutilisations successives. À notre connaissance, le catalyseur **MI2** est à ce jour le seul catalyseur qui concilie à la fois une préparation rapide et facile à partir de précurseurs non toxiques et une excellente activité et une très bonne possibilité de réutilisation pour les hydrogénations douces et "vertes". Dans la suite de ce travail nous présentons l'étude de catalyseurs magnétiques contenant des NPs de Pd afin de faciliter leur récupération dans un milieu réactionnel complexe.

**Chapitre 4 : Préparation par
voie indirecte de catalyseurs
bimétalliques constitués de
NPs de Pd et de Co supportées
sur carbone mésoporeux.
Applications en chimie fine.**

1 Préparation des catalyseurs bimétalliques MI4 et MI5

Les catalyseurs magnétiques **MI4** et **MI5** comportant à la fois des NPs de Pd et de Co (matériau bimétallique) ont été préparés à l'aide d'une méthode indirecte (MI) en deux étapes impliquant d'abord la préparation du carbone mésoporeux contenant des NPs de Co, suivie de l'introduction de NPs de Pd dans le matériau carboné (Figure 69). Comme précédemment une résine phénolique a été préparée par réaction du phloroglucinol et du glyoxal en présence de Pluronic F-127 et d'un sel de Co dans l'éthanol. Un traitement thermique ultérieur à 600 °C sous argon, a permis d'obtenir des NPs de Co emprisonnées dans le carbone mésoporeux, la teneur en Co étant respectivement de 2,5% (matériau **MICo1**) et de 12.5% (matériau **MICo2**) de Co. Chaque matériau a ensuite été mis en suspension dans l'éthanol et imprégné d'une solution de Pd(OAc)₂ dans le chloroforme. Il est intéressant de noter que le précurseur de Pd a été modifié : H₂PdCl₄ a été remplacé par Pd(OAc)₂, pour éviter de dissoudre les NPs de Co sensibles à l'acide chlorhydrique. Après l'évaporation des solvants, une réduction thermique sous mélange Ar/H₂ à 300°C a été effectuée conduisant à l'obtention de deux catalyseurs bimétalliques portant des tailles et des distributions de NPs de Pd similaires mais ayant des teneurs en Co différentes, ce qui devait influencer la facilité de leur récupération magnétique. L'activité des catalyseurs **MI4** et **MI5** pour des réactions de la chimie fine a été comparée à celle du matériau **MD1** contenant des nanoalliages Pd₅₀-Co₅₀ et obtenu par une méthode de synthèse directe. A nouveau toutes les préparations de carbones mésoporeux **MI4** et **MI5** sont rapides et respectueuses de l'environnement puisque seuls des précurseurs non toxiques et souvent aussi biosourcés sont impliqués.

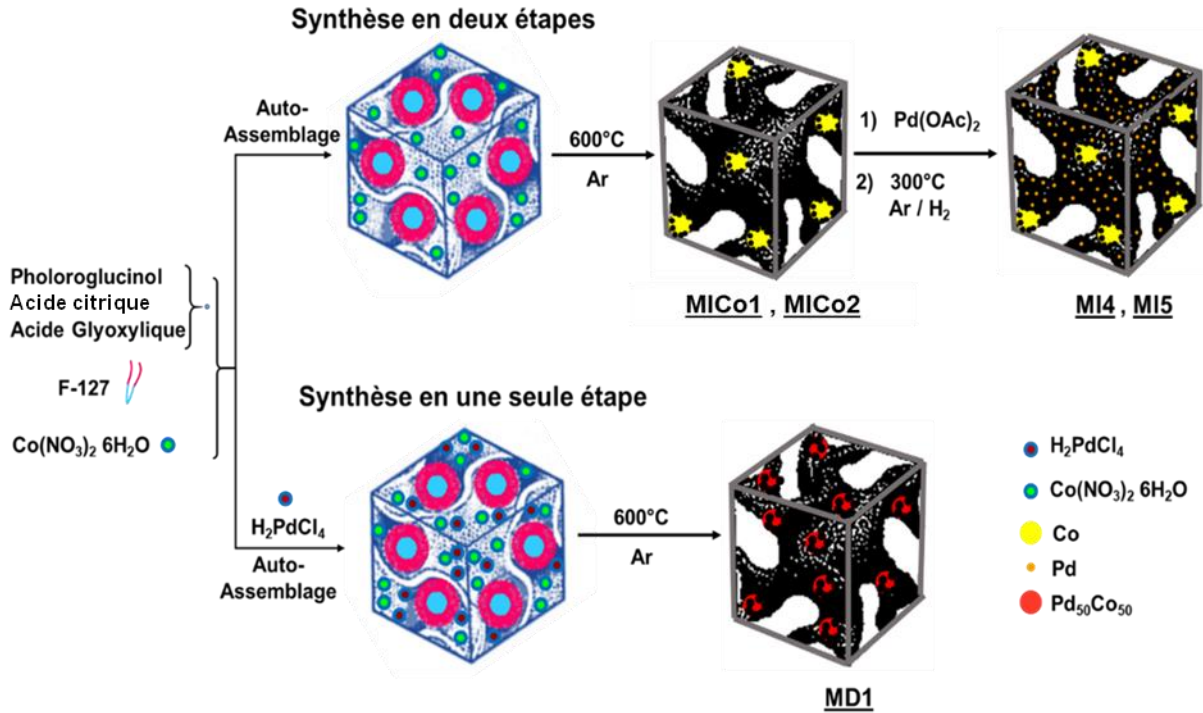


Figure 69 : Schéma de préparation des catalyseurs MI4, MI5 et MD1.

2 Caractérisations des catalyseurs MI4 et MI5

2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs a été tout d'abord étudiée par DRX, (Figure 70). Le diffractogramme de **MI5** a montré l'existence de plusieurs petits pics positionnés à 40,2°, 46,8°, 68,3°, 82,4°, correspondant respectivement aux plans (111), (200), (220) et (311) de la structure cristalline cubiques à faces centrées (CFC) du Pd selon la base de données COD 9013417. Dans le cas du matériau **MI4** il est plus difficile d'observer des pics caractéristiques du Pd probablement à cause de la très petite taille des NPs de Pd. Les diffractogrammes des catalyseurs **MI4** et **MI5**, montrent l'existence de pics positionnés à 41,6°, 47,4°, 62,5° et 84,1°, correspondant respectivement aux plans (100), (101), (012) et (013) de la structure cristalline cubique du Co selon la base de données COD 9008492, et 44,2°, 51,5° et 75,9° correspondant respectivement aux plans (111), (200) et (202), de la structure cristalline

hexagonale compacte du Co selon la base de données COD 9010968. Si l'on compare l'allure des courbes des deux supports **MICo1** (2,5 % Co) et **MICo2** (12,5 % Co), on peut voir que les pics correspondant au matériau **MICo1** sont moins intenses et plus larges que ceux du matériau **MICo2**. Comme indiqué précédemment pour les NPs de Pd, ceci montre que les cristallites de Co de **MICo1** sont beaucoup plus petites que celle de **MICo2**. Par ailleurs, l'existence des pics caractéristiques du Pd et du Co montre que **MI4** et **MI5** sont bien des catalyseurs comportant à la fois des NPs de Co et des NPs de Pd, contrairement au catalyseur **MD1** qui possède des NPs d'alliage Pd-Co.

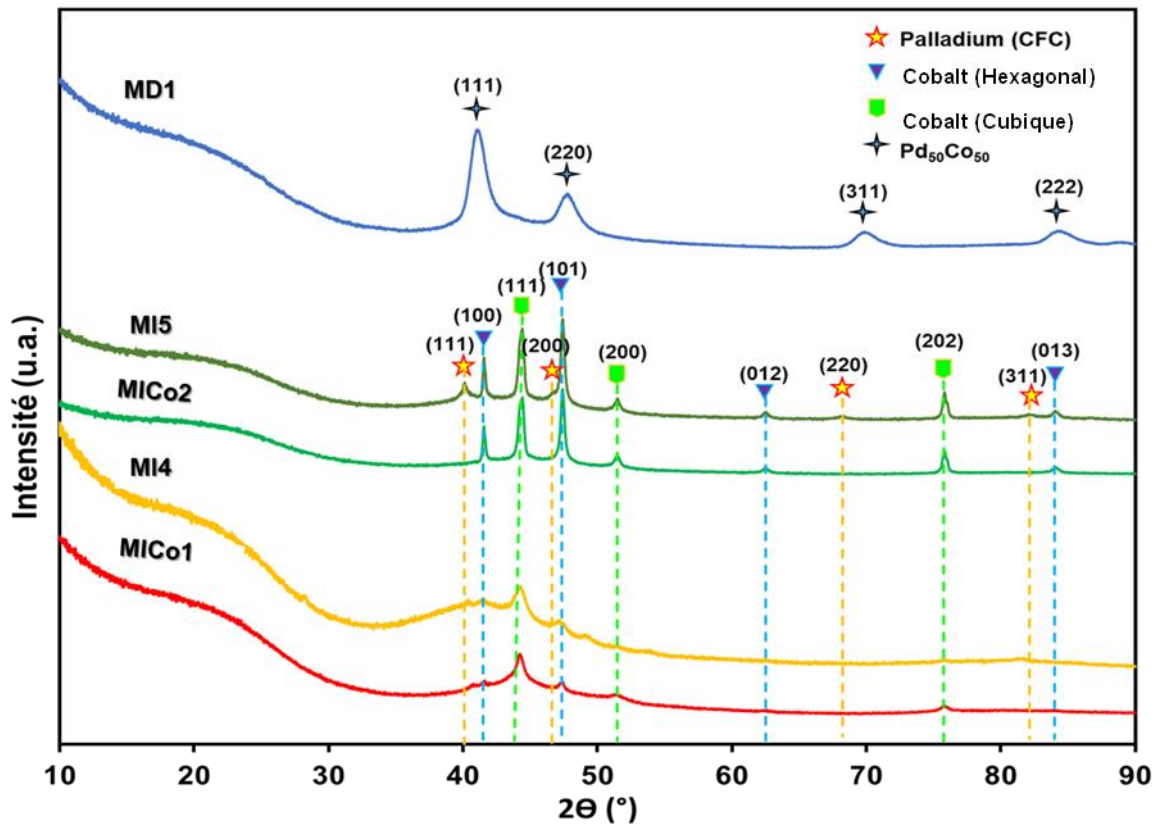


Figure 70 : Diffraction des rayons X des supports catalytiques MICo1 et MICo2 Ainsi que les catalyseurs MI4, MI5 et MD.

Pour avoir une idée de la taille moyenne des NPs de Pd, l'équation de Scherrer a été appliquée au pic (111) du Pd seulement dans le cas du matériau **MI5** car **MI4** présente des pics trop peu définis (Tableau 14). La taille moyenne des NPs de Pd pour le matériau **MI5** est de 7,4 nm. En appliquant l'équation de Scherrer aux pics (111) du Co hexagonal compact et (101) du Co cubique on trouve des valeurs très voisines ce qui nous indique que les cristallites de Co de

MI4 ont une taille moyenne de 6.4 nm et ceux de **MI5** de 23.7 nm (voir tableau 14). Cette différence de taille est liée à l'augmentation de la teneur en Co puisque **MI4** et **MI5** sont préparés aux mêmes températures.

Tableau 14 : Caractéristiques des NPs de Pd et de Co des catalyseurs **MI4** et **MI5**.

Catalyseur	Taille des NPs de Pd (nm) ^{a)}	Taille des NPs de Pd (nm) ^{b)}	Taille des NPs de Co (nm) ^{a)}	Taille des NPs de Co (nm) ^{b)}
MICo1	-	-	5,0	6,4
MICo2	-	-	23,0	23,7
MI4	1,3	-	5,0	6,4
MI5	1,3 – 6,8	7,4	23,0	23,7
MD1	6,5 (alliage)	7,0 (alliage)	6,5 (alliage)	7,0 (alliage)

^{a)} Déterminé par MET; ^{b)} Déterminé par DRX

2.2 Analyse par Microscopie électronique à transmission

Afin de d'observer la morphologie des catalyseurs, des analyses par microscopie électronique en transmission à balayage (TEM et STEM) ont été réalisées pour les supports **MICo1** (Figure 71a) et **MICo2** (Figure 71b). Une analyse par microscopie électronique à transmission (STEM) a également été réalisée pour les catalyseurs **MI4** (Figure 71c) et **MI5** (Figure 71d). Les images des catalyseurs ont montré une distribution homogène des NPs de Co et Pd à la surface des carbones pour les deux catalyseurs, avec une taille de NPs de Pd autour de 1,3 nm pour le catalyseur **MI4** et des tailles autour de 1,3 nm (particules majoritaires) et autour de 6,8 nm (particules minoritaires) pour le catalyseur **MI5**. On peut également remarquer que le catalyseur **MI4** possède des NPs de Co de petite taille (5,0 nm) par rapport à celles du catalyseur **MI5** (23,0 nm). Ces valeurs confirment celles obtenues par l'équation de Scherrer en DRX (Tableau 14).

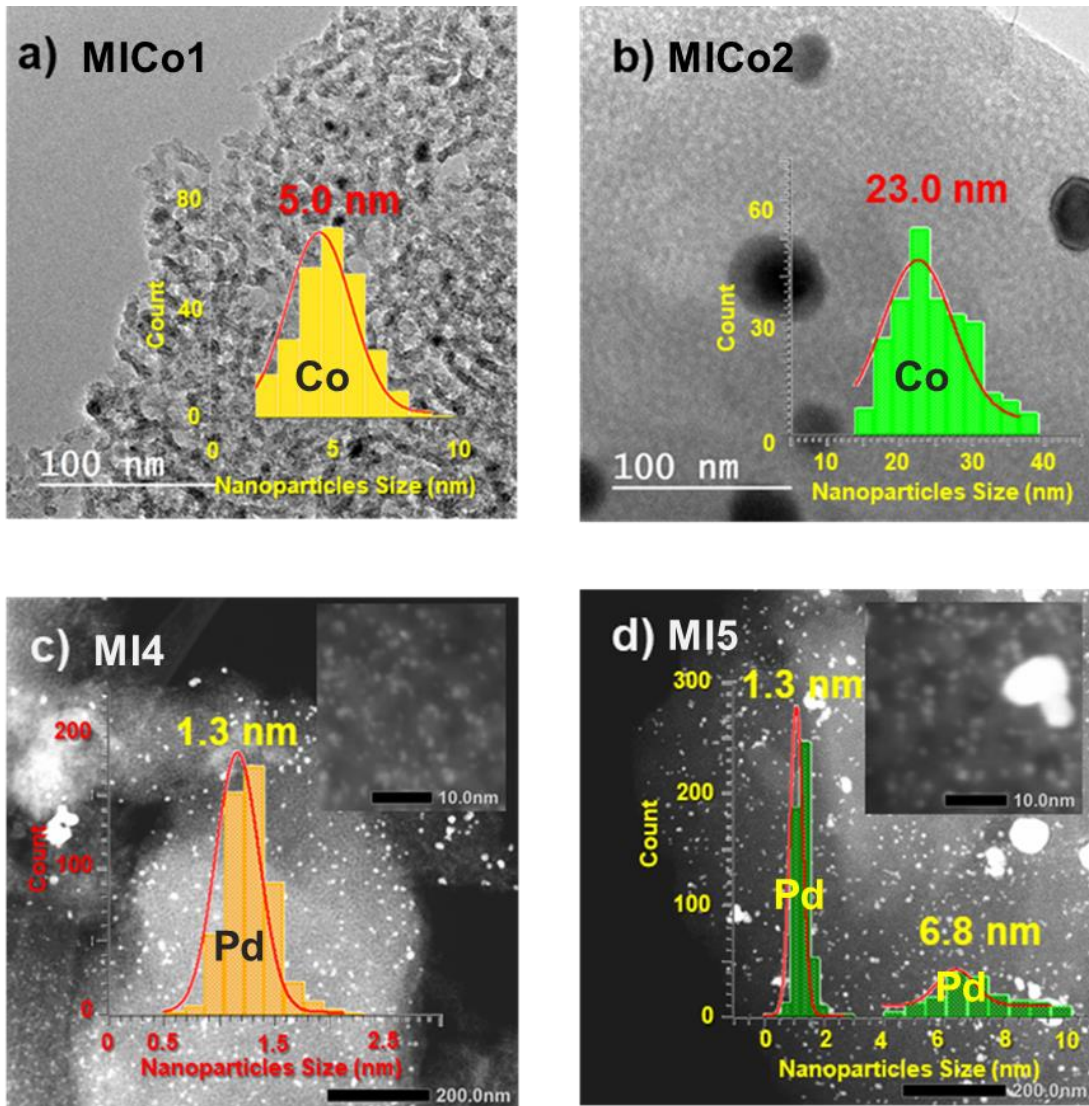


Figure 71 : Clichés MET de (a) MICo1, (b) MICo2, clichés STEM de (c) MI4, (d) MI5, et leur distribution de tailles de NPs.

Les différences de taille des NPs entre le matériau **MI4** (Co = 5,0 nm, Pd = 1,3 nm) et le matériau **MD1** (alliage Co-Pd = 6.5 nm) sont expliquées par le fait que les NPs de Co de **MI4** et les NPs d'alliage Pd-Co de **MD1** ont été formées par la méthode directe (carboréduction) alors que les NPs de Pd de MI4 ont été formées par la méthode indirecte (réduction par Ar/H₂) (voir chapitre 3 paragraphe 2.2).

2.3 Analyse de la porosité des catalyseurs **MI4** et **MI5** par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote.

La porosité des catalyseurs **MI4** et **MI5** a été étudiée par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote (Figure 72a). Les isothermes présentent deux composantes différentes, c'est-à-dire le type I dans le domaine des basses pressions $P/P_0 < 0,1$, lié à la présence de micropores, et le type IV caractérisé par la présence d'une hystérésis de type H1, qui est typique des mésoporeux uniformes dans le domaine des plus fortes pressions. Les surfaces spécifiques ont été calculées par l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET), et la distribution de la taille des pores (Figure 72b) a été déterminée par la méthode BJH en supposant une géométrie de pores en forme de fente. Les valeurs sont données le tableau 15. La surface spécifique varie de $816 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **MICo1** à $749 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **MI4**, et de $770 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **MICo2** à $715 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **MI5**, ce qui pourrait être lié à l'insertion des NPs de Pd dans les pores des catalyseurs entraînant une diminution de la surface spécifique. Nous avons remarqué la disparition des micropores de taille 1,2-1,5 nm présents dans le matériau **MICo2**, seuls les pores de taille 1,6 - 1,9 nm subsistent dans le matériau **MI5**, ce qui peut être dû à l'utilisation des premiers pour « mouler » les petites NPs de Pd. Il est vraisemblable que les NPs de Pd de taille moyenne de 6,8 nm sont présentes non à l'intérieur des mésopores mais entre les feuillets graphitiques. La disparition des micropores n'est pas observée dans le cas de **MICo1** et **MI4** car les NPs de se fixent préférentiellement sur les parois des mésopores dont la taille moyenne est plus grande que dans le cas de **MICo2** (Figure 72). Les volumes totaux de pores des **MICo1** et **MI4** étaient composés principalement de mésopores ($\sim 0,57 - 0,54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) et secondairement de microporeux ($\sim 0,29 - 0,27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Pour **MICo2** et **MI5** les volumes poreux étaient composés principalement de micropores ($\sim 0,31 - 0,26 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), et secondairement de mésopores ($\sim 0,19 - 0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Tableau 15). Cette différence est liée à une teneur en Co plus importante pour **MICo2** que pour **MICo1**.

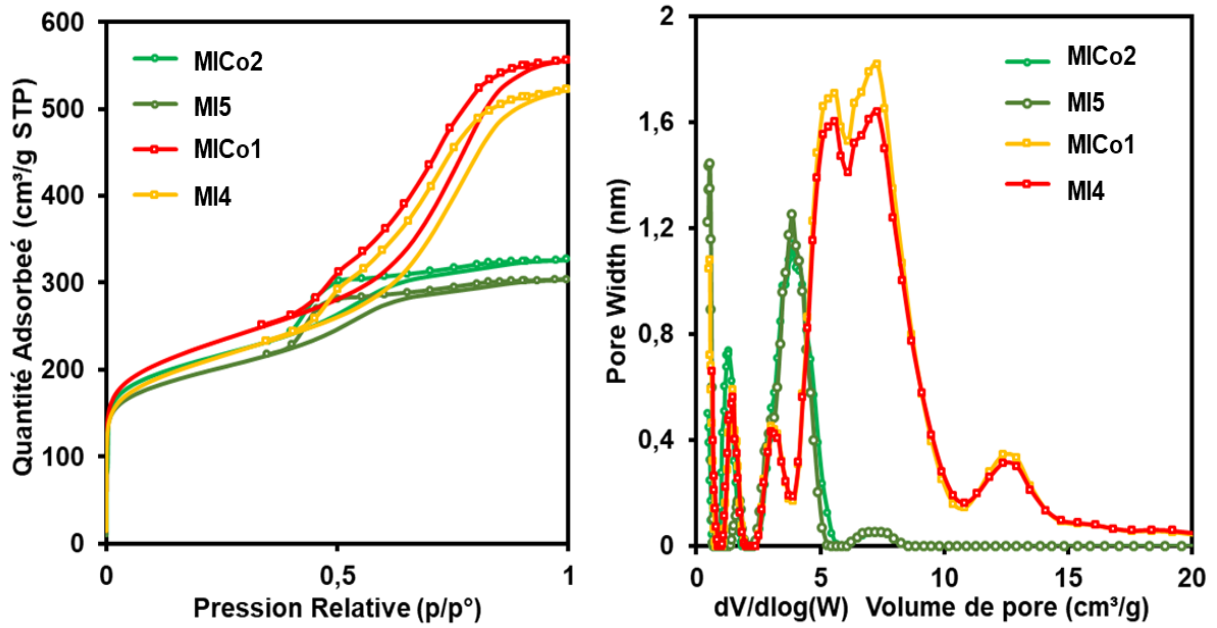


Figure 72 : (a) Isotherme d'adsorption de l'azote de MICo1, MICo2, MI4, MI5 et (b) leur distribution de taille de pores par la méthode BJH.

Tableau 15 : Propriétés de texture et de structure des catalyseurs au Pd synthétisés dans différentes conditions.

Catalyseur	Surface spécifique (m²/g)	V _T (cm³/g)	V _{micro} (cm³/g)	V _{mésop} (cm³/g)
MICo1	816	0,86	0,29	0,57
MI4	749	0,81	0,27	0,54
MICo2	770	0,50	0,31	0,19
MI5	715	0,47	0,26	0,21

V_t: volume total de pores, V_{micro}: volume microporeux déterminé la méthode Dubinin–Astakhov, V_{mésop}: volume mesoporeux.

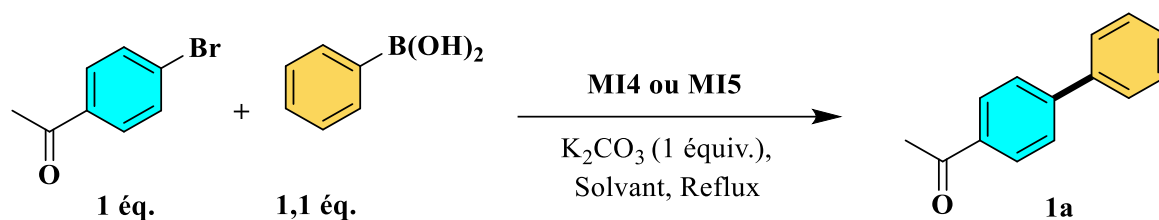
3 Etude de l'activité catalytique de MI4 et MI5 en chimie fine

3.1 Etude de l'activité des catalyseurs MI4 et MI5, dans la réaction de couplage de Suzuki-Miyaura

3.1.1 Optimisation de la réaction de couplage

Pour comparer l'activité catalytique des deux catalyseurs **MI4** et **MI5** à celle du catalyseur **MD1**, un premier essai a été réalisé en présence de 10 méquiv.de Pd supporté en utilisant la 4-bromoacétophénone et l'acide benzèneboronique comme substrats modèles (Tableau 16). Il est intéressant de noter que **MI4** et **MI5** sont beaucoup plus efficaces que **MD1**, puisqu'ils ont permis d'obtenir le produit de couplage **1a** en 30 minutes (entrées 2 et 3) au lieu de 15 h pour **MD1** (entrée 1). Une autre réaction réalisée avec 0,4 méquiv.de Pd supporté a conduit à un rendement quasi-quantitatif en biaryle **1a** après 150 min de réaction. Des essais de récupération magnétique des catalyseurs **MI4** et **MI5** ont montré qu'elle est, selon ce qui est attendu, bien plus efficace pour **MI5**. Par conséquent, l'étude a été poursuivie avec le catalyseur **MI5**. On constate que la réaction de Suzuki-Miyaura a pu être réalisée avec succès dans d'autres solvants tels qu'un mélange éthanol / eau (1 : 1), ou l'éthanol (entrées 4-5). Il est important de noter que le remplacement de l'eau par des solvants organiques habituels pour ce type de réaction (DMF, acétonitrile, toluène) n'a à nouveau donné que des traces de biaryles (entrées 6-8).

Tableau 16: Comparaison de l'activité de **MI4** et **MI5** avec **MD1** et étude de l'influence du solvant sur le couplage de Suzuki-Miyaura.



Entrée	Catalyseur	Solvant	Pd (méquiv.)	Durée t (h)	Rdt (%) ^b	TOF (h ⁻¹)
1 ^a	MD1	H ₂ O	10	15	98 ^c	7
2 ^a	MI4 ou MI5	H ₂ O	10	0,5	99	200
3 ^a	MI4 ou MI5	H ₂ O	0,4	2,5	99	1000
4 ^a	MI5	EtOH	0,4	2,5	99	1000
5 ^a	MI5	EtOH/H ₂ O (1:1)	0,4	2,5	99	1000
6 ^a	MI5	Toluène	0,4	3	0	-
7 ^a	MI5	Acétonitrile	0,4	3	10	-
8 ^a	MI5	DMF	0,4	3	< 5	-

(a) Réactions effectuées en présence de 4-bromoacétophénone (1,0 équiv.), d'acide benzèneboronique (1,1 équiv.), de **MI4** ou **MI5**, de K_2CO_3 (1,2 équiv.) dans un solvant à reflux. (b) Rendements calculés par RMN-¹H du mélange réactionnel brut. (c) Rendement isolé.

3.1.2 Conclusion :

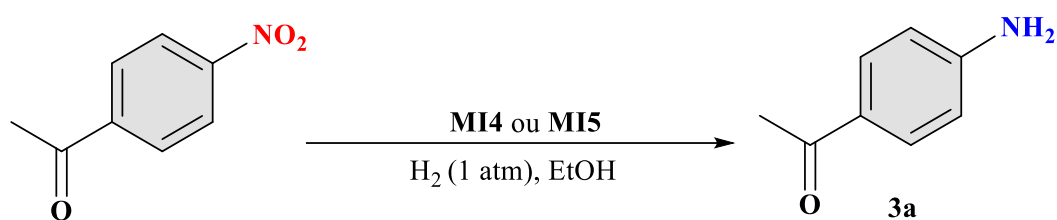
La nouvelle méthode de préparation de catalyseurs bimétalliques, nous a permis à la fois d'améliorer l'activité du catalyseur **MD1** dans des solvants verts (eau, éthanol) mais aussi sa récupération magnétique, tout en conservant la voie de synthèse, courte, efficace et « verte ». Malheureusement par suite du confinement lié à la pandémie, nous n'avons pas pu terminer

cette étude (étude du potentiel synthétique de la réaction, détermination de la nature de la catalyse et de la possibilité de réutiliser le catalyseur).

3.2 Activité des catalyseurs MI4 et MI5 dans l'hydrogénation de nitroarènes en amines aromatiques

3.2.1 Optimisation de la réaction d'hydrogénation

Afin de déterminer l'activité des deux catalyseurs **MI4** et **MI5** dans l'hydrogénation chimiosélective des nitroarènes en amines aromatiques, la 4-nitroacétophénone a été mise en présence d'un de ces catalyseurs, dans l'éthanol à température ambiante sous 1 atm de H₂ (Tableau 17). Le catalyseur **MI4** (5 méquiv. de Pd supporté) a permis d'obtenir presque quantitativement l'amine correspondante **3a** en seulement 1,5 h (entrée 1). Des résultats identiques ont été obtenus en utilisant le catalyseur **MI5** (entrée 2). En diminuant la quantité de Pd supporté, l'amine souhaitée est obtenue mais avec un rendement plus faible (entrée 3) sauf si on augmente le temps de la réaction (entrée 4). Il est intéressant de remarquer que lorsque cette réaction est réalisée avec les catalyseurs commerciaux Pd/C ou Pd-Encat-NP30, **3a** n'est obtenu qu'avec un rendement beaucoup plus faible (entrées 7 et 8) et aucune réaction n'est observée en présence du catalyseur soluble Pd(PPh₃)₄ (entrée 9), ce qui confirme l'intérêt du catalyseur **MI5**, qui de plus est facile à récupérer. L'étude a ensuite été poursuivie dans les conditions du tableau 17, entrée 2.

Tableau 17 : Activité des catalyseurs **MI4** et **MI5** dans l'hydrogénation de la 4-nitroacétophénone

Entrée ^{a)}	Catalyseur	Pd (méquiv.)	Durée (h)	Rdt % ^{b)}
1	MI4	5	1,5	99
2	MI5	5	1,5	99
3	MI5	2,5	1,5	65
4	MI5	2,5	2,5	99
5	MI5	1	1,5	20
6	MI5	1	18	99
7	Pd/C	5	2	60
8	Pd Encat NP30	5	2	26
9	Pd(PPh₃)₄	5	2	0 ^c

a) Réactions réalisées avec la 4-nitroacétophénone (2 mmol), la quantité indiquée de Pd supporté dans un solvant (10 mL) ; *b)* Rendements isolés après retrait du catalyseur avec un aimant, concentration et séchage sous vide du produit de réaction; *c)* Le produit de départ a été récupéré quantitativement.

3.2.2 Détermination de la nature hétérogène ou homogène de la catalyse, suivi cinétique et réutilisation du catalyseur MI5

Afin de déterminer la nature homogène ou hétérogène de la réaction le catalyseur **MI5** a été retiré à l'aide d'un aimant après 30 min de réaction (rendement à ce point : 36 %) le « filtrat » a été remis sous agitation dans les mêmes conditions de réaction une heure supplémentaire. Le rendement reste quasi identique (38 %), ce qui montre que les entités solubles de Pd ne jouent qu'un rôle négligeable voir nul dans cette réaction d'hydrogénation (figure 73a). La quantité de Pd présente dans le brut réactionnel en fin de réaction a été déterminée par minéralisation du mélange réactionnel : après récupération magnétique du catalyseur, elle est <0.1 % de la quantité initialement engagée de Pd. Enfin nous avons vérifié la possibilité de réutiliser le catalyseur. Pour ce faire, le catalyseur **MI5** a été récupéré à l'aide d'un aimant, lavé et réutilisé. Il s'est avéré que le catalyseur peut être utilisé au moins sept fois sans diminution importante du rendement (figure 73b).

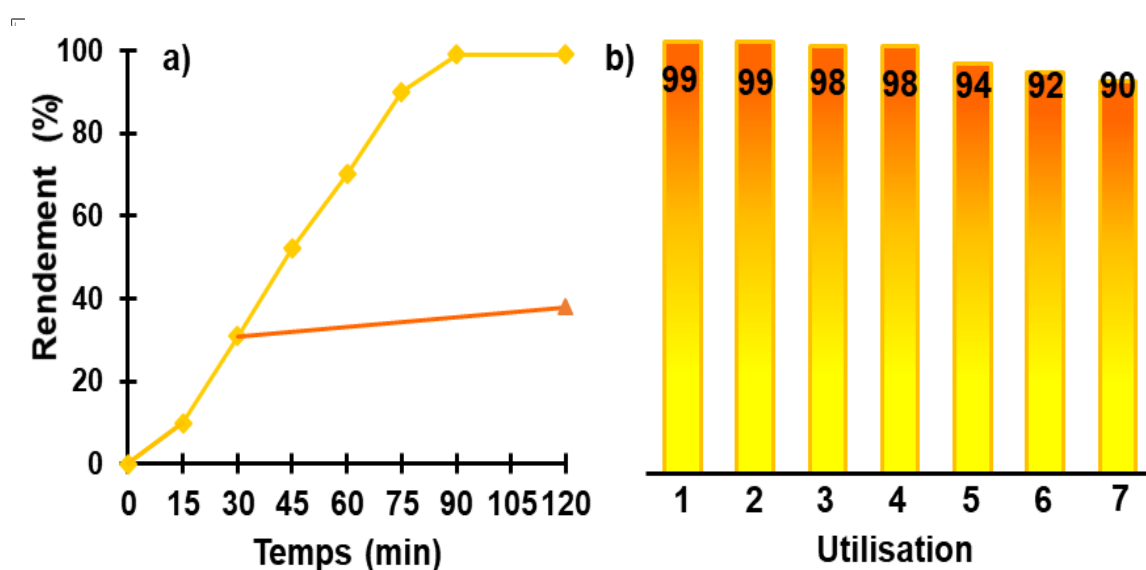


Figure 73 : a) suivi de l'évolution de la réaction d'hydrogénation de la 4-nitroacétophénone, en fonction du temps avant et après retrait du catalyseur **MI5**. b) réutilisation du catalyseur **MI5**.

En comparant les catalyseurs **MI1** et **MI5**, qui contiennent des NPs de Pd de tailles similaires on note que le catalyseur bimétallique **MI5** a été réutilisé 7 fois sans perte de son efficacité, alors que le catalyseur **MI1** a conduit à une baisse d'efficacité après seulement 4 utilisations (voir Chapitre 3, paragraphe 3.3.2). On peut proposer l'explication suivante : les catalyseurs

MI5 et **MI1** possèdent des NPs de Pd quasi-identiques mais **MI5** comporte en plus des NPs de Co, et le potentiel d'oxydo-réduction de Co(0)/Co(II) : -0.28 V est beaucoup plus faible que celui de Pd(0)/Pd(II) : +0.915 V. Or lorsque deux métaux sont en contact et peuvent être oxydés (ici par le dioxygène), c'est celui dont le couple a le potentiel standard le plus faible qui s'oxyde (Co) : il constitue l'anode et protège l'autre métal (Pd) qui ne réagira pas. Ce phénomène très classique à l'échelle macroscopique a été déjà décrit à l'échelle nano dans d'autres travaux.^{279,280}

3.2.3 Synthèse de diverses amines aromatiques en utilisant le catalyseur **MI5**

Le potentiel synthétique du catalyseur **MI5** a été déterminé dans les meilleures conditions de réaction (Tableau 17, entrée 2). L'hydrogénation a pu être réalisée sur de nombreux nitroarènes portant des groupes électrodonneurs ou électroattracteurs ainsi que sur la 3-nitropyridine (Figure 74).

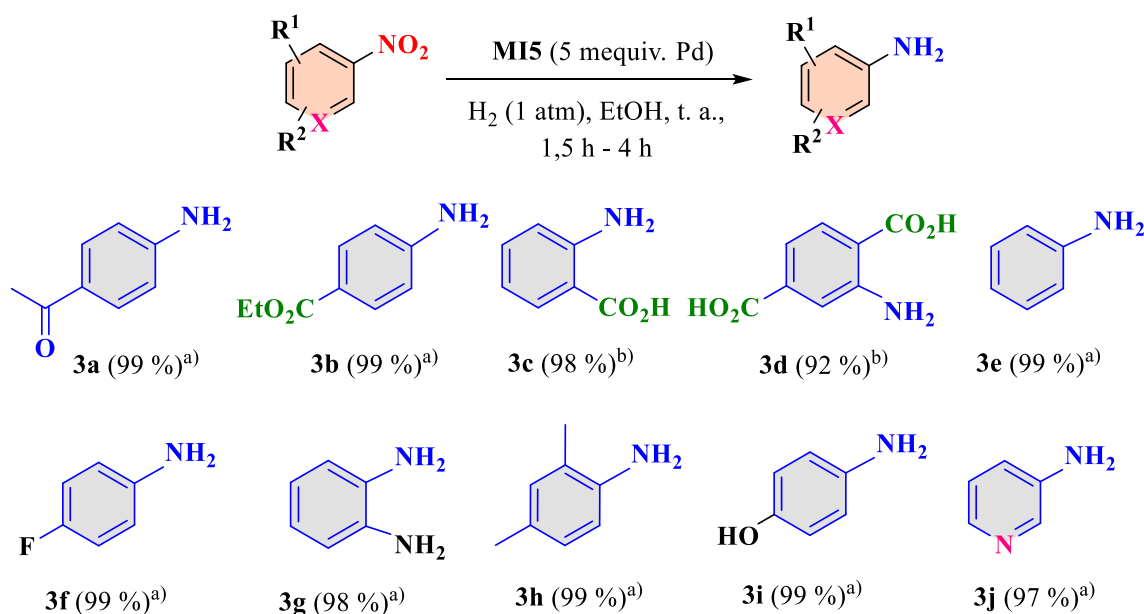


Figure 74 : Hydrogénation des nitroarènes dans l'éthanol

a) Réactions réalisées avec un nitroarène (2 mmol), et le catalyseur **MI5** (5 méquiv. de Pd supporté) dans de l'éthanol (10 mL) à température ambiante pendant 1,5 h ; b) même conditions mais la durée est portée à 4 h.

3.2.4 Étude comparative du catalyseur MI5 avec d'autres catalyseurs magnétiques au Pd

L'activité du catalyseur **MI5** a été comparée à celle de catalyseurs hétérogènes magnétiques au Pd décrits dans la littérature pour la réduction des nitroarènes en utilisant soit 1 atm de H₂ soit un autre réducteur, à température allant de l'ambiante à 60°C²⁸¹ (Tableau 18). Les résultats ont montré que le catalyseur **MI5** présente des TOF voisins de ceux d'autres catalyseurs à température ambiante en présence de 1 atm de H₂ (entrées 2-5). De plus, tous les autres catalyseurs nécessitent des préparations plus longues et moins « vertes ». ^{281,282,283} Zhang et al. ont rapporté la synthèse d'un catalyseur composé de NPs de Pd supportés sur Fe₃O₄ mais le catalyseur ne montre une activité catalytique que dans des solvants tels que l'acétate d'éthyle ou le THF²⁸⁴ (entrée 5). Les catalyseurs réutilisables au Pd en utilisant un autre réducteur que l'hydrogène comme NaBH₄^{285,286} ou HCO₂NH₄²⁸⁷ présentent des TOF plus élevés (entrées 6-8), mais une réduction par H₂ est préférable, en tout cas à grande échelle.

Tableau 18: Étude comparative du catalyseur **MI5** avec des catalyseurs au Pd magnétiques réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes

Entrée	Catalyseur	Agent de réduction, solvant	Quantité de catalyseur (méquiv.)	TOF (h ⁻¹)
1	MI5	H ₂ , EtOH	5	50-133
2 ²⁸²	Fe ₃ O ₄ @PDA@POP@Pd	H ₂ , EtOH	4,7	35-106
3 ²⁸³	Pd@Co/C-SiO ₂ -NH ₂	H ₂ , propan-2-ol	0,16	250-417
4 ²⁸¹	GO/CNT- Fe ₃ O ₄ @Pd	H ₂ , EtOH	10	2-34
5 ²⁸⁴	Pd/ Fe ₃ O ₄	H ₂ , THF	10	20-133
6 ²⁸⁶	Pd NPs@Pct-CMC/ Fe ₃ O ₄	NaBH ₄ , H ₂ O	50	0.09
7 ²⁸⁵	Fe ₃ O ₄ @N-C@Pd Y-S	NaBH ₄ , EtOH-H ₂ O	10	42-1960
8 ²⁸⁷	Pd/ox-CEINs	HCO ₂ NH ₄ , EtOH	10	70-208

PDA : Polydopamine

POP : Porous organic polymer

GO : Graphene Oxide

CNT : Carbon nano-Tube

Pct-CMC : Pectin-CarboxyMethyl Cellulose

N-C : Nitrogen doped Carbon

Y-S : Yolk-Shell

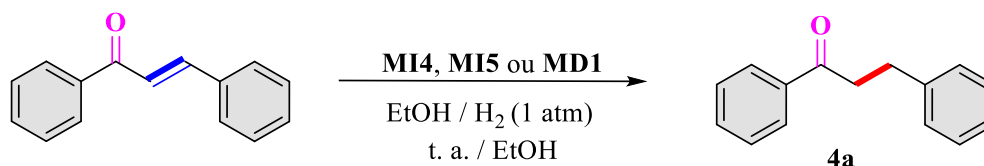
ox-CEINs : Surface oxide Carbon encapsulated iron nanoparticles

3.1 Activité des catalyseurs MI4 et MI5 pour la réduction des carbonyles α,β -insaturés

3.1.1 Optimisation de la réaction

Le potentiel des catalyseurs MI4 et MI5 a été ensuite testé pour une autre réaction d'hydrogénation chimiospécifique : la réduction sélective de la double liaison des énonés conjugués (Tableau 19). La chalcone a été utilisée comme substrat modèle en présence du catalyseur MI4 ou MI5 (5 méquiv. de Pd supporté). Le produit attendu 4a est obtenu quasi-quantitativement en seulement 1,5 h de réaction (entrées 1 et 2). En diminuant la quantité de Pd supporté à 2,5 méquiv. le rendement diminue (entrée 3), sauf si on augmente la durée de la réaction (entrée 4). En présence de seulement 1 méquiv. de Pd supporté 18 h de réaction sont nécessaires pour obtenir un rendement quantitatif (entrées 5 et 6). Il faut enfin noter qu'aucune réaction n'a été observée avec le catalyseur MD1 (entrée 7).

Tableau 19 : Activité des catalyseurs MI4 et MI5 et dans l'hydrogénation de la chalcone.



Entrée ^{a)}	Catalyseur	Pd (méquiv.)	Durée (h)	Rdt % ^{c)}
1 ^a	MI4	5	1,5	99
2 ^a	MI5	5	1,5	99
3 ^a	MI5	2,5	1,5	60
4 ^a	MI5	2,5	2,5	99
5 ^a	MI5	1	1,5	15
6 ^a	MI5	1	18	99
7 ^b	MD1	5	24	Pas de réaction.

a) Réactions réalisées avec la chalcone (2 mmol), la quantité indiquée de Pd supporté dans un solvant (10 mL) à température ambiante ; b) mêmes conditions mais à 60°C c) Rendements isolés après filtration du catalyseur avec un aimant, concentration et séchage sous vide du produit de réaction.

3.1.2 Réutilisation du catalyseur MI5

La possibilité de réutiliser le catalyseur **MI5** a été ensuite vérifiée. Après réaction dans les conditions du tableau 19, entrée 2 le catalyseur **MI5** a été récupéré à l'aide d'un aimant, lavé à l'éthanol et réutilisé. Nous avons pu montrer qu'il est possible d'utiliser le catalyseur **MI5** au moins sept fois sans diminution significative du rendement (figure 75).

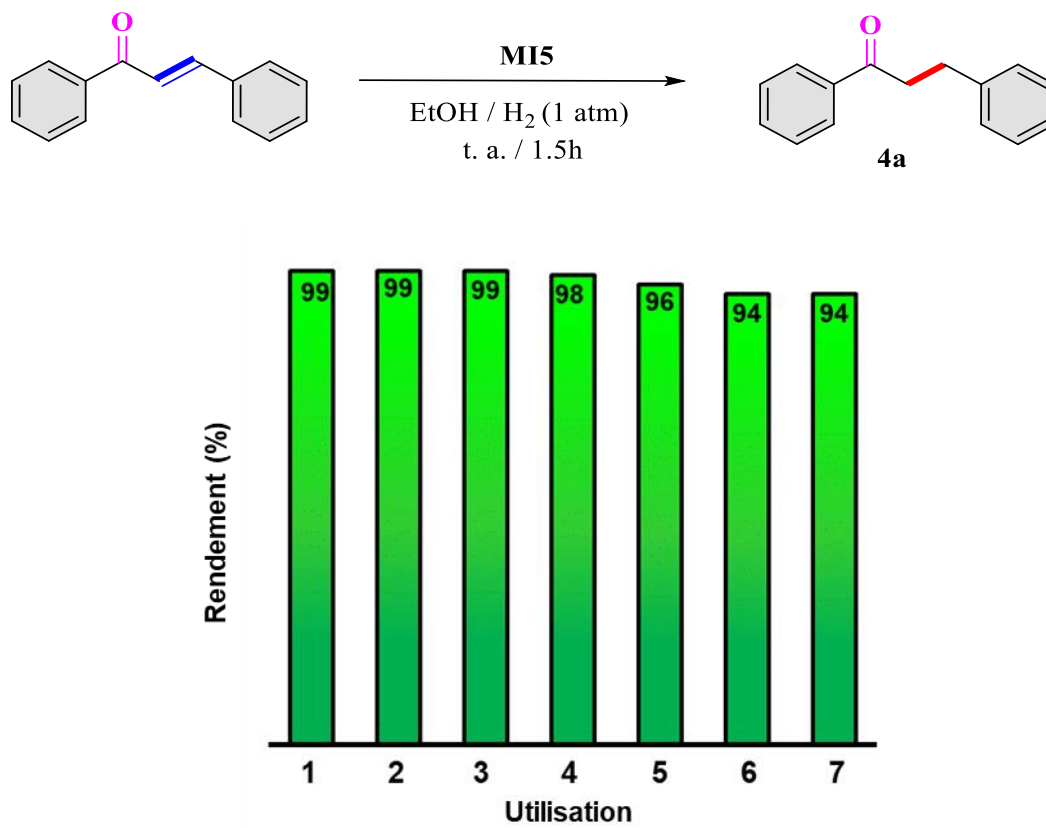


Figure 75 : Réutilisation du catalyseur MI5 (tableau 19, entrée 2)

3.1.3 Conclusion

Le catalyseur **MI5** a montré une excellente activité dans la réduction des doubles liaisons tout en laissant la fonction carbonyle inchangée. Il est intéressant de noter que la réaction s'effectue dans un solvant vert (EtOH), à pression atmosphérique d'hydrogène, à température ambiante, en présence de 5 méquiv. de Pd. Cependant nous n'avons malheureusement pas pu terminer cette étude à cause de la pandémie liée au COVID-19.

4 Conclusions générales du les catalyseurs bimétalliques Co-Pd supportés sur carbone mésoporeux

La préparation de carbones mésoporeux contenant à la fois des NPs de Pd et de Co via une méthode de synthèse indirecte (en deux étapes) nous a permis d'obtenir les catalyseurs **MI4** et **MI5** dont les activités catalytiques pour les réactions de Suzuki-Miyaura et d'hydrogénation de nitroarènes ou de la chalcone sont bien supérieures à celles du catalyseur **MD1** composé de nanoalliages de Pd₅₀-Co₅₀. De plus le catalyseur **MI5** possède de bonnes propriétés magnétiques qui permettent de le récupérer rapidement et quantitativement de tout milieu réactionnel. Enfin le catalyseur **MI5** a pu être réutilisé de nombreuses fois sans perte d'efficacité.

**Chapitre 5 : Préparation par
voie indirecte de NPs de Pd
supportées sur carbone
mésoporeux dopé en azote.
Applications en chimie fine.**

1 Préparation de catalyseurs au Pd supporté sur carbone mésoporeux dopé en azote Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750

Des NPs de Pd supportées sur des carbones dopés en azote ont été préparés par voie indirecte. Pour cela, nous avons réalisé une synthèse par co-assemblage de résine de phloroglucinol-acide glyoxylique et de guanine en présence de l'agent structurant Pluronic F-127 dans un mélange eau/éthanol à température ambiante. La guanine est proposée comme un nouveau précurseur vert de carbone et d'azote. Elle possède en effet une forte teneur en azote (46,3 %). L'influence de la température de traitement thermique de la résine obtenue à l'issue de l'étape de co-assemblage sur la texture et la structure du carbone dopé en azote a été déterminée. Ainsi, la résine a été traitée respectivement à 600 °C et à 750°C pour obtenir deux supports carbonés NCM-600 et NCM-750. Ensuite ces matériaux ont été dispersés dans l'éthanol absolu puis imprégnés par H_2PdCl_4 . Après évaporation du solvant les deux matériaux ont été récupérés puis traités à 300°C par un mélange argon/hydrogène pour obtenir Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 (Figure 76).

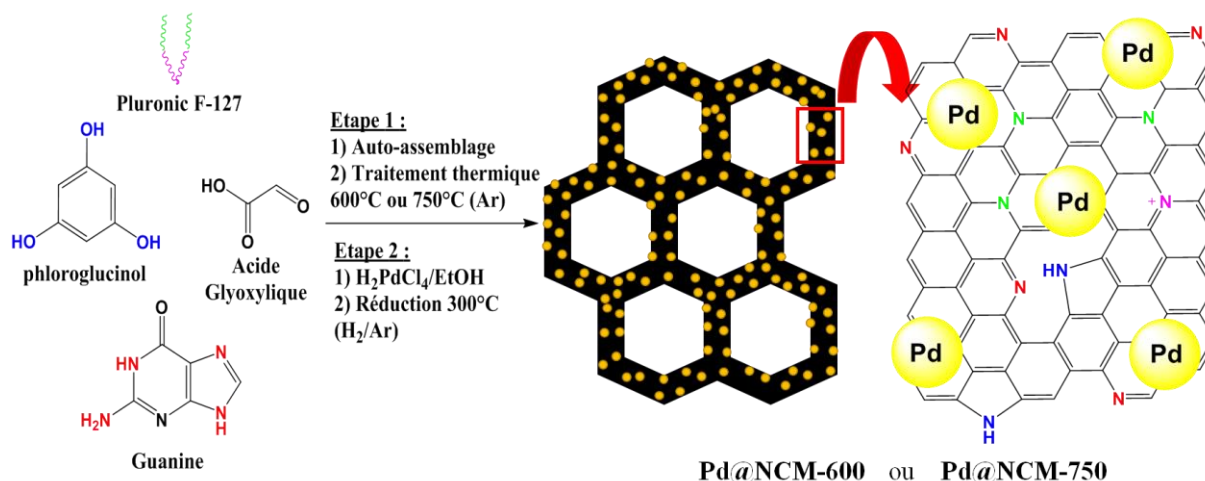


Figure 76 : Schéma de préparation de Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750.

2 Caractérisation des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750

2.1 Analyse par diffraction des rayons X

La structure cristalline des catalyseurs **Pd@NCM-600** et **Pd@NCM-750** a été tout d'abord étudiée par DRX, (Figure 77). Les spectres de **Pd@NCM-600** et **Pd@NCM-750** ont montré l'existence de plusieurs petits pics positionnés à 40,1°, 46,6°, 68,1°, 82,0°, correspondant respectivement aux plans (111), (200), (202) et (311) de la structure cristalline cubique à faces centrées (CFC) du Pd selon la base de données COD 9009820.

La comparaison des diffractogrammes **Pd@NCM-600** et **Pd@NCM-750** a montré une légère réduction de l'intensité des pics de Pd en passant de **Pd@NCM-600** à **Pd@NCM-750**, cette différence signifie que le catalyseur **Pd@NCM-750** possède des NPs de Pd de plus petite taille que le catalyseur **Pd@NCM-600**. Le calcul de la taille moyenne des NPs par la formule de Scherrer appliqué au pic (202) a donné une taille de 2,0 nm pour **Pd@NCM 600** et de 1,8 nm pour **Pd@NCM-750**.

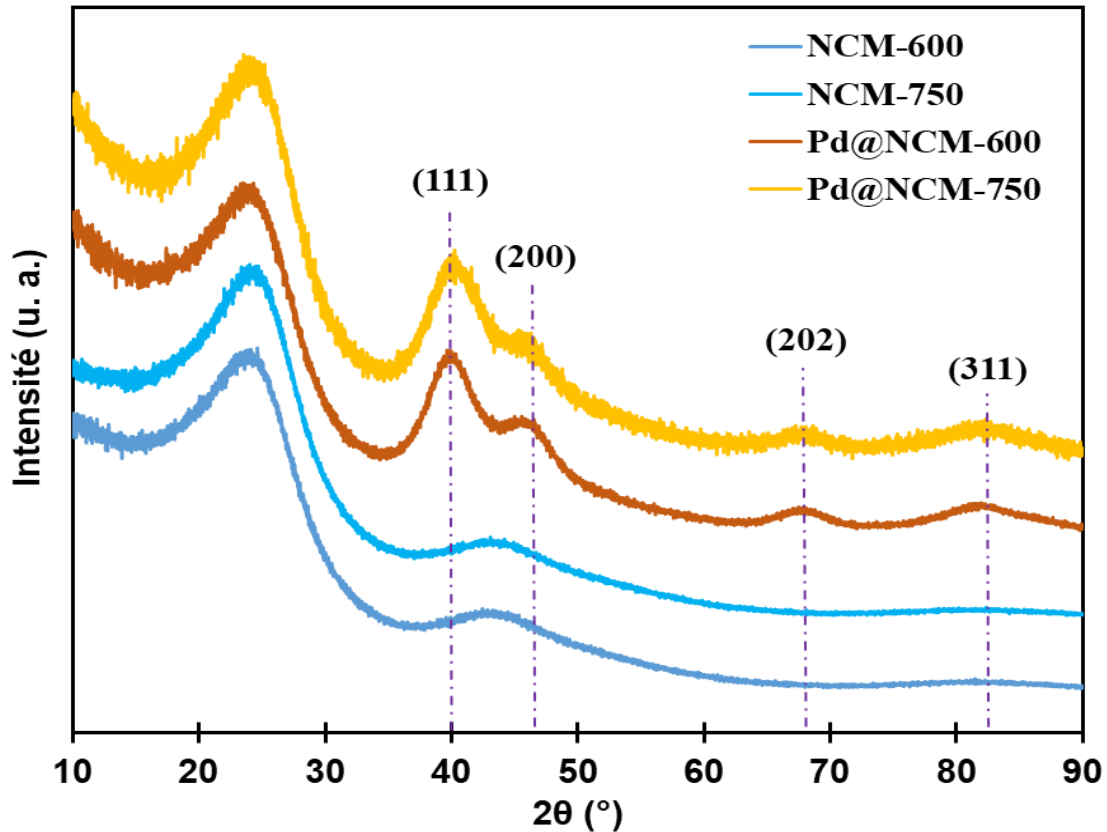


Figure 77 : Diffraction des rayons X pour NCM-600, NCM-750, Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750.

2.2 Analyse par Microscopie électronique à transmission

La morphologie des supports NCM-600, NCM-750, et des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 a été ensuite étudiée par microscopie électronique en transmission et à balayage (TEM et STEM). Les images TEM des supports NCM-600 (Figure 78a), NCM-750 (Figure 78f), ont montré l'existence d'une excellente distribution de mésopores avec une taille à peu près uniforme. Les images STEM des catalyseurs Pd@NCM-600 (Figure 78d) et Pd@NCM-750 (Figure 78g) ont montré une distribution homogène des NPs de Pd à la surface des carbones pour les deux catalyseurs, avec une taille de NPs de Pd autour de 1,8 nm pour le catalyseur Pd@NCM-600 et autour de 1,3 nm pour Pd@NCM-750. La distribution des atomes N (Figure 78c, 78h) et O (Figure 78e, 78j) dans les murs du carbone a été évaluée par cartographie EDX et on peut observer que les atomes d'azote sont très bien répartis dans

la matrice de carbone. Cela indique que la guanine s'est répartie de façon homogène lors de la formation de la résine.

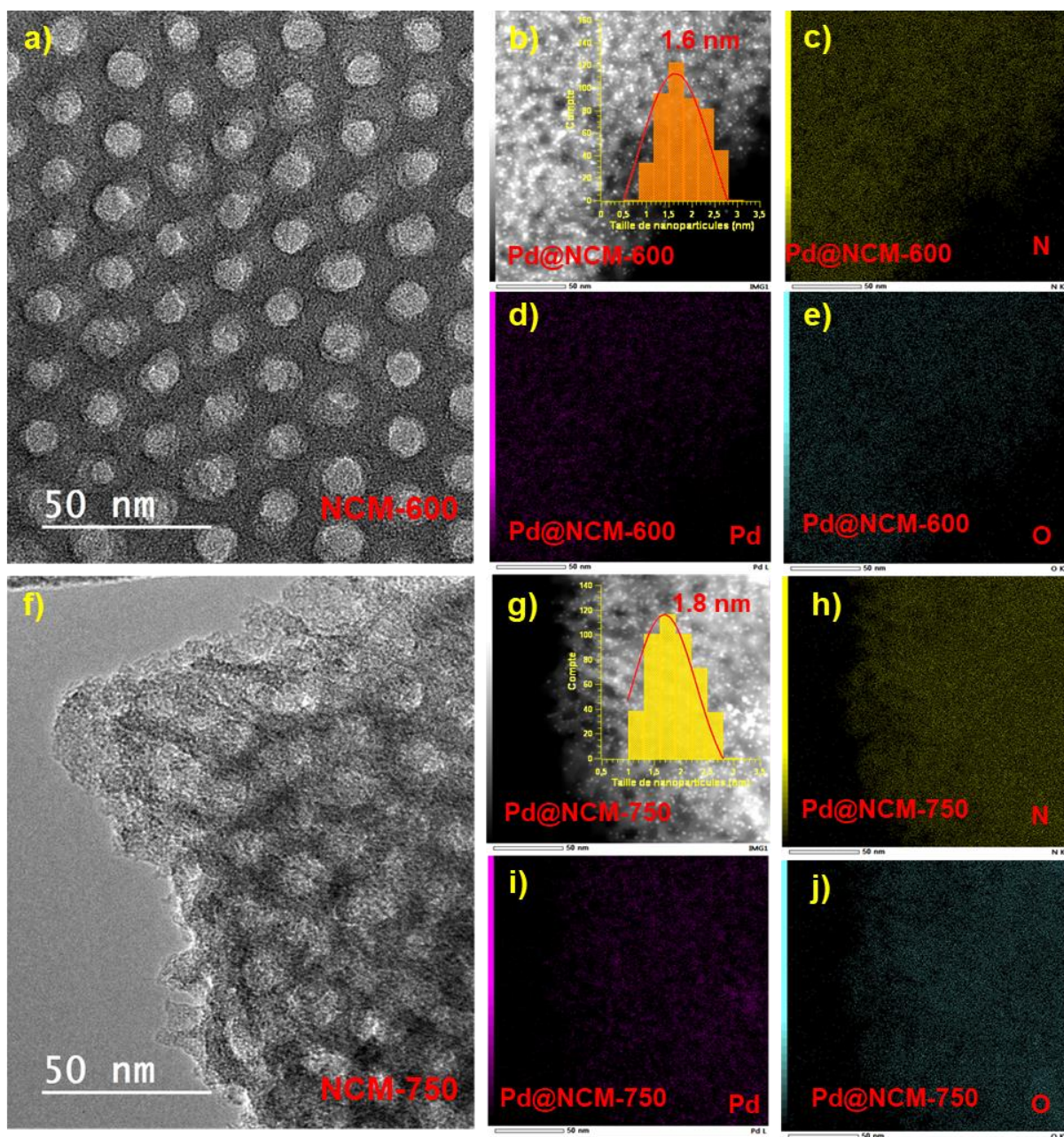


Figure 78 : Images TEM de : a) NCM-600, f) NCM-750.

- Images STEM et distribution de taille des NPs de Pd de b) Pd@NCM-600, g) Pd@NCM-750.
- Cartographie EDX de c,h) Azote, d,i) Pd, e,j) Oxygène.

2.3 Analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X

L'analyse par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) des supports **NCM-600** et **NCM-750** (Figure 79), montre l'existence de trois pics à 284 eV, 400 eV et 532 eV, attribués respectivement aux C1s, N1s et O1s.

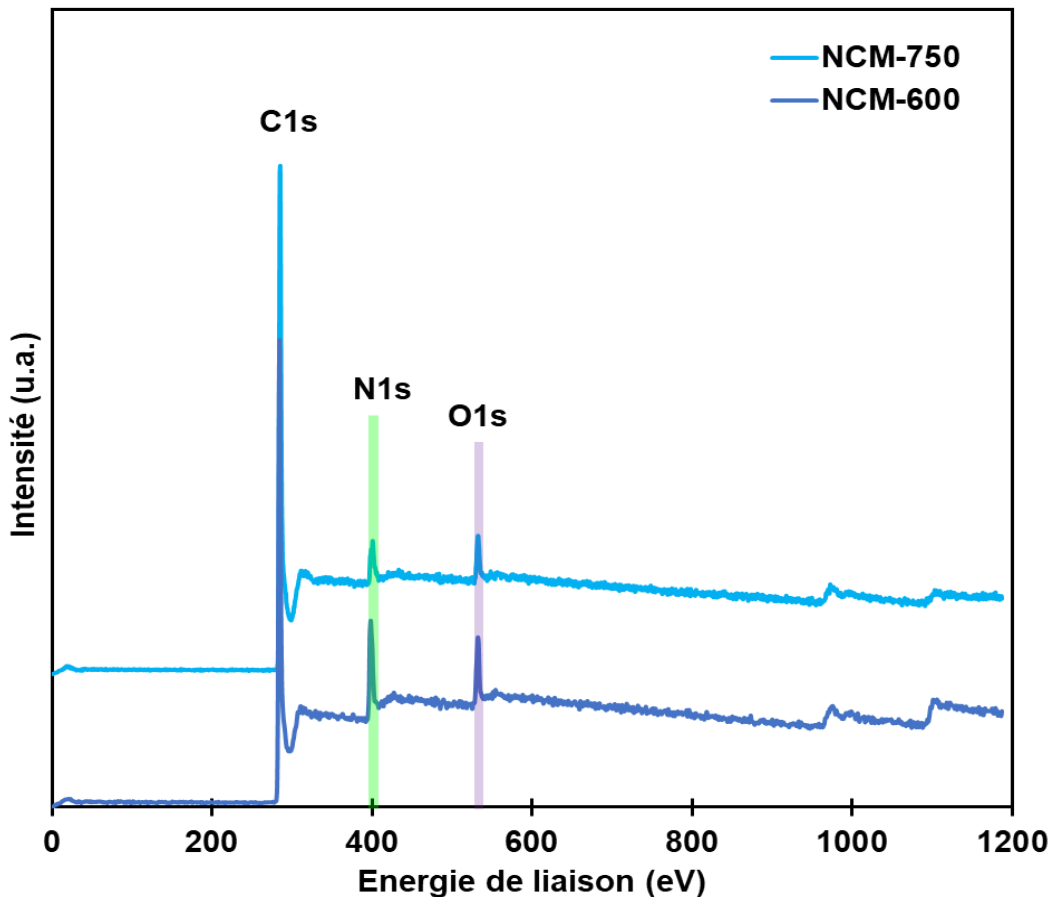


Figure 79 : Analyse XPS des matériaux **NCM-600** et **NCM-750**.

Pour le support **NCM-600**, les teneurs surfaciques en C, O et N sont respectivement de 79,76, 6,12 et 14,11 %, alors qu'elles sont respectivement de 87,92, 4,58 et 7,48% pour le support **NCM-750** (tableau 20). Cette différence peut s'expliquer par la disparition de fonctions de surface oxygénées et azotées lorsque la calcination est réalisée à température plus élevée.

Tableau 20 : pourcentage des atomes C, O et N en surface des supports NCM-600 et NCM-750

Matériaux	Atome	Position (eV)	% Atomique	% Massique
NCM-600	C 1s	284,50	82,69	79,76
	O 1s	532,55	4,77	6,12
	N 1s	398,40	12,55	14,11
NCM-750	C 1s	284,40	89,92	87,93
	O 1s	531,83	3,52	4,58
	N 1s	400,18	6,56	7,48

Les spectres haute résolution du signal correspondant à C1s des deux matériaux **NCM-600** et **NCM-750** ont été déconvolués. Les deux déconvolutions étant identiques nous présentons uniquement celles de **NCM-750** (figure 80a). Le pic le plus intense correspond à Csp², le second correspond à C-N et des pics moins intenses correspondent aux éthers, carbonyles, et carboxyles (-C-OR, -C=O et O=C-O)²⁸⁸. La déconvolution du signal de l'azote montre l'existence essentiellement d'azotes pyridinique, pyrrolique, graphitique, et quaternaire (Figure 81), dont les pics sont positionnés à 398,4 eV 400,6 eV 400,9 eV et 401,9 eV respectivement^{289,290} (Figure 80b, 80c). Les déconvolutions montrent que l'azote pyridinique donne le signal le plus intense pour le matériau **NCM-600**, alors que c'est l'azote graphitique pour le matériau **NCM-750**. Cela pourrait signifier que la calcination à plus haute température provoque une élimination d'une partie de l'azote pyridinique lié à deux carbones seulement (donc en bord de feuillet) alors que l'azote graphitique est lié à trois atomes de carbone en centre de feuillet.

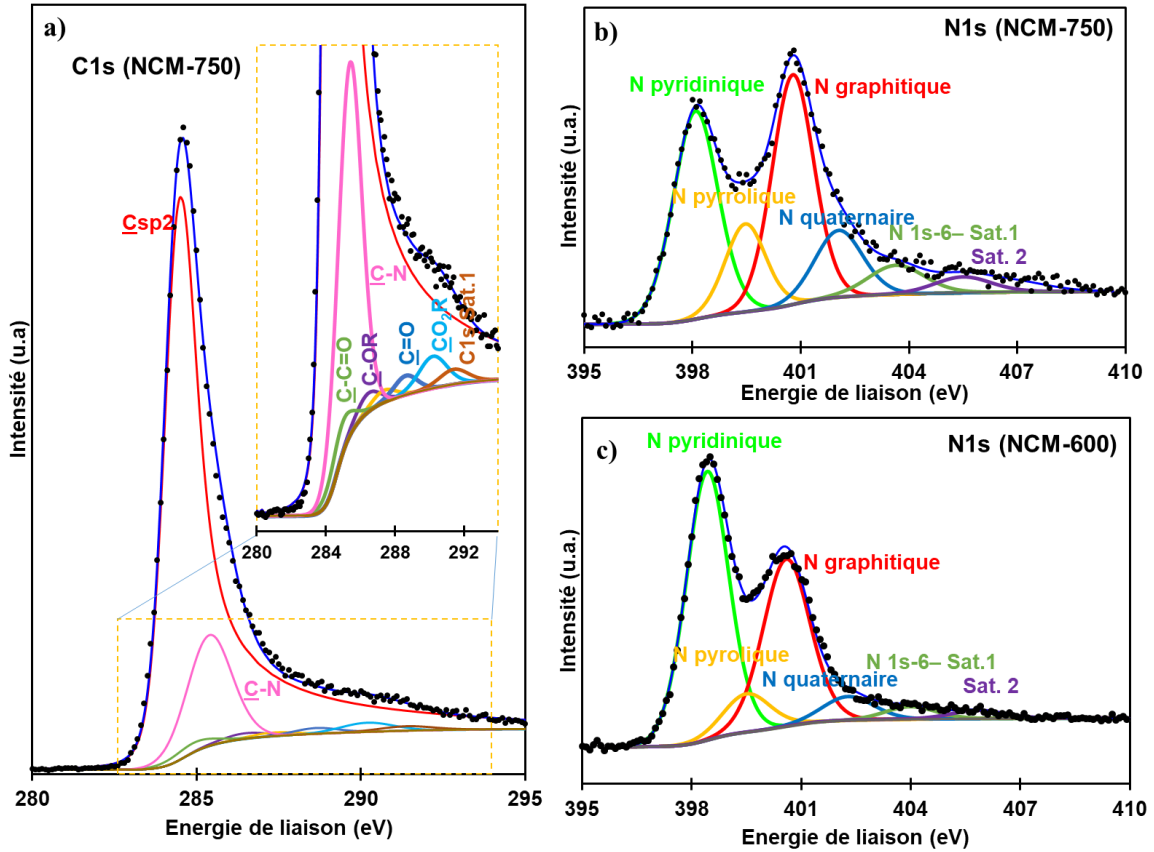


Figure 80 : Spectres XPS haute résolution déconvolués a) du signal C1s du matériau NCM-750 b) du signal N1s du matériau NCM-750, et c) du signal N1s du matériau NCM-600.

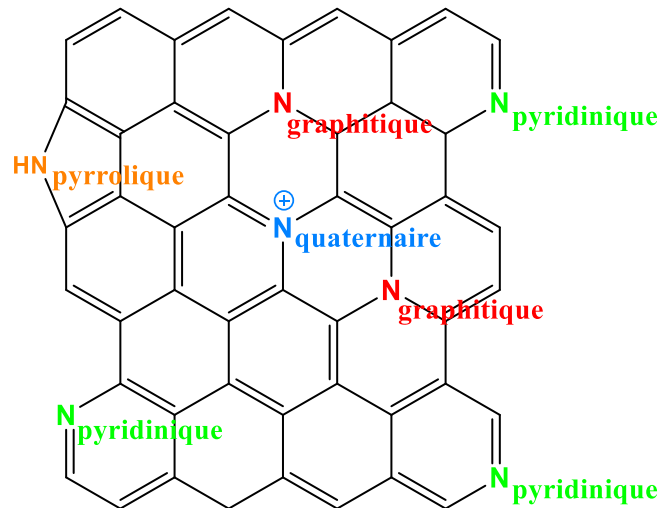


Figure 81 : Groupes azotés présents dans la matrice carbonée.

2.4 Analyse de la porosité des catalyseurs

La porosité des catalyseurs **Pd@NCM-600** et **Pd@NCM-750** a été étudiée par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote (Figure 82a). Les isothermes présentent deux composantes différentes, c'est-à-dire le type I dans le domaine des basses pressions ($P/P_0 < 0,1$), indiquant la présence de micropores, et le type IV caractérisé par la présence d'une hystérésis de type H1, qui est typique des catalyseurs mésoporeux uniformes. Les surfaces spécifiques ont été calculées par l'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET), et la distribution de la taille des pores (Figure 82b) a été déterminée par la méthode BJH en supposant une géométrie de pores en forme de fente. Elles sont données dans le tableau 21. La surface des catalyseurs varie de $513 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **NCM-600** à $485 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **Pd@NCM-600**, et de $497 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **NCM-750** à $465 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour **Pd@NCM-750**, ce qui pourrait être lié au dépôt des NPs de Pd dans les pores des catalyseurs entraînant une diminution de la surface spécifique. Les volumes totaux de pores de **NCM-600** et **Pd@NCM-600** correspondent en majorité aux mésopores ($\sim 0,38 - 0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) et secondairement aux micropores ($\sim 0,22 - 0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Même remarque pour les volumes totaux dans le cas de **NCM-750** et **Pd@NCM-750** qui correspondent principalement aux mésopores ($\sim 0,39 - 0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), et secondairement aux micropores ($\sim 0,20 - 0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Tableau 21). Ces résultats montrent que l'augmentation de la température de carbonisation de 600°C à 750°C diminue la surface spécifique en provoquant la fermeture d'un petit pourcentage des micro- et mésopores.

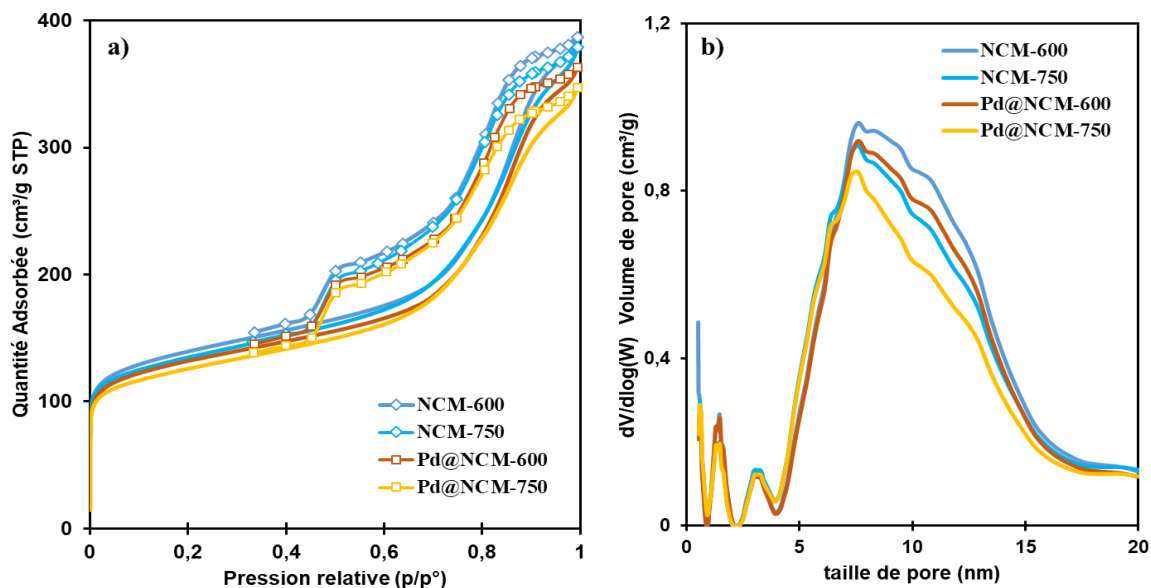


Figure 82 : (a) Isothermes d'adsorption de l'azote pour NCM-600, NCM-750, Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 (b) Distribution de taille de pores par la méthode BJH.

Tableau 21 : Propriétés de texture et de structure des catalyseurs au Pd synthétisés dans différentes conditions.

Catalyseur	Surface spécifique (m ² /g)	V _T (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{més} (cm ³ /g)
NCM-600	513	0,60	0,22	0,38
Pd@NCM-600	485	0,56	0,20	0,36
NCM-750	497	0,59	0,20	0,39
Pd@NCM-750	465	0,54	0,18	0,36

V_t: volume total de pores, V_{micro}: volume microporeux déterminé la méthode Dubinin–Astakhov, V_{més}: volume mesoporeux.

3 Utilisation des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 en chimie fine

3.1 Etude de l'activité catalytique dans la réaction de Suzuki-Miyaura

Les catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 ont été utilisés dans la réaction de Suzuki-Miyaura en présence de 1.2 méquiv. de Pd supporté dans un mélange éthanol/eau (4 :1) à température ambiante. Un rendement quantitatif a été obtenu avec ces deux catalyseurs après 10 h de réaction (Figure 83). Malgré ce résultat prometteur nous n'avons pas pu finir cette étude par manque de temps.

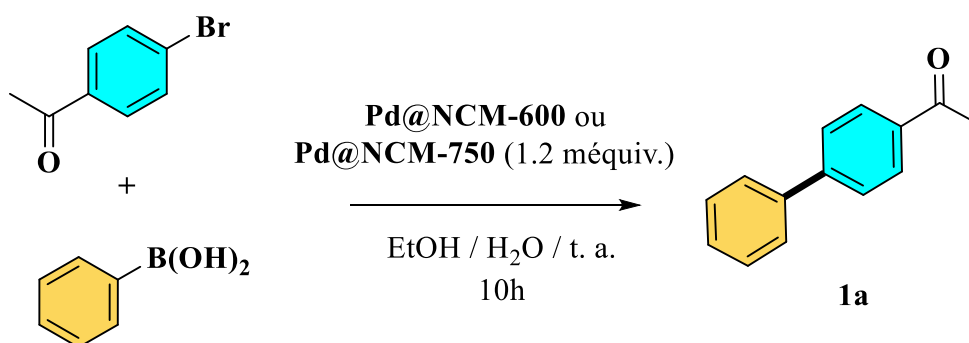


Figure 83 : réaction de couplage de Suzuki-Miyaura en présence de Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750.

3.2 Etude de l'activité catalytique pour l'hydrogénation de nitroarènes

L'activité catalytique des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 pour l'hydrogénation de nitroaromatiques a été étudiée sur un exemple, la 4-nitroacetophenone dans l'éthanol à température ambiante et sous pression atmosphérique d'hydrogène en présence de 2.4 méquiv. du catalyseur supporté. Les deux catalyseurs donnent un rendement quantitatif en produit 3a après 1h de réaction (Figure 84).

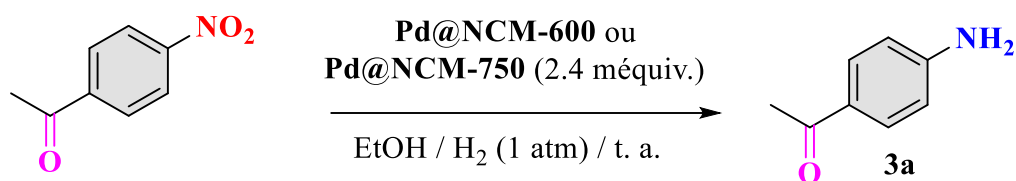


Figure 84 : Réduction de la 4-nitroacétophène en présence de Pd@NCM-600 ou Pd@NCM-750

Malheureusement nous n'avons pas pu poursuivre cette étude, par manque de temps.

3.3 Etude de l'activité catalytique dans des réductions sélectives d'alcynes en alcènes.

L'activité catalytique des catalyseurs Pd@NCM-600 et Pd@NCM-750 dans les réactions de réductions sélectives d'alcynes en alcènes a été étudiée sur un seul exemple, le diphénylacétylène dans l'éthanol à température ambiante, en présence de 1 atm de dihydrogène et 2.4 méquiv de Pd@NCM-600 ou de Pd@NCM-750 (Figure 85).

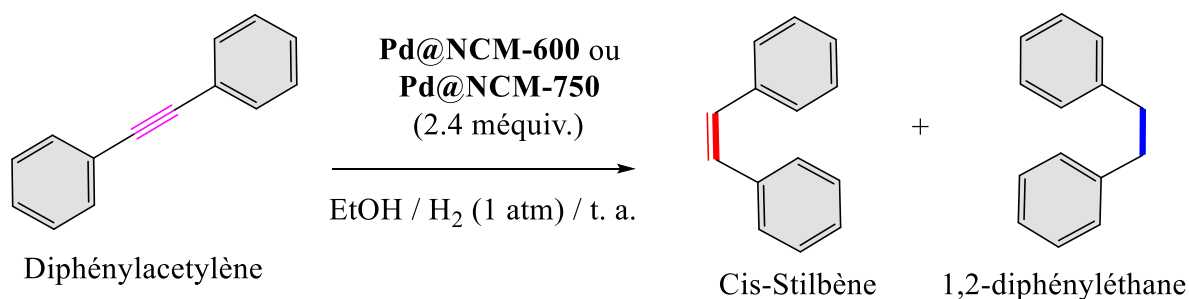


Figure 85 : Réaction de réduction de diphénylacétylène par Pd@NCM-600 ou Pd@NCM-750.

Le suivi cinétique de l'évolution de la réaction a été effectué par RMN-¹H. La figure 86 regroupe les résultats trouvés.

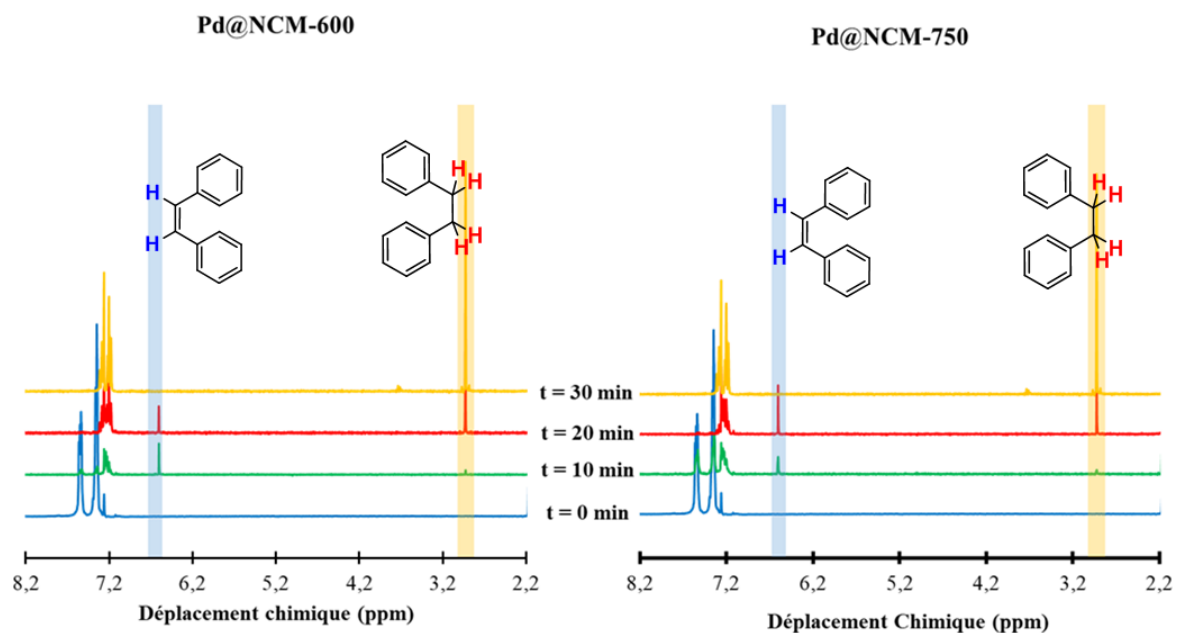


Figure 86 : Suivi cinétique de la réduction des alcynes en présence de Pd@NCM-600 ou Pd@NCM-750.

En présence de **Pd@NCM-600**, après 10 minutes il y a la formation de cis-stilbène et il reste du diphenylacetylene. Après 20 minutes le produit de départ a disparu mais il y a formation importante de 1,2-diphényléthane. La situation est analogue en présence de **Pd@NCM-750**, avec des proportions un peu différentes. La réduction n'était pas sélective, ce travail n'a pas été poursuivi.

4 Conclusion

Les quelques essais réalisés ont montré que les catalyseurs **Pd@NCM-600** et **Pd@NCM-750** ont une excellente activité catalytique pour le couplage de Suzuki-Miyaura dans un mélange de solvants « verts », ainsi que dans les réactions d'hydrogénation de nitroarènes en présence d'une faible quantité de Pd supporté à température ambiante. Ce travail va être poursuivi au laboratoire après mon départ.

Dans un souci de développer des catalyseurs toujours plus respectueux de l'environnement, aussi bien dans leur méthode de synthèse que dans leurs applications, nous avons décidé de nous intéresser dans la dernière partie de ces travaux, au développement d'une nouvelle famille de catalyseurs obtenus uniquement à partir de produits naturels.

Chapitre 6 : Pd supporté sur résines naturelles.

Applications en chimie fine.

1 Préparation des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2

Le développement de méthodes efficaces et respectueuses de l'environnement pour la synthèse de catalyseurs est devenu ces dernières années un objectif majeur. L'une des méthodes les plus utilisées pour obtenir des NPs métalliques est la réduction de sels métalliques par divers réducteurs chimiques²⁹¹. D'autres méthodes plus originales ont été décrites et font appel à des extraits de plantes connues pour leur activité anti-oxydante. Les NPs métalliques produites à l'aide de ces réducteurs biosourcés sont souvent plus stables et leur taille peut être plus facilement contrôlée car les NPs métalliques sont souvent stabilisées par ces molécules naturelles.

Dans cette dernière partie des travaux de thèse, des NPs de Pd ont été préparées en une seule étape par réduction du PdCl₂ dans l'eau en utilisant les molécules présentes dans les extraits de la Pulicaire odorante (*Pulicaria odora L*), une espèce sauvage de la famille des Asteraceae. Cette plante est abondante dans le bassin méditerranéen et en particulier dans le nord-ouest du Maroc et pousse sur les terrains sablonneux. Le groupe de Gadhi a montré que l'huile essentielle de Pulicaire odorante contient deux constituants majeurs : le 2-isopropyl-4-méthylphénol et l'isobutyrate de 2-isopropyl-4-méthylphényle.²⁹² Certains groupes ont décrit les propriétés antibactériennes et antifongiques du 2-isopropyl-4-méthylphénol.²⁹³ Les huiles essentielles de Pulicaire odorante sont également utilisées pour traiter les douleurs dorsales et les troubles intestinaux.^{292,293}

Des racines de Pulicaire odorante ont été broyées pour donner une poudre fine qui a été portée à reflux dans l'eau. Le milieu réactionnel a ensuite été filtré et la phase aqueuse a été ensuite ajoutée soit à une solution S1 de 4 mmol/L de PdCl₂ dans l'eau, soit à une solution S2 de 6 mmol/L de PdCl₂ dans l'eau. Après reflux et centrifugation, les catalyseurs **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2** ont été obtenus (Figure 87).

La teneur en Pd des catalyseurs **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2** a été mesurée à l'aide d'une procédure développée précédemment par notre équipe. Les pourcentages massiques de Pd sont 18 % pour le catalyseur **Pd NPs-1** et de 23 % pour le catalyseur **Pd NPs-2**. Il convient de noter que ces catalyseurs peuvent être stockés pendant plusieurs mois sans précautions particulières.

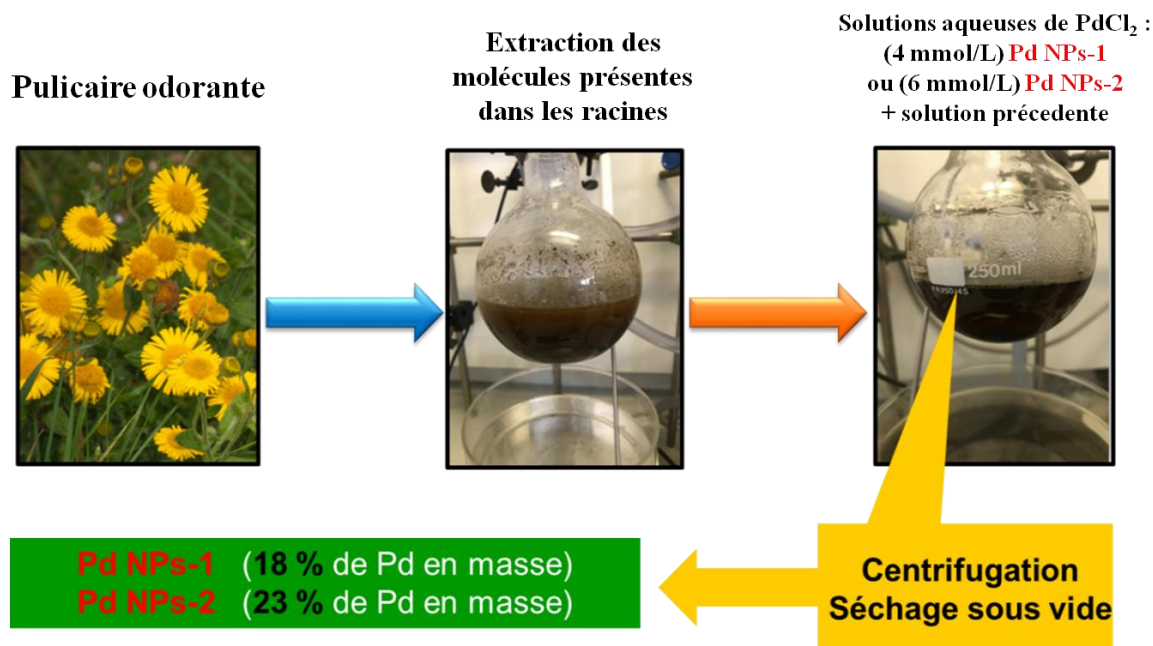


Figure 87 : Elaboration de NPs de Pd supportées sur résines naturelles.²⁹⁴

2 Caractérisation des deux catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2

2.1 Analyse par diffraction des rayons X

Le diffractogramme des deux catalyseurs montre l'existence de plusieurs pics pour **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2**, positionnés à 39,4, 45,8, 66,8, 80,4 et 84,8°, attribués respectivement aux plans réticulaires (111), (022), (022), (131) et (222) d'un réseau de Pd cubique à faces centrées selon la base de données COD 1011108. Il convient de noter que des pics caractéristiques de PdO (en petite quantité) se trouvent dans le diffractogramme de **Pd NPs-1**, ce qui pourrait s'expliquer par la plus petite taille des NPs (voir ci-dessous, et chapitre 3). Pour avoir une idée de la taille moyenne des NPs, l'équation de Scherrer a été appliquée au pic (022) des deux catalyseurs **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2**. La taille moyenne des cristallites est respectivement de 2,1 nm et 3,2 nm (Figure 88).

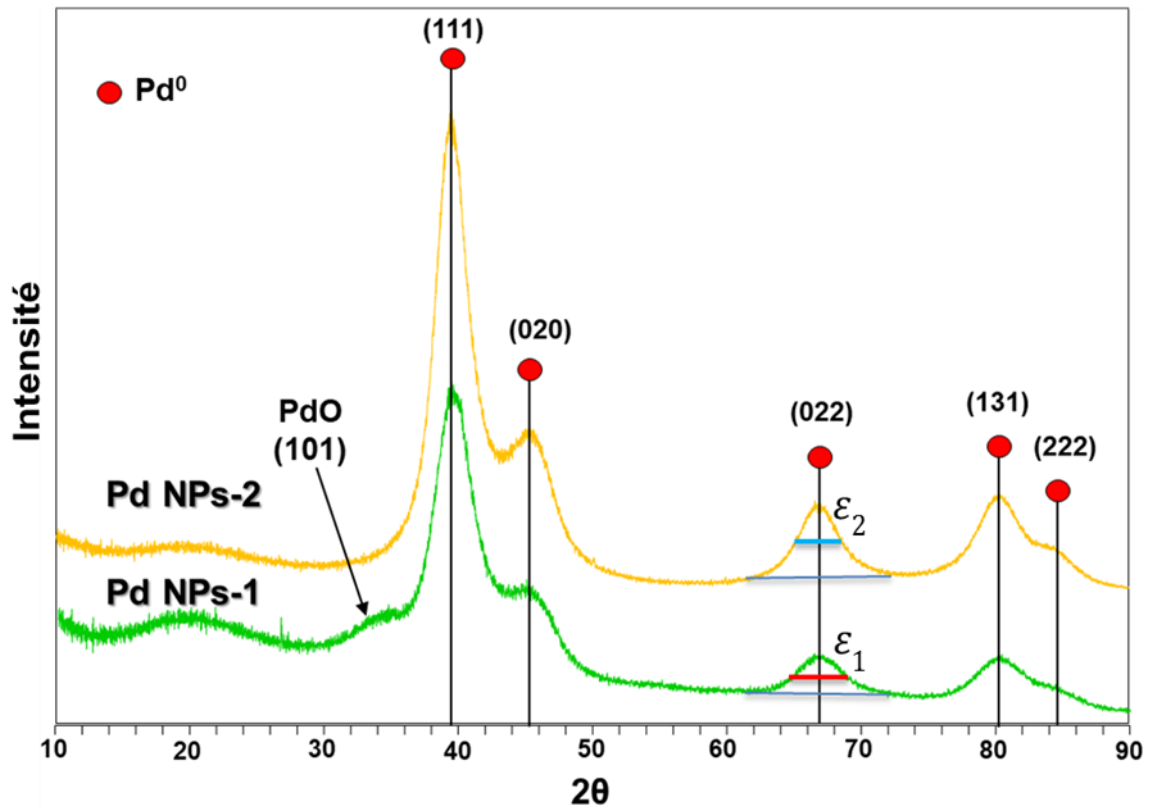


Figure 88: Diffraction des rayons X des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2.²⁹⁴

2.2 Analyse de Pd NPs-1 et Pd NPs-2 par microscopie électronique à transmission

Les catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2 ont ensuite été caractérisés par microscopie électronique à transmission (Figure 89). Les deux catalyseurs Pd NPs-1 (Figures 89a et 89c) et Pd NPs-2 (Figures 89e et 89g) présentent une distribution étroite des tailles des NPs de Pd autour de 2,2 nm pour Pd NPs-1 et de 3,2 nm pour Pd NPs-2, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées par DRX. Le TEM à haute résolution (HRTEM) a montré pour les deux catalyseurs (Figures 88b et 88f) une distance inter-réticulaire de 0,22 nm, ce qui correspond aux plans (111) du réseau cubique faces centrées de Pd. Enfin, le diagramme de diffraction électronique à surface sélectionnée (Selected Area Electron Diffraction) (Figures 88d et 88h) a montré un diagramme de cercles de diffraction correspondant à des espacements entre couches de 0,22 nm, 0,14 nm et 0,12 nm correspondant respectivement aux plans (111), (022), et (131). Ce résultat confirme que les NPs de Pd ont une structure cristalline. Nous

avons aussi préparé un autre catalyseur, en utilisant une solution de PdCl₂ moins concentrée (2 mmol/L). Sa teneur massique en Pd était de 10% environ mais les images TEM ont montré des agrégats de Pd de grande taille et une distribution hétérogène de la taille des NPs (Figure 89). L'étude de ce catalyseur n'a donc pas été poursuivie.

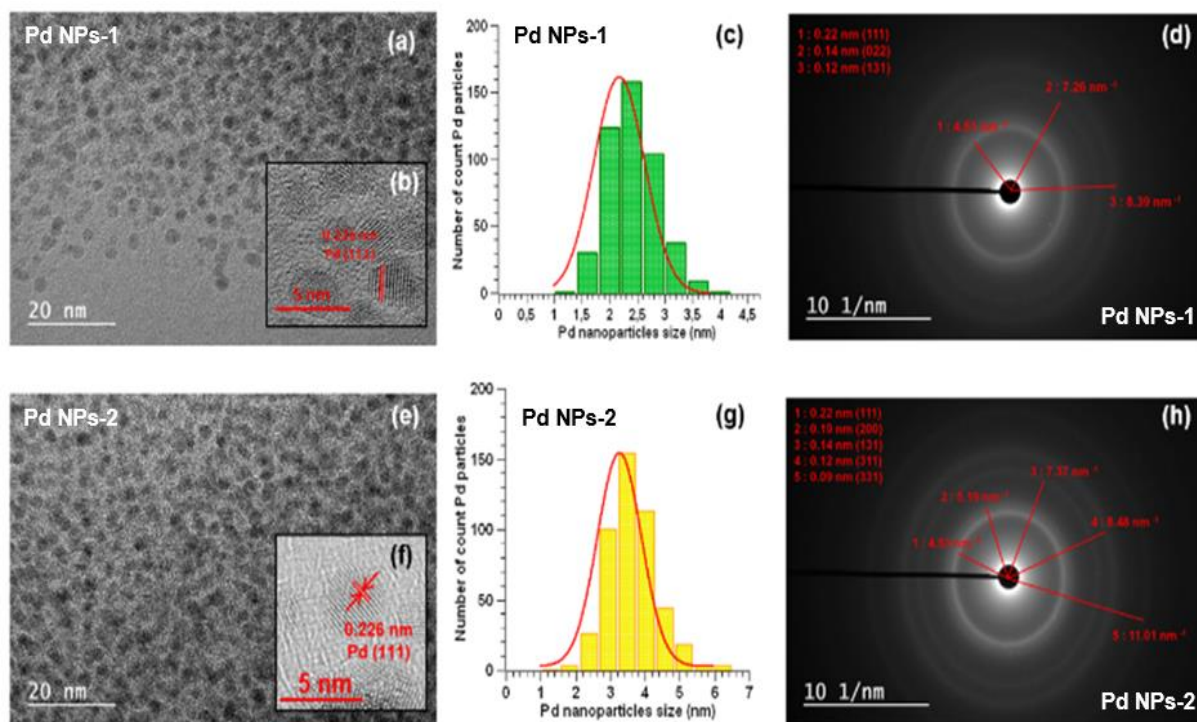


Figure 89 : (a) image MET des Pd NPs-1 ; (b) image HRTEM des Pd NPs-1 ; (c) distribution de taille des Pd NPs-1 ; (d) motif SAED des Pd NPs-1 ; (e) image TEM des Pd NPs-2 ; (f) image HRTEM des Pd NPs-2 ; (g) distribution de taille des Pd NPs-2 ; (h) motif SAED des Pd NPs-2.²⁹⁴



Figure 90 : Images TEM d'une résine phytochimique contenant 10 % de Pd.²⁶²

2.3 Analyse de la chimie de surface des Pd NPs-1 et Pd NPs-2 par XPS

La chimie de surface des catalyseurs **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2** a été caractérisée par la technique XPS (Figure 91). Plusieurs pics ont été observés (Figure 91a), correspondant à l'oxygène (O1s), à l'azote (N1s), au Pd (Pd3d) et au carbone (C1s). La déconvolution des pics (O1s, N1s et C1s) a été effectuée pour le catalyseur **Pd NPs-1**. Le signal de C1s (Figure 90b) peut être décomposé en cinq signaux, attribués à Csp² et Csp³, C en alpha de carbonyles, éthers, carbonyles et carboxyles. La présence de ces groupes fonctionnels en surface confère un caractère hydrophile au catalyseur, ce qui pourrait favoriser l'efficacité des catalyseurs dans des solvants hydrophiles "verts" comme l'éthanol. La déconvolution des signaux Pd3d_{3/2} et Pd3d_{5/2} montre que le PdO est prédominant à la surface du Pd pour les **Pd NPs-1**(Figure 91c), alors que le Pd métallique est prédominant pour les **Pd NPs-2**(Figure 91d). Cette observation n'est pas inattendue car dans la littérature, plusieurs exemples montrent que la facilité d'oxydation des Pd NPs augmente lorsque leur taille diminue.²⁹⁵ (voir chapitre 3)

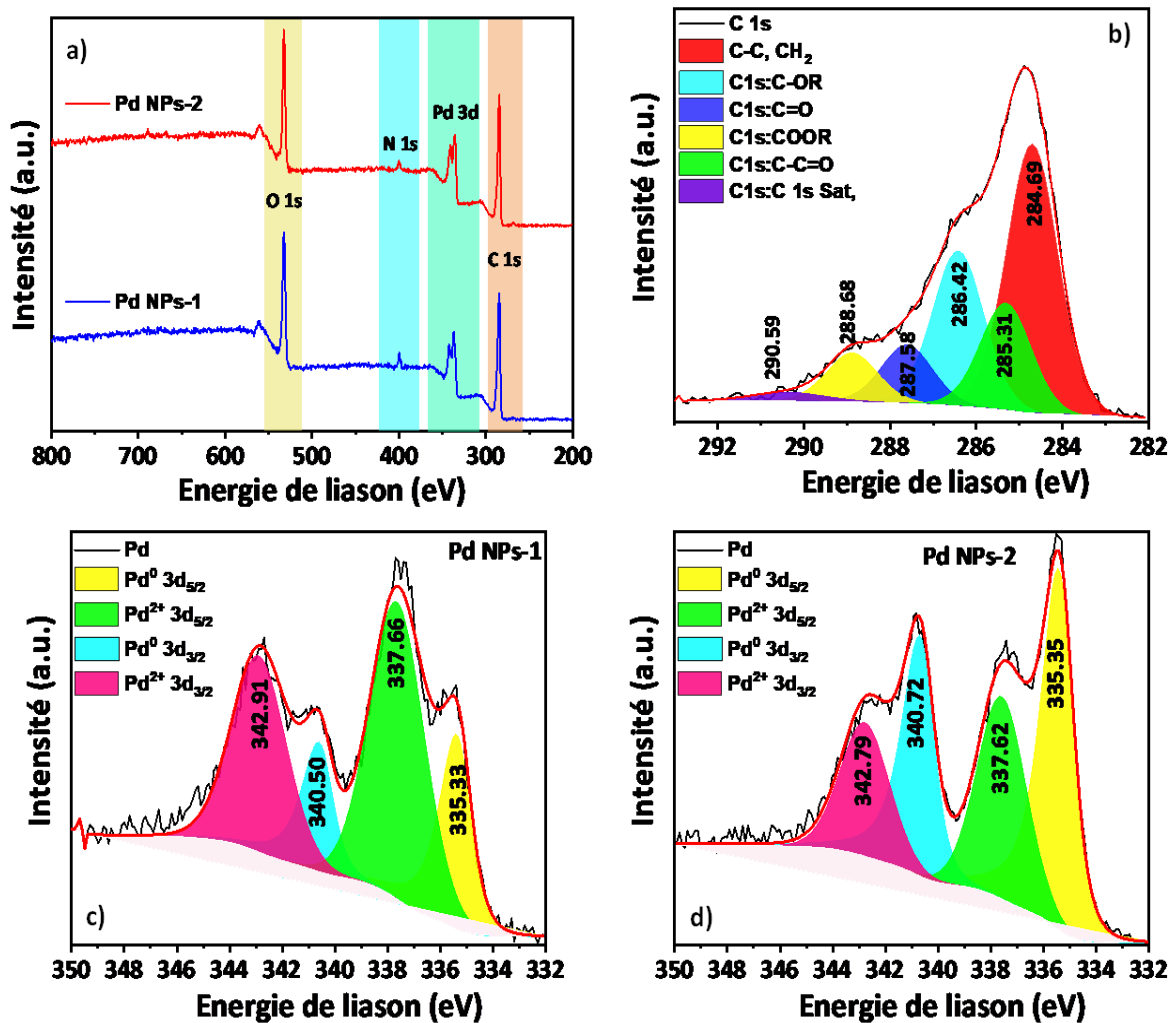


Figure 91 : Courbes XPS de Pd NPs-1 et Pd NPs-2, (a) spectre XPS de Pd NPs-1 et Pd NPs-2, (b) spectre déconvolué pour C 1s (Pd NPs-1), (c) spectre déconvolué pour Pd 3d de Pd NPs-1, (d) spectre déconvolué pour Pd 3d de Pd NPs-2.²⁹⁴

2.4 Détermination de la porosité des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2

La porosité des Pd NPs-1 et Pd NPs-2 a été déterminée par adsorption d'azote (Figure 92). Les isothermes montrent la présence d'une hystérésis suggérant l'existence de mésopores. La surface spécifique des catalyseurs est de respectivement $21 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, pour les catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2, et la taille moyenne des mésopores est d'environ 3,4 nm.

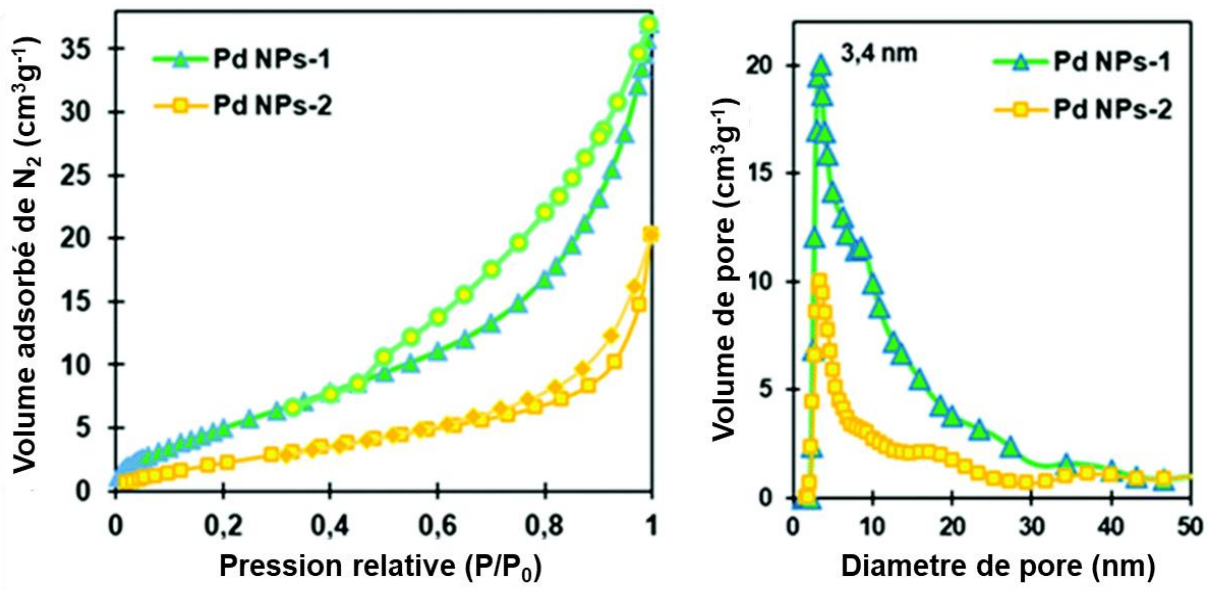


Figure 92 : a) Isotherme d'adsorption-désorption de l'azote, b) Distribution de la taille des pores des Pd NPs-1 et Pd NPs-2.²⁹⁴

3 Applications dans la catalyse hétérogène

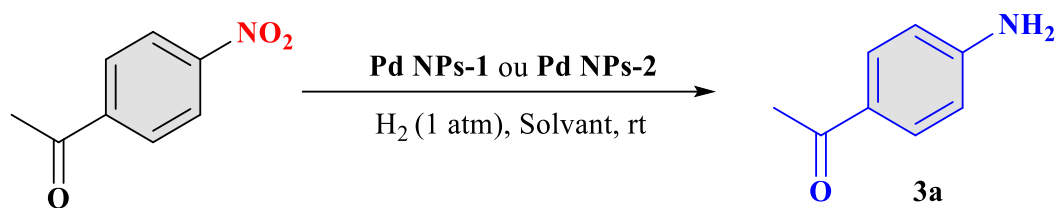
3.1 Activité des catalyseurs Pd NPs-1 ou Pd NPs-2 dans l'hydrogénation des nitroarènes

3.1.1 Optimisation des conditions de la réaction d'hydrogénation des nitroarènes

Les conditions d'hydrogénation ont été optimisées en utilisant la 4-nitro-acétophénone à température ambiante dans l'éthanol sous 1 atm de H₂ en présence de **Pd NPs-1** ou **Pd NPs-2** (tableau 22). En utilisant 1 méquiv. de Pd, soit de **Pd NPs-1** soit de **Pd NPs-2**, l'amine aromatique **3a** est obtenue avec des rendements de 64% et 62% respectivement (entrées 1 et 2). Remplacer l'éthanol par d'autres solvants "verts" tels qu'un mélange EtOH/H₂O (1 : 1), l'iPrOH ou le propane-1,2-diol a conduit à des échecs (entrées 3-5). Des rendements quasi quantitatifs ont été obtenus en utilisant 2 méquiv. ou 5 méquiv. de Pd en respectivement 6 h et 1,25 h (entrées 6 et 8). Le catalyseur **Pd NPs-2** est un peu moins efficace que **Pd NPs 1** (entrées 8 et 9).

Les pertes en Pd lors d'une réaction d'hydrogénation ont ensuite été déterminées dans les meilleures conditions (entrée 8). Pour ce faire après filtration du catalyseur sur une membrane de 0,1µm, le milieu réactionnel a été minéralisé et la quantité de Pd présente déterminée par spectrométrie n'est que de 0,6 % de la quantité initiale. Il convient de noter que les deux catalyseurs **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2** ont permis l'obtention de l'amine aromatique correspondante **3a** de manière chimiospécifique, puisque le groupe carbonyle est inchangé. Enfin, en présence de deux catalyseurs commerciaux largement utilisés : Pd/C et Pd Encat NP30, les rendements en **3a** n'ont été que de respectivement 60% et de 26% (entrées 11 et 12).

Tableau 22 : Optimisation de la réaction d'hydrogénation des nitroarène



Entrée ^{a)}	Pd NPs-1 ou Pd NPs-2 (méquiv.)	Solvant	Durée (h)	Rendement (%) ^{b)}
1	Pd NPs-1 (1 méquiv.)	EtOH	6	64
2	Pd NPs-2 (1 méquiv.)	EtOH	6	62
3	Pd NPs-2 (1 méquiv.)	EtOH / H ₂ O (1 : 1)	6	0 ^{c)}
4	Pd NPs-2 (1 méquiv.)	iPrOH	6	0 ^{c)}
5	Pd NPs-2 (1 méquiv.)	Propane-1,2-diol	6	< 50
6	Pd NPs-1 (2 méquiv.)	EtOH	6	99
7	Pd NPs-1 (2 méquiv.)	EtOH	1,25	48
8	Pd NPs-1 (5 méquiv.)	EtOH	1,25	99
9	Pd NPs-2 (5 méquiv.)	EtOH	1,25	67
10	Pd NPs-2 (5 méquiv.)	EtOH	2	99
11	Pd/C (5 méquiv.)	EtOH	2	60
12	Pd Encat NP30 (5 méquiv.)	EtOH	2	26

a) Réactions réalisées avec la 4-nitro-acétophénone (2 mmol), la quantité indiquée de Pd supporté dans un solvant (10 mL) ; b) Rendements isolés après filtration du catalyseur, concentration et séchage sous vide du produit de réaction; c) Produit de départ récupéré quantitativement.²⁹⁴

3.1.2 Détermination de la nature homogène et/ou hétérogène de la catalyse et réutilisation des catalyseurs Pd NPs-1 et Pd NPs-2

Pour déterminer la nature homogène et/ou hétérogène de la catalyse, dans les conditions de l'entrée 8 (tableau 22) le catalyseur **Pd NPs-1** a été retiré par filtration après 45 min (rendement à ce stade : 48%) et le filtrat a été placé sous 1 atm de H₂ pendant 45 minutes supplémentaires, ce qui a porté le rendement à seulement 52 %. Ceci indique que les entités solubles de Pd ne jouent qu'un rôle négligeable voire nul dans cette réaction. La possibilité de réutiliser les deux catalyseurs **Pd NPs-1** ou **Pd NPs-2** a été déterminée (Figure 93) : après la filtration et le séchage les deux catalyseurs **Pd NPs-1** et **Pd NPs-2** peuvent être utilisés au moins 7 fois (respectivement dans les conditions du tableau 22, entrée 8 ou 10) sans montrer de perte significative de leur efficacité.

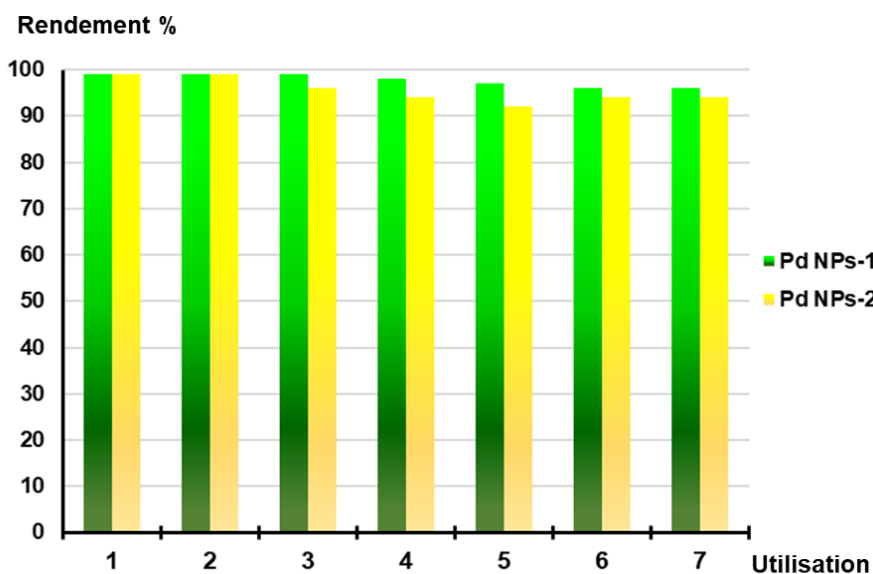
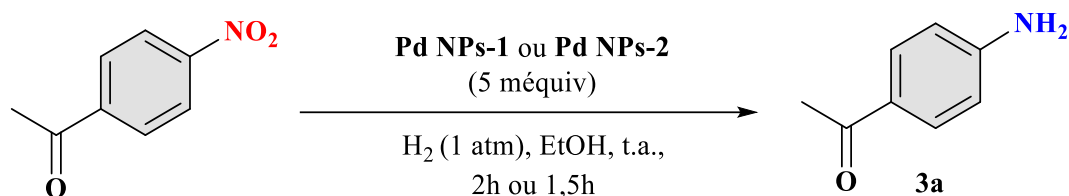


Figure 93 : Réutilisation des Pd NPs-1 et Pd NPs-2.²⁹⁴

3.1.3 Synthèse de diverses amines aromatiques

Le catalyseur **Pd NPs-1** a été utilisé dans les conditions de l'entrée 8 (tableau 22) pour la synthèse de nombreuses amines primaires aromatiques (Figure 94). Ainsi, des rendements isolés presque quantitatifs ont été obtenus à partir de nitroarènes portant des groupes électro-attracteurs soit électro-donneurs. Il est intéressant de noter que les hydrogénations de l'acide 2-nitrobenzoïque et de l'acide 2-nitrotéréphtalique ont nécessité un temps de réaction plus long (4 h au lieu de 1,5 h), les rendements restant excellents.

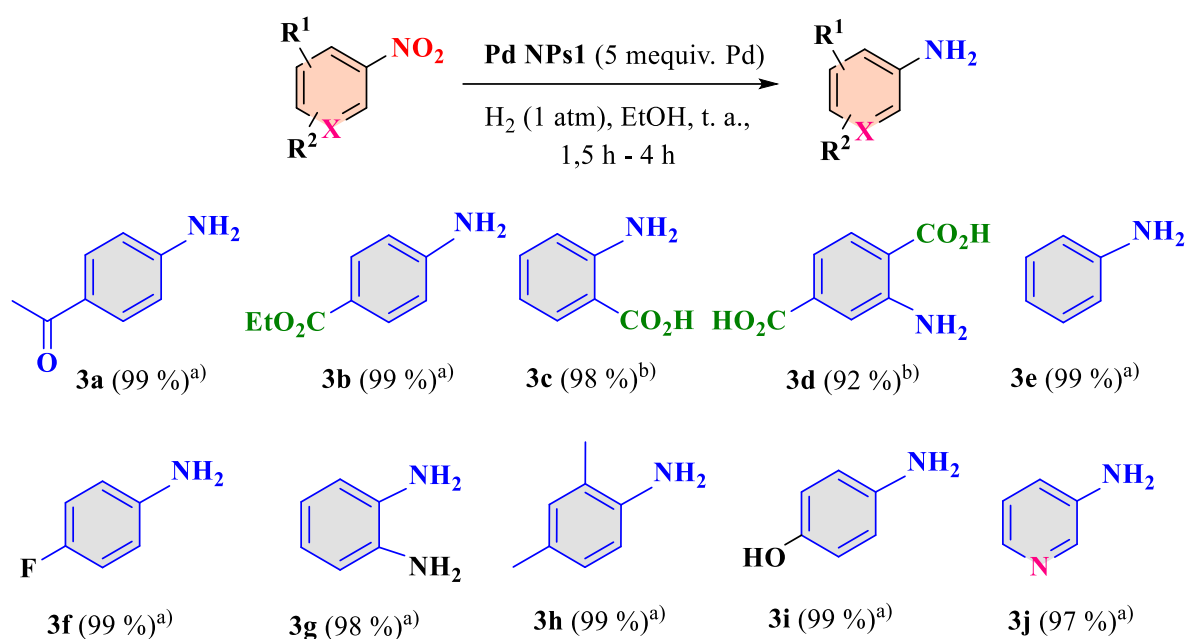


Figure 94 : Hydrogénation des nitroarènes dans l'éthanol.²⁹⁴

a) Réactions réalisées avec un nitroarène (1 mmol), le catalyseur Pd NPs-1 (5 méquiv.) dans de l'éthanol (5 mL) à température ambiante pendant 1,5 h ; b) Mêmes conditions mais une durée de 4h.

3.1.4 Étude comparative du catalyseur Pd NPs-1 avec des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes.

L'activité des **Pd NPs-1** a ensuite été comparée à celle d'autres catalyseurs hétérogènes signalés dans la littérature pour la réduction du 4-nitrophénol, réaction importante tant pour la synthèse que pour la dépollution, et qui peut poser problème (tableau 23). Il s'avère que le catalyseur **Pd NPs-1** fait partie des plus actifs en termes de quantité de Pd nécessaire et de TOF si le réducteur est H₂. Cette excellente efficacité pourrait s'expliquer par la petite taille des NPs de Pd, et les interactions favorables entre les polyphénols riches en électrons présents dans la résine phytochimique et les nitroarènes pauvres en électrons. De plus, il est important de noter que le principal avantage des **Pd NPs-1** réside dans leur facilité de préparation dans des conditions respectueuses de l'environnement. En effet, une majorité des catalyseurs présentés dans le tableau 23 sont longs et fastidieux à préparer.

Tableau 23 : Étude comparative du catalyseur Pd NPs-1 avec des catalyseurs au Pd réutilisables pour la réaction de réduction des nitroarènes

Entrée	Catalyseur	Agent de réduction, solvant	Quantité (méquiv.)	TOF (h ⁻¹)
1	Pd NPs-1	H ₂ , EtOH	5	174
2 ²⁹⁶	Rh NPs@polystyrene	H ₂ , EtOH	20	6,25
3 ²⁹⁷	Pd@porous organic ligand	H ₂ , EtOH	5	200
4 ⁷²	Pd@porous organic polymer	H ₂ , EtOH	5	200
5 ²⁹⁹	Pd@hollow mesoporous spheres	H ₂ , EtOH	10	100
6 ³⁰⁰	Pd-Pt@carbon nanotube	H ₂ , EtOH	10	200

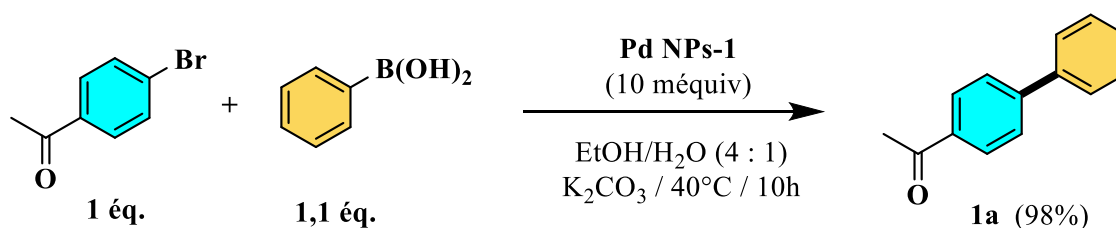
3.2 Etude de l'activité catalytique du catalyseur Pd NPs-1 dans les réactions de couplage de Suzuki-Miyaura et Mizoroki-Heck

L'activité du catalyseur **Pd NPs-1** a été déterminée dans le couplage de Suzuki-Miyaura entre la 4-bromoacétophénone et l'acide benzèneboronique en présence de K_2CO_3 dans un mélange EtOH/H₂O (1:4) à 40°C. Un rendement de 98% a été obtenu dans ces conditions douces en 15h en présence de 5 méquiv. de Pd supporté (Figure 95).

Un résultat moins intéressant a été obtenu en utilisant 10 méquiv. du même catalyseur dans la réaction de couplage de Mizoroki-Heck entre le 4-iodoanisole et l'acrylate de *tert*-butyle dans le même solvant : après 18 h à reflux un rendement de 45% a été obtenu (Figure 95).

Par manque de temps cette étude n'a pas été poursuivie.

Réaction de couplage de Suzuki-Miyaura



Réaction de couplage de Mizoroki-Heck

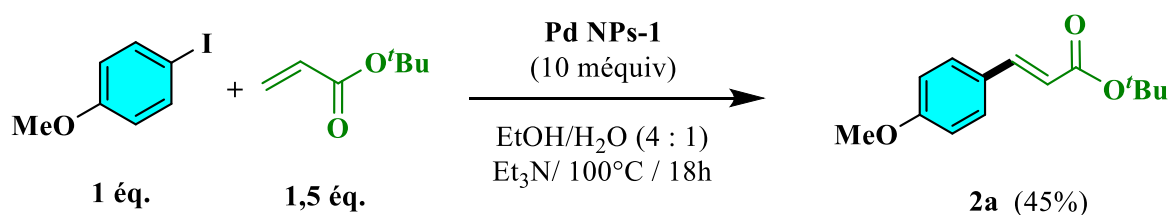


Figure 95 : Couplages de Suzuki-Miyaura et de Mizoroki-Heck dans un mélange EtOH/H₂O en présence du catalyseur Pd NPs-1.

4 Conclusion

Les catalyseurs **Pd NPs1** et **Pd NPs2** ont été obtenus à partir d'une décoction de racines de Pulicaire odorante, en une étape dans des conditions douces et "vertes". **Pd NPs-1** a montré une excellente activité pour les hydrogénations chimiospécifiques des nitroarènes sous hydrogène à pression atmosphérique et température ambiante dans l'EtOH. Il est réjouissant de constater que le **Pd NPs-1** a été récupéré quantitativement après la réaction et utilisé avec succès sept fois. Il constitue donc parmi les catalyseurs décrits dans la littérature un excellent compromis entre facilité de préparation, activité et réutilisabilité.

Perspective générale du travail

Perspectives

Dans le cadre de ce travail, plusieurs familles de catalyseurs ont été préparées et leur étude a souvent été seulement commencée. Outre les travaux interrompus par suite de la pandémie et signalés dans le texte, l'utilisation de ces catalyseurs dans plusieurs réactions catalysées par le Pd mériterait d'être étudiée.

On peut citer :

- Les C-H activations.
- Les réactions en cascade.
- Les carbonylations en présence de formiate.
- Hydrocarbonylations
- Etc...

En effet ces catalyseurs sont faciles à préparer dans des conditions « vertes » et possèdent généralement des très bonnes performances, comparables à celles des catalyseurs beaucoup plus complexes.

Experimental Section

Preparation of catalyst MD1 (Pd₅₀Co₅₀@MC):

The catalyst was prepared via a one-pot evaporation induced self-assembly (EISA). In a typical synthesis, a block copolymer Pluronic F-127 (3.27 g) and phloroglucinol (1.65 g, 13 mmol) were dissolved in ethanol (81 mL) in a flat-bottomed flask. The solution was stirred at room temperature until complete dissolution. To this solution were added H₂PdCl₄ (0.066 g, 0.37 mmol) of PdCl₂ in 6 mL of HCl (32 wt%) dropwise and Co(NO₃)₂·6H₂O (0.106 g, 0.37 mmol). After complete dissolution, citric acid (0.2 g, 1 mmol) was added. This chelating agent proved to be efficient for delaying the particle growth during the thermal treatment. Finally, a 40% glyoxal in water solution (1.62 mL, 14 mmol) aqueous solution was added and the mixture was stirred for one hour in order to ensure solution homogeneity. The solution was placed in Petri dishes, evaporated at room temperature during 18 h and the obtained polymer film containing the metal salts dried at 80 °C for 24 h, and removed by mechanical scratching then heated at a rate of 2 °C/min up to 600 °C and left 2 h at this temperature under an atmosphere of argon (7 L.h⁻¹).

Preparation of catalysts MI1, MI2 and MI3 (Pd@MC)

STEP 1: Pluronic F-127 surfactant (3.27 g) and phloroglucinol (1.65 g, 13 mmol) were dissolved in ethanol (80 mL) under stirring, followed by the addition of citric acid (0.2 g, 1 mmol) and a 40% glyoxal solution in water (1.62 mL, 14 mmol). The obtained solution was disposed in several Petri dishes and left to evaporate under the fume hood at rt for 15 h in order to form a polymer film which was dried at 80 °C for 24 h and removed by mechanical scratching, heated at rate of 2 °C/min up to 600 °C and left at this temperature for 2 h under an atmosphere of argon (7 L.h⁻¹) to obtain the mesoporous carbon (MC).

STEP 2: (0.066 g, 0.37 mmol) was added to HCl (37 % wt, 0.5 mL) and this solution was proud in a suspension of the mesoporous carbon (1.74 g) in ethanol (10 mL). after string at rt under a fume-hood until total evaporation of the solvent, the powder was placed in a stream of Ar/H₂ (15L.h⁻¹with 33 % of H₂) and heated at a rate of 5°C/min up to 300 °C (for catalyst **MI1**), 450 °C (for catalyst **MI2**) and 600 °C (for catalyst **MI3**).

Preparation of catalyst MD2 (Pd@MC)

Identical to the preparation of MD1 but without the addition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Preparation of catalysts MI4 and MI5 (Pd-Co@MC)

STEP 1: Pluronic F-127 surfactant (3.27 g) and phloroglucinol (1.65 g, 13 mmol) were dissolved in ethanol (80 mL) under stirring, followed by the addition of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.106 g, 0.37 mmol) for MICo1 or (0.530 g, 1.82 mmol) for MICo2. Citric acid (0.2 g, 1 mmol) and a 40% glyoxal solution in water (1.62 mL, 14 mmol) were added. The obtained solution was disposed in several Petri dishes and left to evaporate under the fume hood at rt for 15 h in order to form a polymer film which was dried at 80 °C for 24 h and removed by mechanical scratching, heated at rate of 2 °C/min up to 600 °C and left at this temperature for 2 h under a stream of argon (7 L.h⁻¹) to obtain the mesoporous MICo1 and MICo2.

STEP 2: The Co NPs containing mesoporous carbon (1.74 g) was suspended in EtOH (10 ml) and a solution of $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.086 g, 0.38 mmol) in CHCl_3 was added at room temperature. This suspension was stirred under a fume-hood until complete evaporation of the solvent followed by thermal reduction by a Ar/H₂ stream (15 L.h⁻¹ with 33 % of H₂). The powder was heated at rate of 5°C/min up to 300°C and left at this temperature for 4 h to afford MI4 and MI5.

Preparation of catalysts Pd@NCM-600 and Pd@NCM-750

STEP 1: The nitrogen doped carbon porous materials were synthesized by a soft-templating approach. Typically, phloroglucinol (0.82 g, 6.5 mmol) and Pluronic F-127 (0.8 g) were dissolved in an ethanol/water (1:2, 45 mL) followed by the addition of guanine (0.46 g, 3 mmol) and glyoxylic acid (0.53 g, 7.2 mmol). The solution was stirred continuously in a closed Teflon beaker for 3 days. The obtained polymer-gel was recovered and first dried at room temperature and then at 80 °C in air for 12 h followed by another 12 h at 150 °C in order to cross-link the phenolic resin framework. The obtained resin was pyrolyzed under Ar

by heating at a rate of 2°C/min up to 600°C for **NCM-600** or 750°C for **NCM-750** and left 4 h at this temperature.

STEP 2: PdCl₂ (30 mg, 0.17 mmol) was added to HCl (37% wt, 0.5 ml) and this solution was poured in a suspension of the N-doped mesoporous carbon NCM-600 or NCM-750 (0.8 g) in EtOH. The powder was placed in Ar/H₂ stream (12 L.h⁻¹ with 33 % of H₂). The powder was heated at rate of 5°C/min up to 300°C and left 4 h at this temperature.

Preparation of catalysts Pd NPs-1 and Pd NPs-2.

The powder from the roots of *Pulicaria odora L.* (10 g) was refluxed in water (100 mL) under vigorous stirring for 1 h. After cooling to rt the reaction mixture was filtered off to afford a clear solution of the desired phytochemicals. Besides, a solution of PdCl₂ (35.4 mg, 0.2 mmol for **Pd NPs-1** or 53.2 mg, 0.3 mmol for **Pd NPs-2**) in water (50 mL) was prepared. The extract from *Pulicaria odora L.* (30 mL) was added to the solution of PdCl₂. The reaction mixture was then refluxed for 3 h, cooled to rt, and finally centrifuged at 20 000 rpm for 30 min. The Pd NPs embedded in resin particles were then washed by placing them in suspension in EtOH for 5 min, centrifuged at 20 000 rpm for 30 min, isolated and dried under vacuum for 15 h. The stable **Pd NPs-1** (100 mg) and **Pd NPs-2** (130 mg) were obtained and stored.

General procedure of Suzuki–Miyaura reactions with MD1

Catalyst **MD1** (ca. 25 mg, 10 méquiv. of supported Pd) was added to a solution of aryl bromide (0.5 mmol, 1 equiv), areneboronic acid (0.55 mmol, 1.1 equiv.), K₂CO₃ (0.6 mmol, 1.2 equiv) in H₂O (3 mL) or in a 1 : 1 H₂O/EtOH mixture (3 mL). The reaction mixture was refluxed for 15 h. After cooling to 20 °C, **MD1** was magnetically recovered and then washed successively with EtOH (2 × 5 mL) and H₂O (2 × 5 mL). Ethyl acetate (40 mL) was then

added to the reaction mixture and the organic phase was washed with H₂O (20 mL), dried with MgSO₄, filtered and concentrated under vacuum. When necessary the residue was purified by flash-chromatography on silica gel using AcOEt/cyclohexane as eluant. After drying under vacuum (0.1 mbar) pure biaryls were obtained as shown by their ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) and ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) spectra which were in accordance with the literature.

General procedure of Suzuki–Miyaura reactions with MI1

Catalyst **MI1** (10–100 μequiv. of supported Pd) was added to a suspension of aryl bromide (20 mmol, 1 equiv), areneboronic acid (22 mmol, 1.1 equiv.), K₂CO₃ (24 mmol, 1.2 equiv) in H₂O (120 mL). The reaction mixture was refluxed for 10 hr. After cooling to 20 °C, catalyst was filtered off using a 0.2 μm PTFE membrane or removed by magnetic separation. Ethyl acetate (200 mL) was then added to the reaction mixture. The organic phase was washed twice with water (50 mL), dried with MgSO₄, filtered, and concentrated under vacuum. When necessary the residue was purified by flash- chromatography on silica gel using AcOEt/cyclohexane as eluant. After drying under vacuum (0.1 mbar) pure biaryls were obtained as shown by their ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) and ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) spectra which were in accordance with the literature.

¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectra of Biaryls 1a-1m

Obtained with MD1

1-(4-Biphenyl)ethanone (1a): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 as eluant afforded **1a** as a white solid (95 mg, 97 % yield). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.65 (s, 3H), 7.45 (m, 3H), 7.64 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 2H), 7.70 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2H), 8.05 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 26.6, 127.2, 128.0, 128.8, 135.8, 139.8, 145.7, 197.7.

1-(4-(4'-Methyl)biphenyl)ethanone (1b): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 afforded **1b** as a white solid (104 mg, 99 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.30 (s, 3H), 2.52 (s, 3H), 7.17 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 7.42 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 7.56 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2H), 7.90 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.0, 26.5, 126.8, 126.9, 128.8, 129.6, 136.8, 137.6, 145.6, 197.6.

1-(4-(3'-Methyl)biphenyl)ethanone (1c): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 afforded **1c** as a white solid (103 mg, 98 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.43 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 7.21 (m, 1H), 7.42 (d, m, 3H), 7.65 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H), 8.01 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.3, 26.4, 124.2, 127.0, 127.1, 128.7, 128.8, 135.6, 138.4, 139.8, 145.6, 197.4.

1-(4-(4'-Methoxy)biphenyl)ethanone (1d): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 afforded **1d** as a white solid (97 mg, 86 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.62 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 7.00 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H), 7.64 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2H), 8.00 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 26.5, 55.3, 114.3, 126.5, 128.3, 128.9, 132.1, 135.2, 145.2, 159.8, 197.6.

1-(4-(4'-chlorobiphenyl)ethanone (1e): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 afforded **1e** as a white solid (114 mg, 99% yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.43 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.55 (d, ³J(H,H) = 8.7 Hz, 2H), 7.64 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 8.03 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 26.6, 126.9, 127.0, 128.5, 129.0, 134.4, 136.1, 138.3, 144.4, 197.5.

Ethyl 4-phenylbenzoate (1f): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 as eluant afforded **1f** as a white solid (103 mg, 98 % yield). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.42 (t, ³J(H,H) = 9 Hz, 3H), 3.40 (q, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H), 7.45 (m, 3H), 7.65 (m, 4H), 8.10 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.36, 60.94, 126.99, 127.26, 128.9, 130.04, 140.04, 145.51, 166.49.

(4-Biphenyl)phenylmethanone (1g): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 as eluant afforded **1g** as a white solid (86 mg, 67 % yield). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.45 (m, 5H), 7.66 (m, 5H), 7.90 (m, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 126.9, 127.0, 128.3, 128.9, 130.0, 130.7, 132.3, 136.2, 137.8, 140.0, 145.2, 196.3.

4-Biphenylcarbaldehyde (1h): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 as eluant afforded **1h** as a white solid (56 mg, 62 % yield). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.45 (m, 4H), 7.63 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 7.75 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 7.95 (d, ³J(H,H) = 8.1 Hz, 2H), 10.06 (s, 1H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 127.1, 127.2, 127.3, 129.0, 130.7, 140.0, 146.5, 171.4, 191.9.

4-Biphenylcarbonitrile (1i): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 as eluant afforded **1i** as a white solid (89 mg, 99 % yield). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 7.46 (m, 3H), 7.59 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 2H), 7.71 (m, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 110.9, 118.9, 127.2, 127.7, 128.6, 129.0, 132.5, 139.1, 145.6.

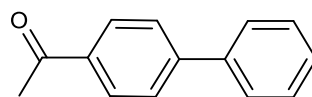
Obtained with MI1

4-Methylbiphenyl (1j): Elution with AcOEt / cyclohexane 1:99 afforded **1j** as a white solid (3.09 g, 92 % yield). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.30 (s, 3H), 7.17 (m, 3H), 7.33 (t, ³J(H,H) = 7.6 Hz, 2H), 7.40 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H), 7.49 (d, ³J(H,H) = 8.4 Hz, 2H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.1, 127.0, 129.3, 129.5, 137.0, 138.4, 141.2.

3-Methylbiphenyl (1k): Elution with AcOEt / cyclohexane 1:99 afforded **1k** as colorless oil (2.69 g, 80 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.45 (s, 3H), 7.20 (m, 1H), 7.40 (m, 6H), 7.63 (d, ³J(H,H) = 7.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 21.5, 124.2, 127.2, 127.6, 128.7, 138.3, 141.2, 178.3.

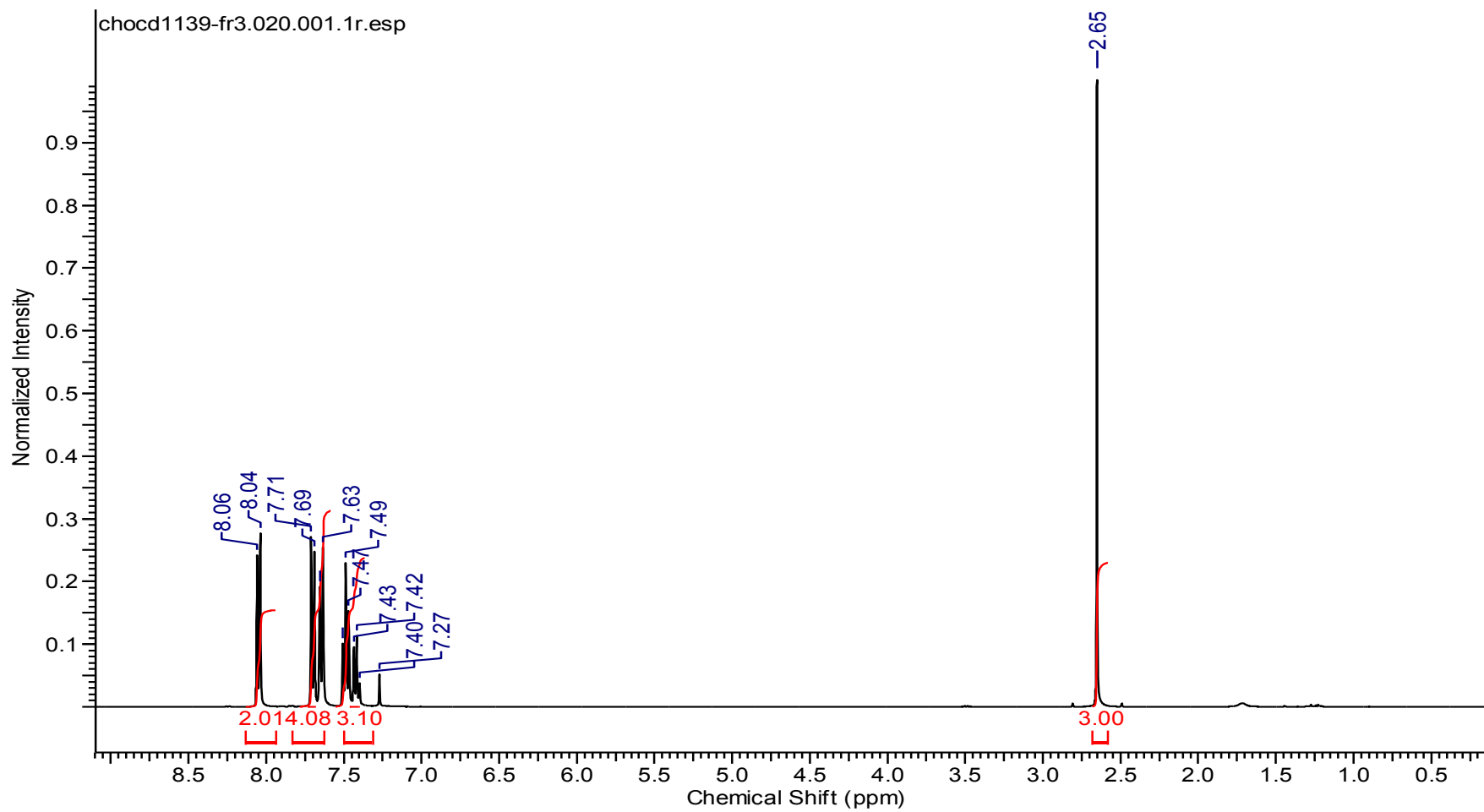
2-Methylbiphenyl (1l): Elution with AcOEt / cyclohexane 1:99 afforded **1l** as a yellowish oil (1.65 g, 49 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.19 (s, 3H), 7.16 (m, 4H), 7.26 (m, 3H), 7.32 (m, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 20.5, 125.7, 126.7, 126.8, 128.0, 129.1, 129.2, 130.1, 130.3, 135.3, 141.9.

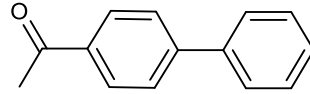
1-(4-(4'-Methoxy)biphenyl)ethanone (1m): Elution with AcOEt / cyclohexane 5:95 afforded **1m** as a white solid (4.38 g, 97 % yield). ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 2.62 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 7.00 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H), 7.58 (d, ³J(H,H) = 8.8 Hz, 2H), 7.64 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2H), 8.00 (d, ³J(H,H) = 8.3 Hz, 2H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 26.5, 55.3, 114.3, 126.5, 128.3, 128.9, 132.1, 135.2, 145.2, 159.8, and 197.6



Compound **1a**

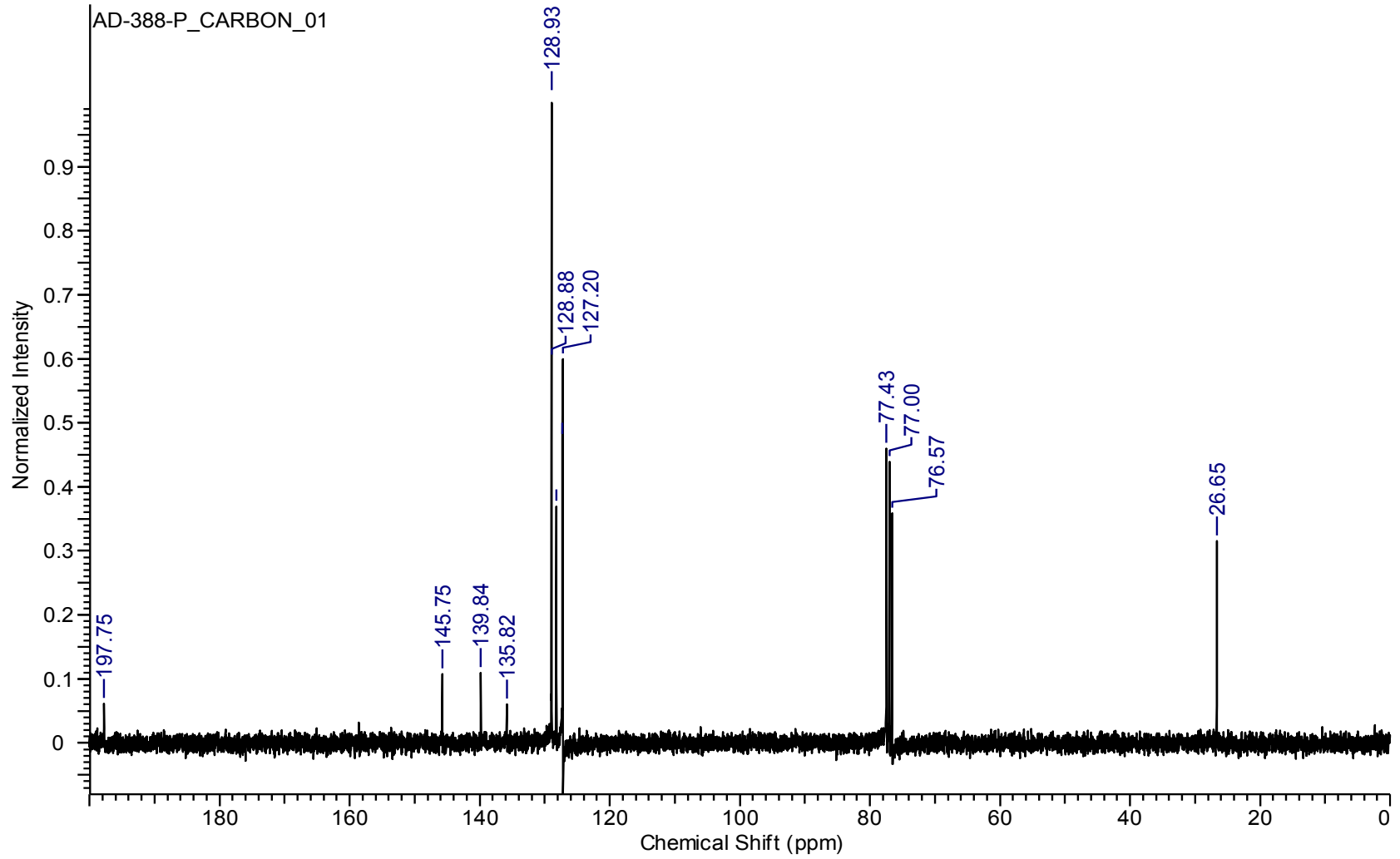
$^1\text{H-NMR}$, 75 MHz, CDCl_3

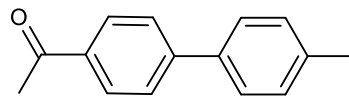




Compound **1a**

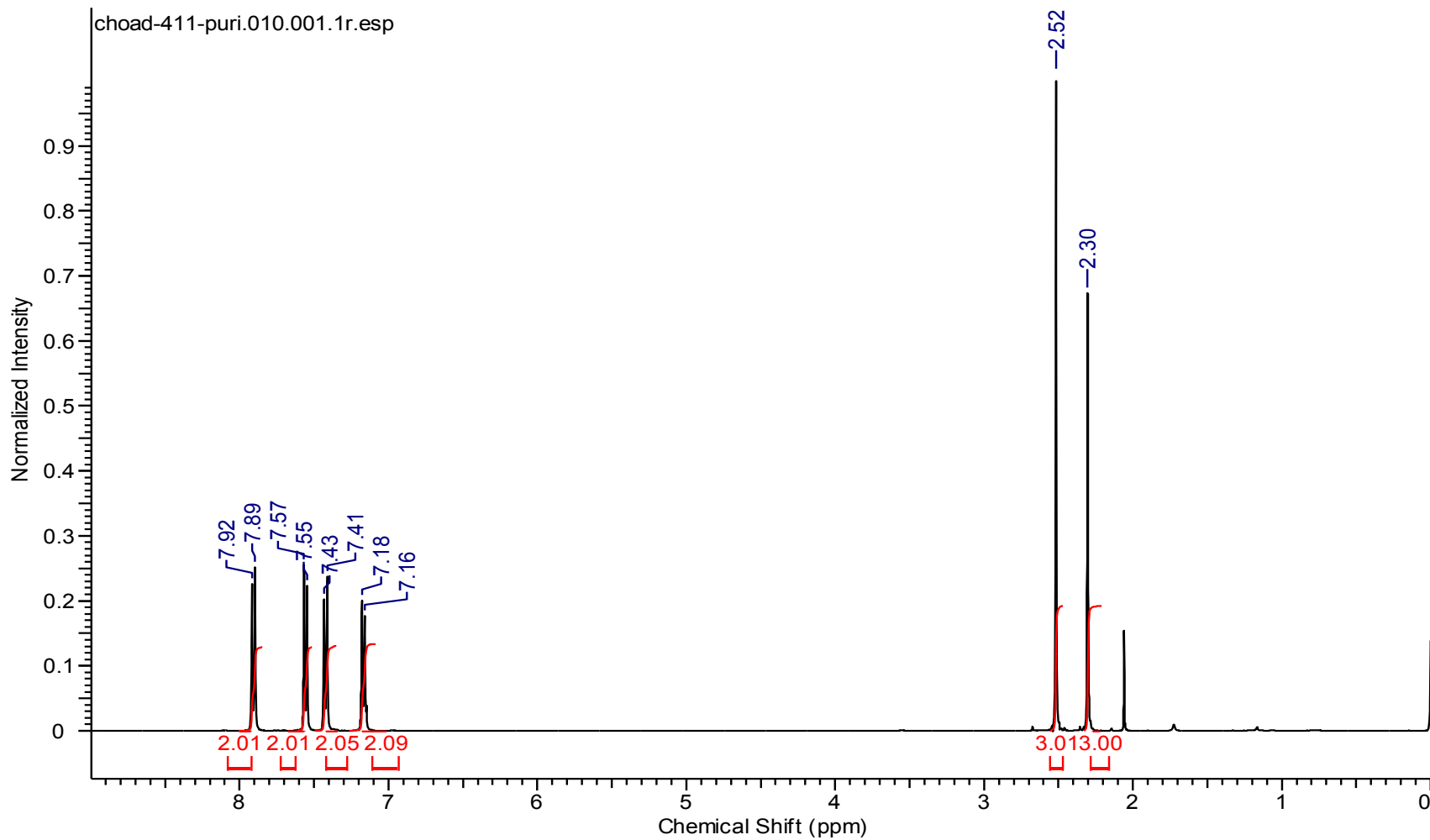
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

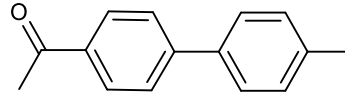




Compound **1b**

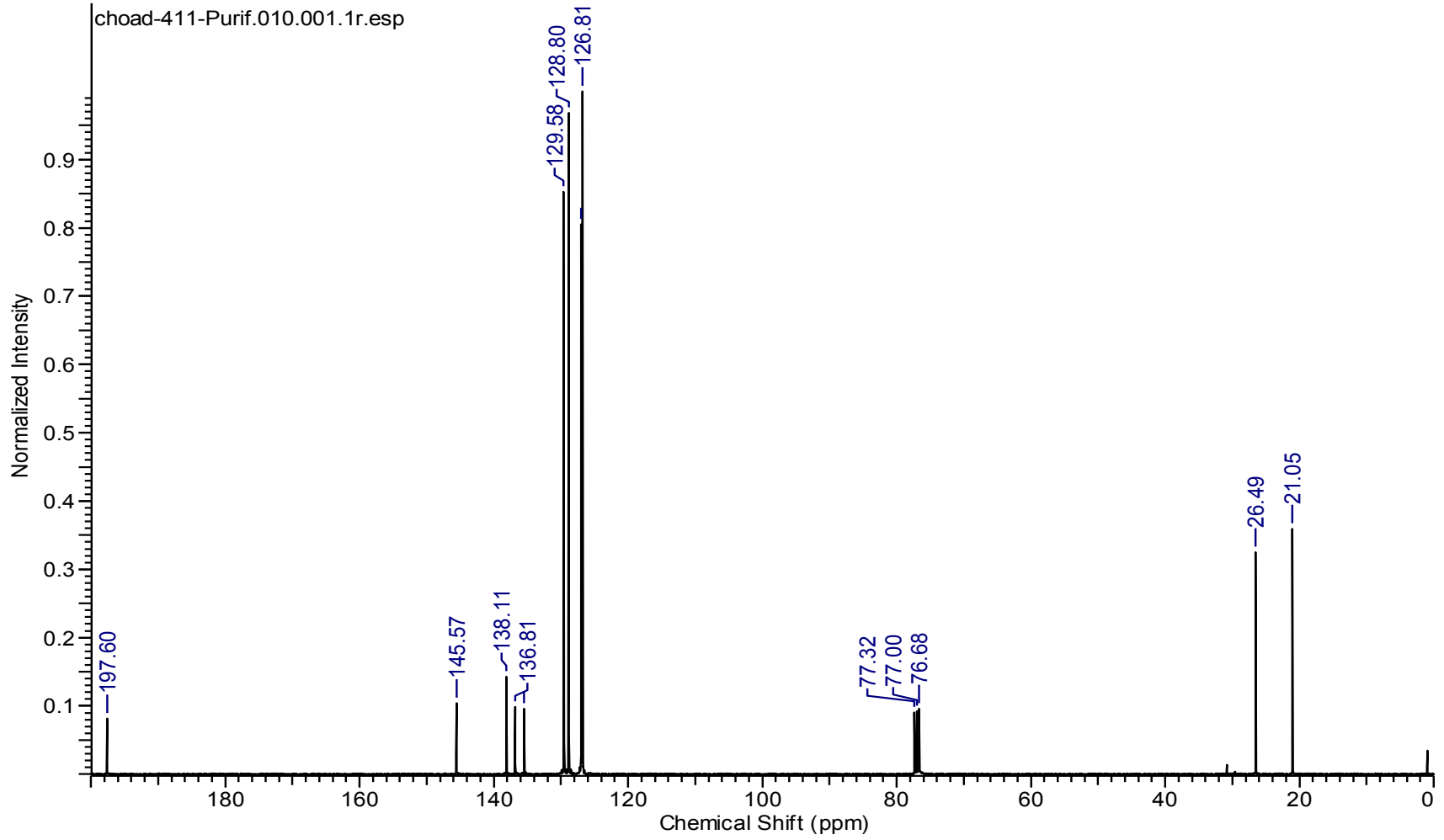
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

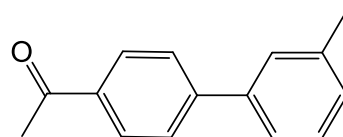




Compound **1b**

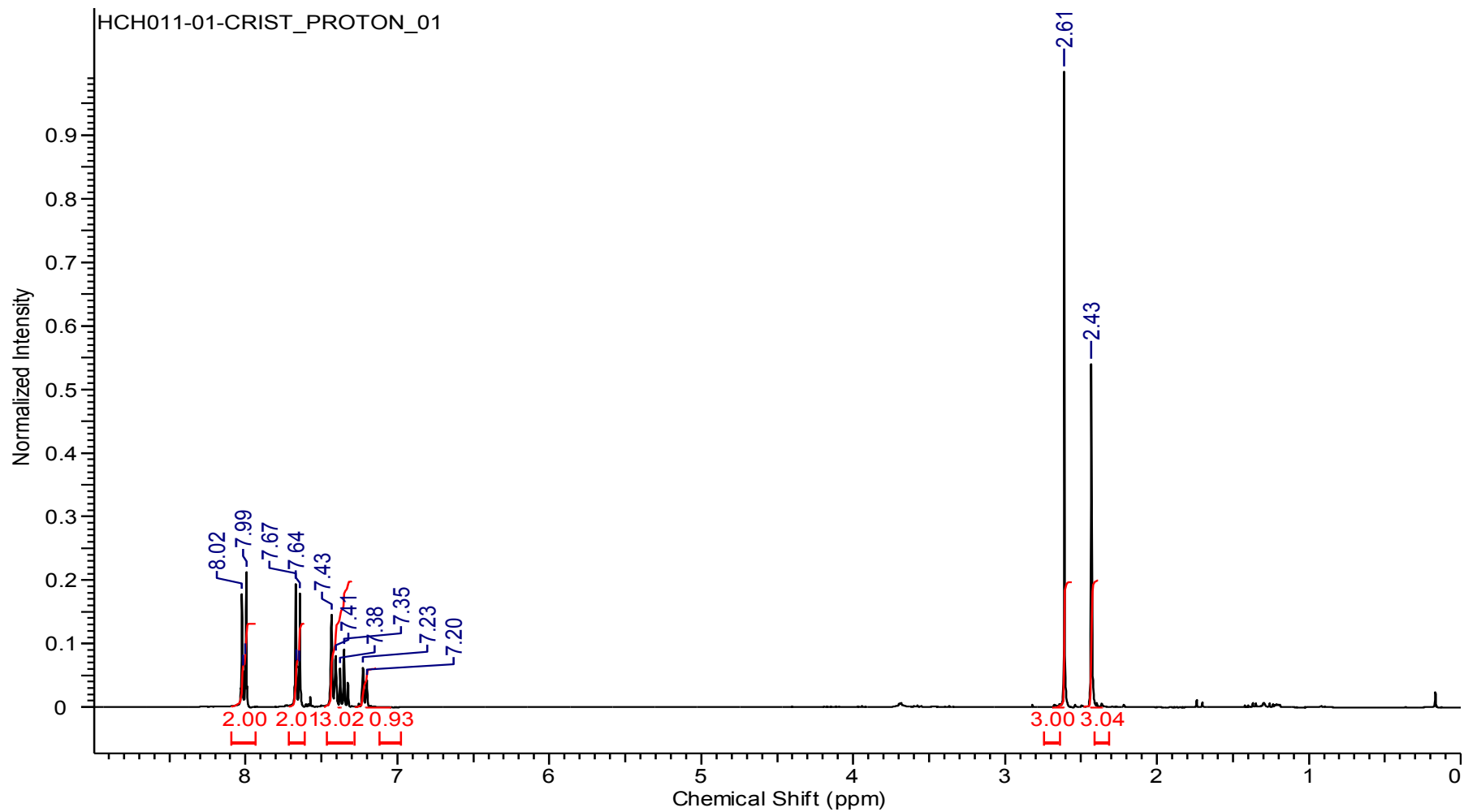
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

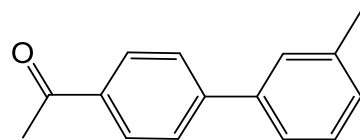




Compound **1c**

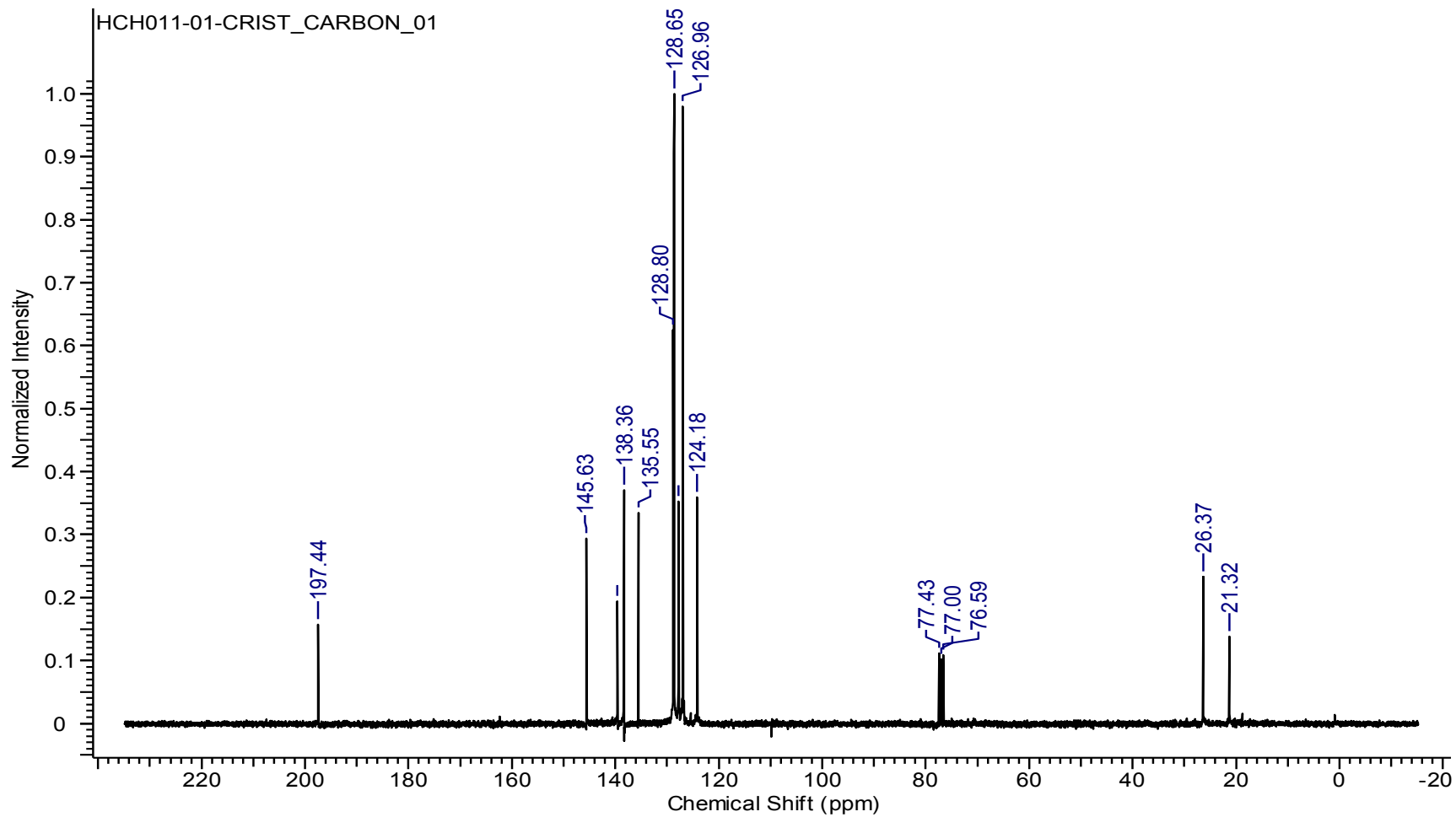
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

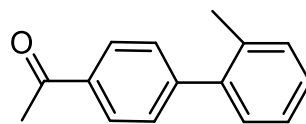




Compound **1c**

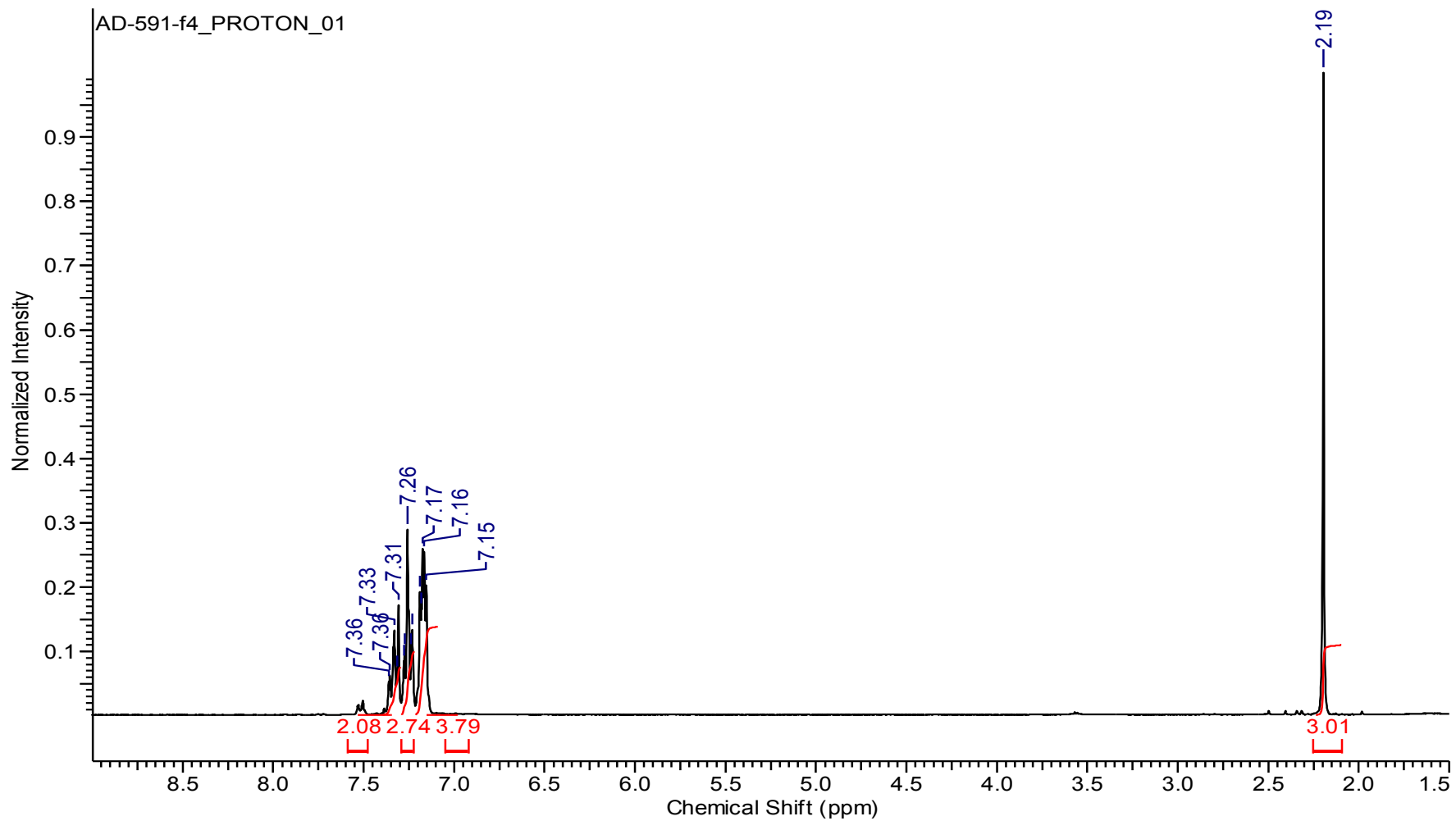
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

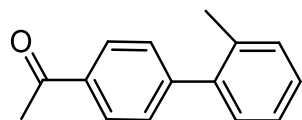




Compound **1d**

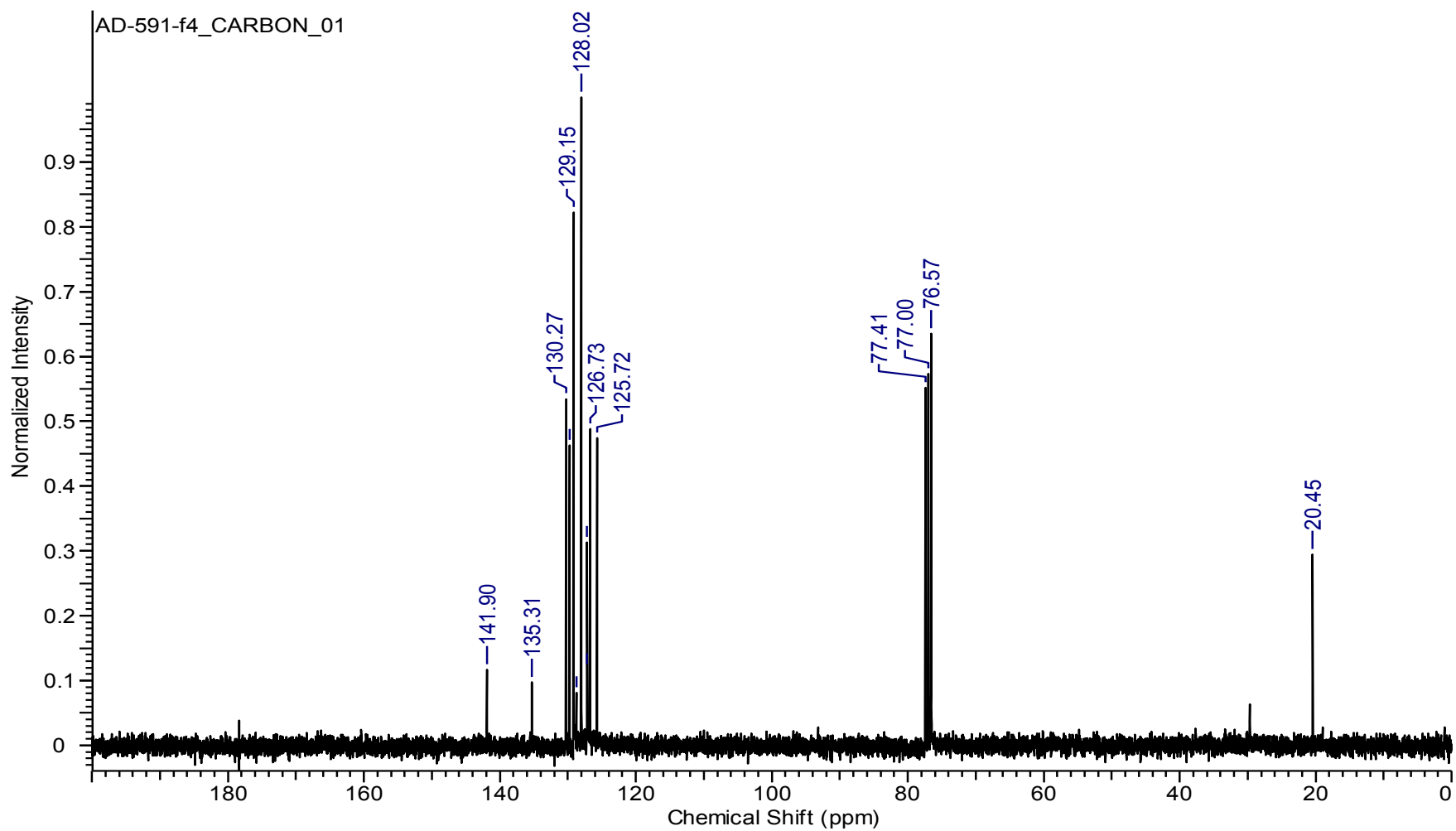
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

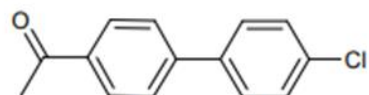




Compound **1d**

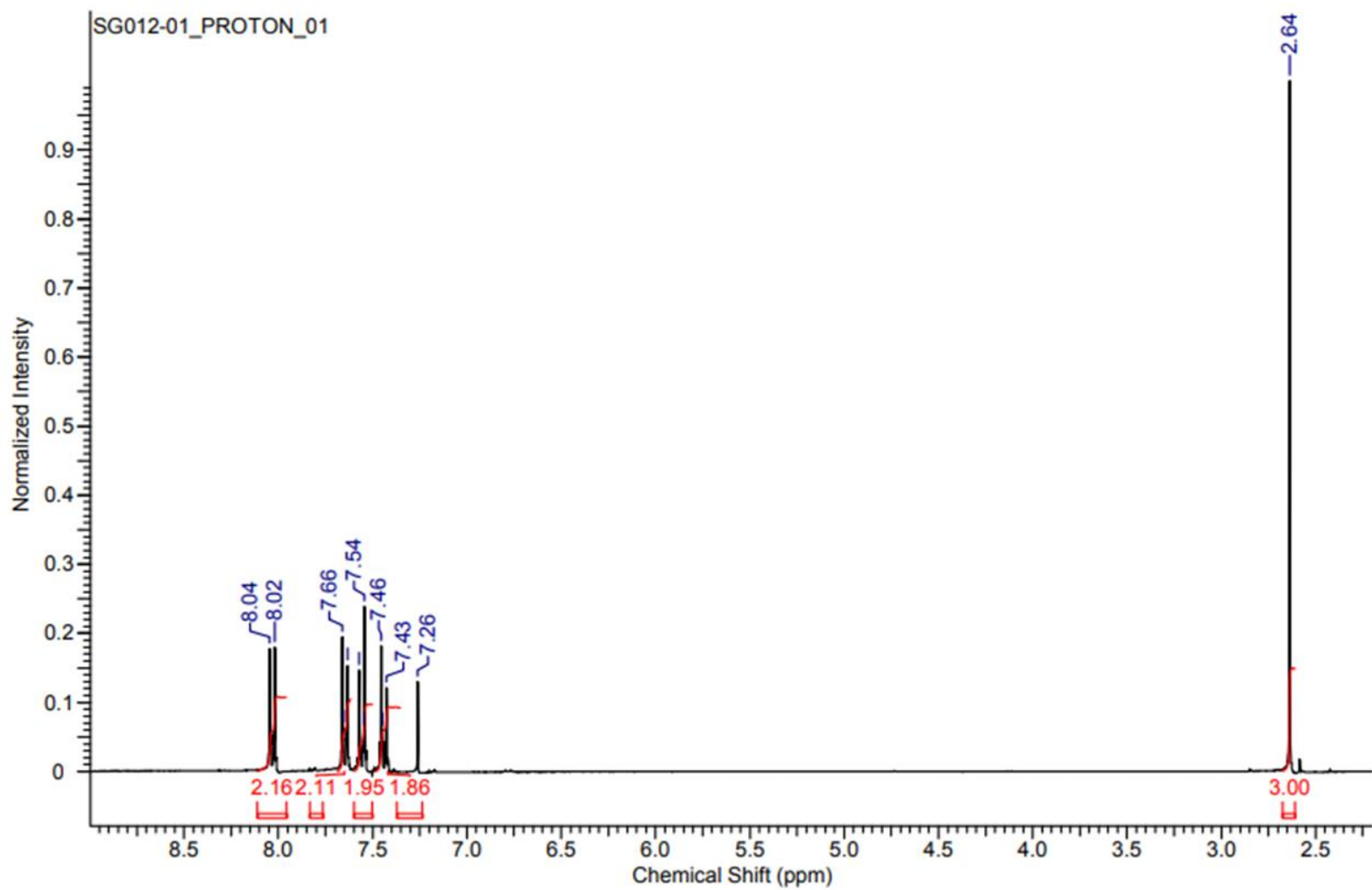
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

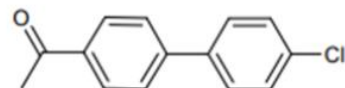




Compound **1e**

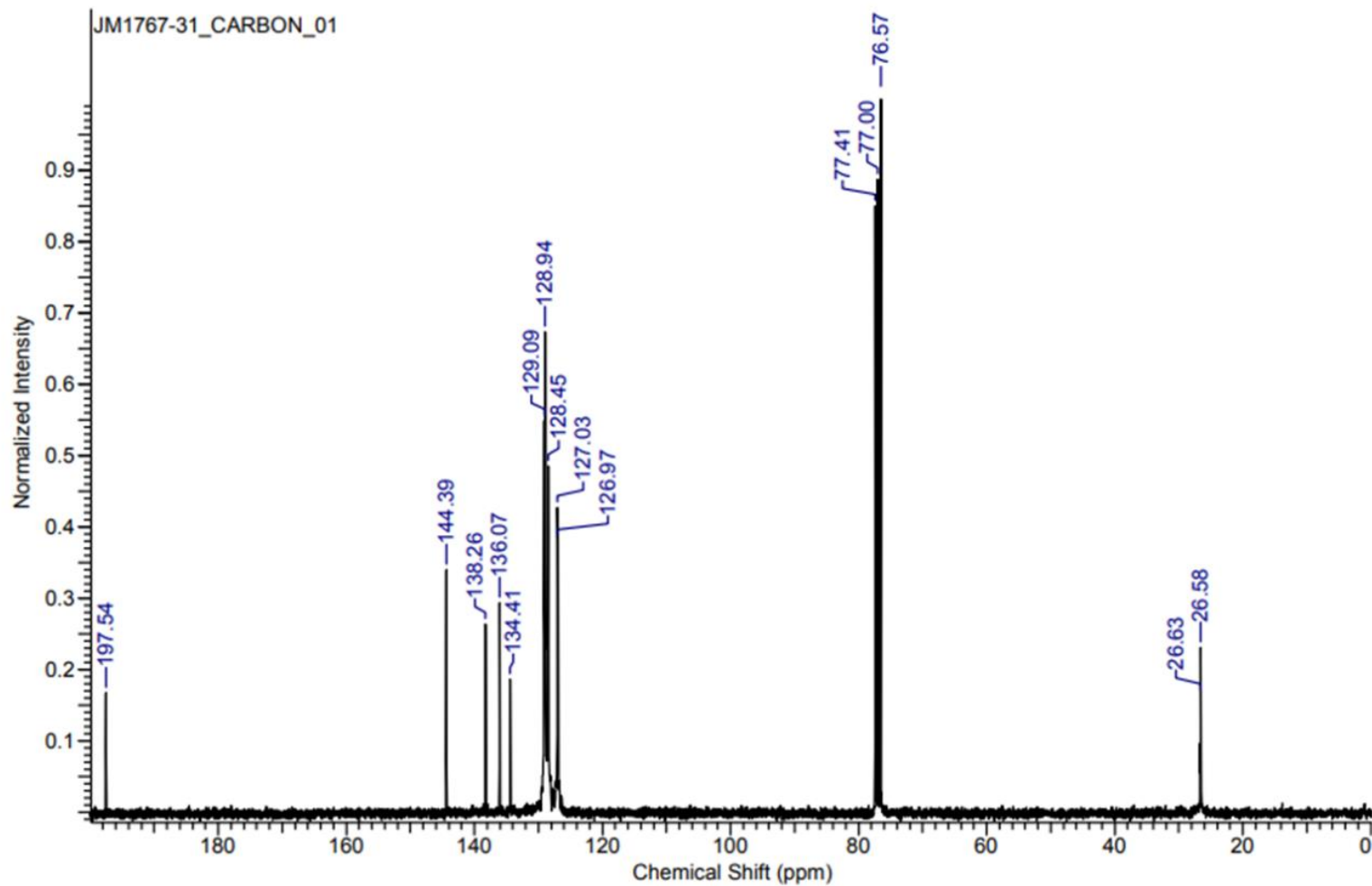
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

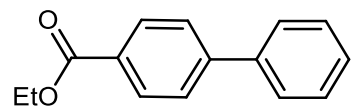




Compound **1e**

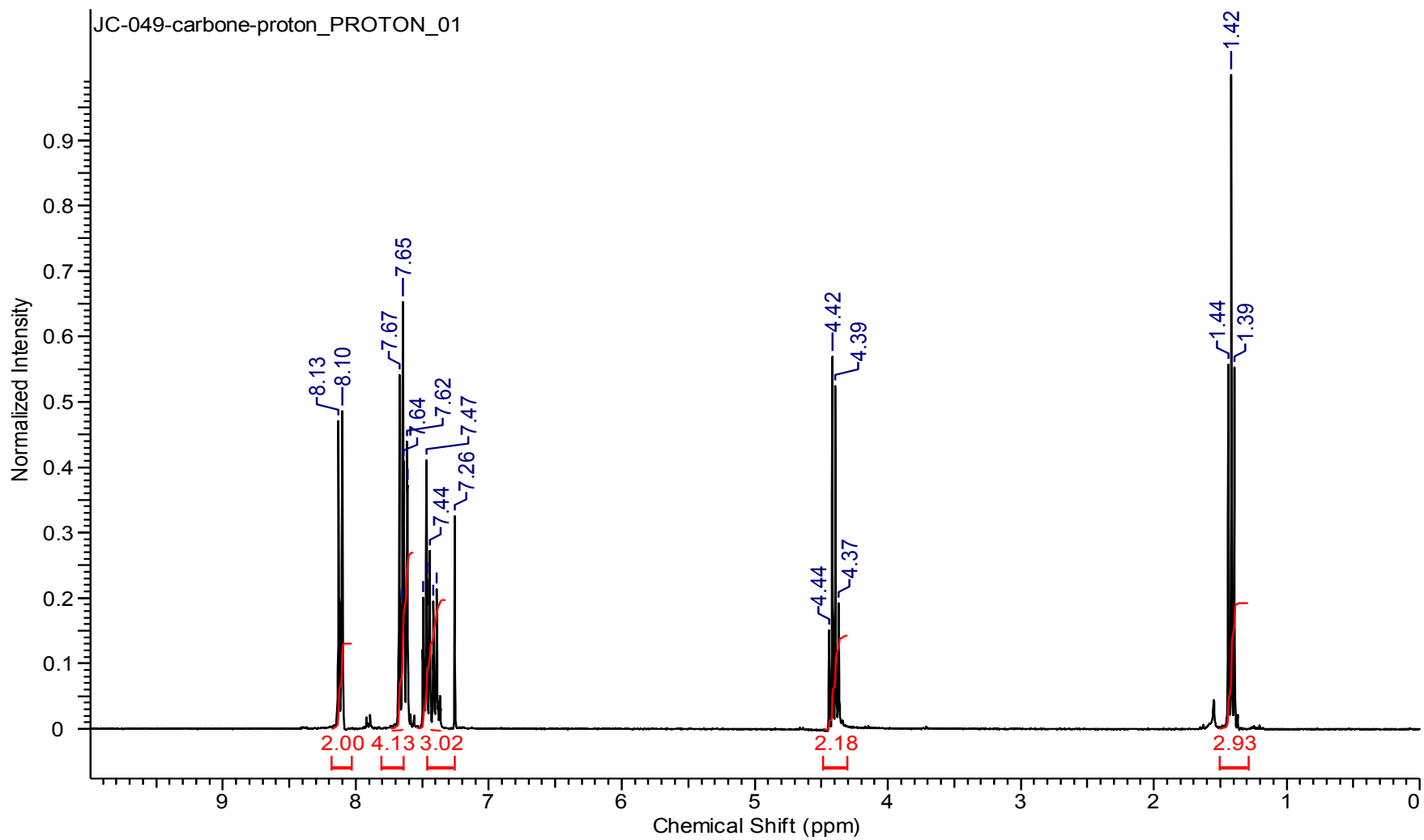
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

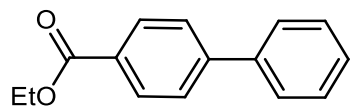




Compound 1f

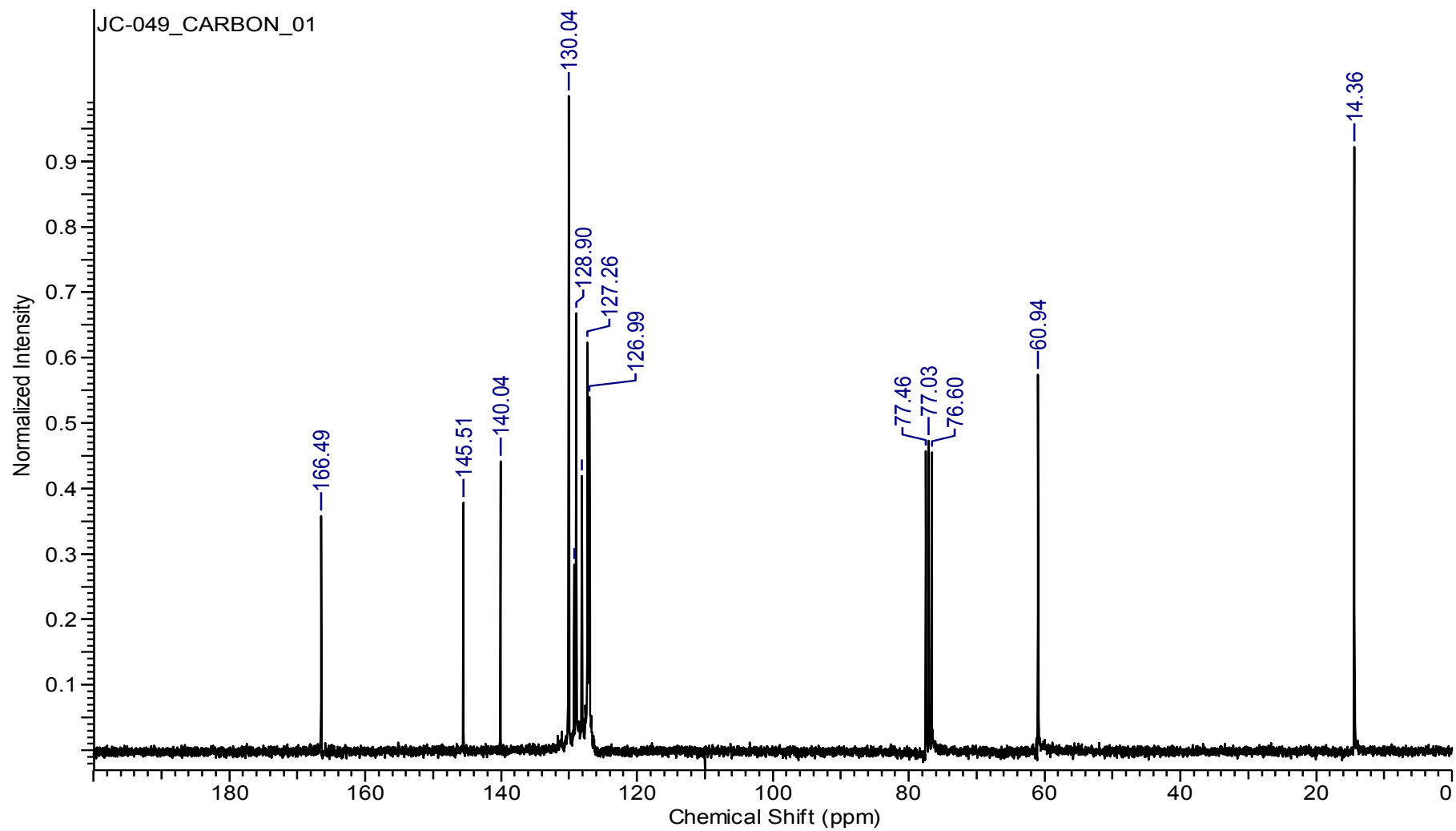
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

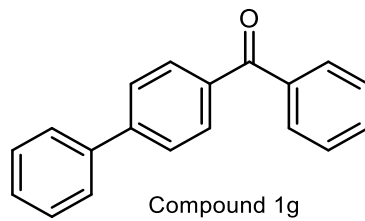




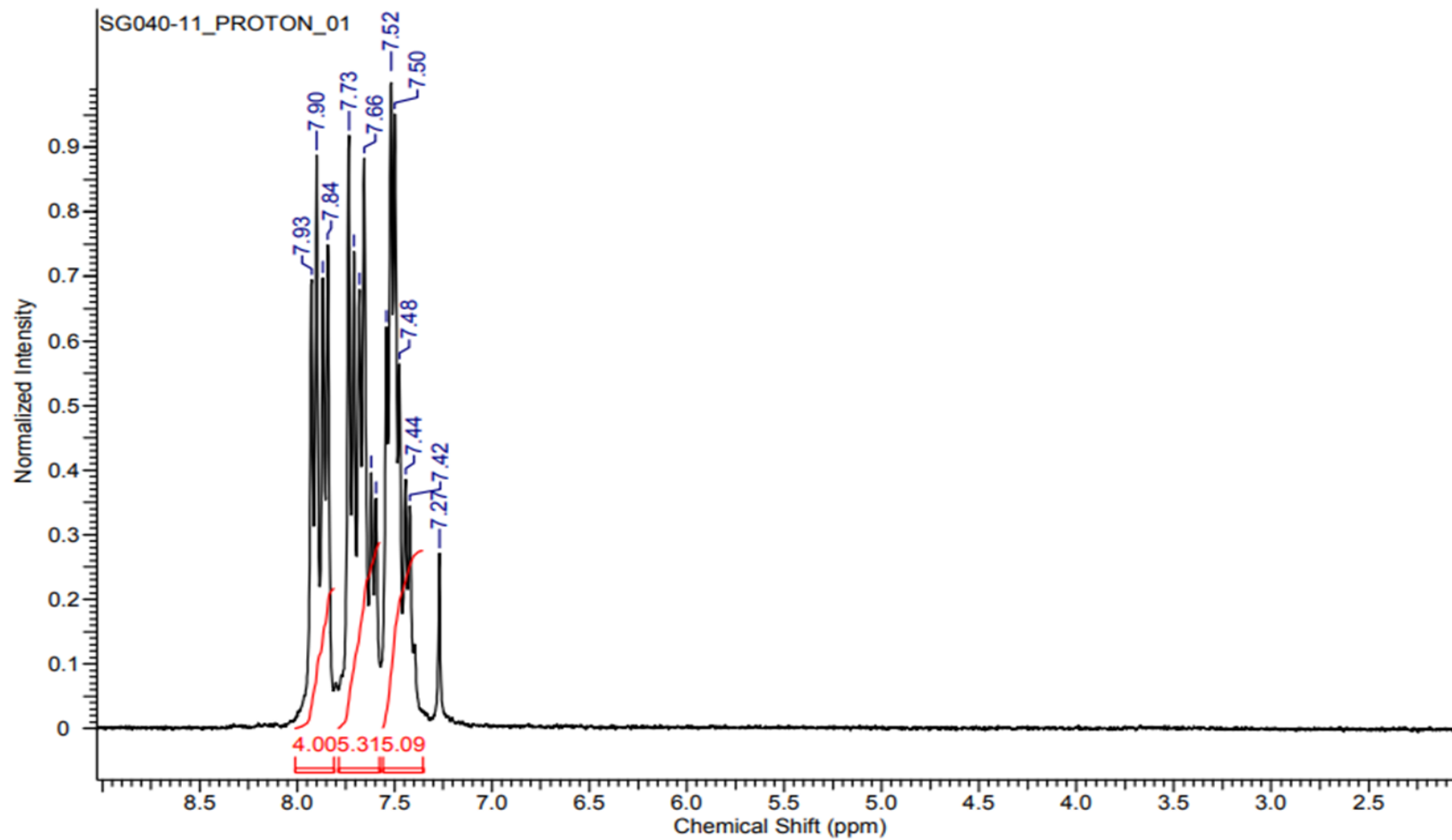
Compound 1f

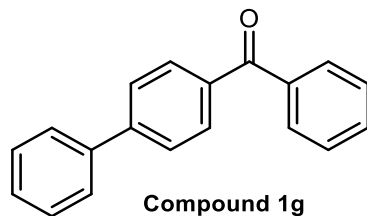
$^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz, CDCl_3



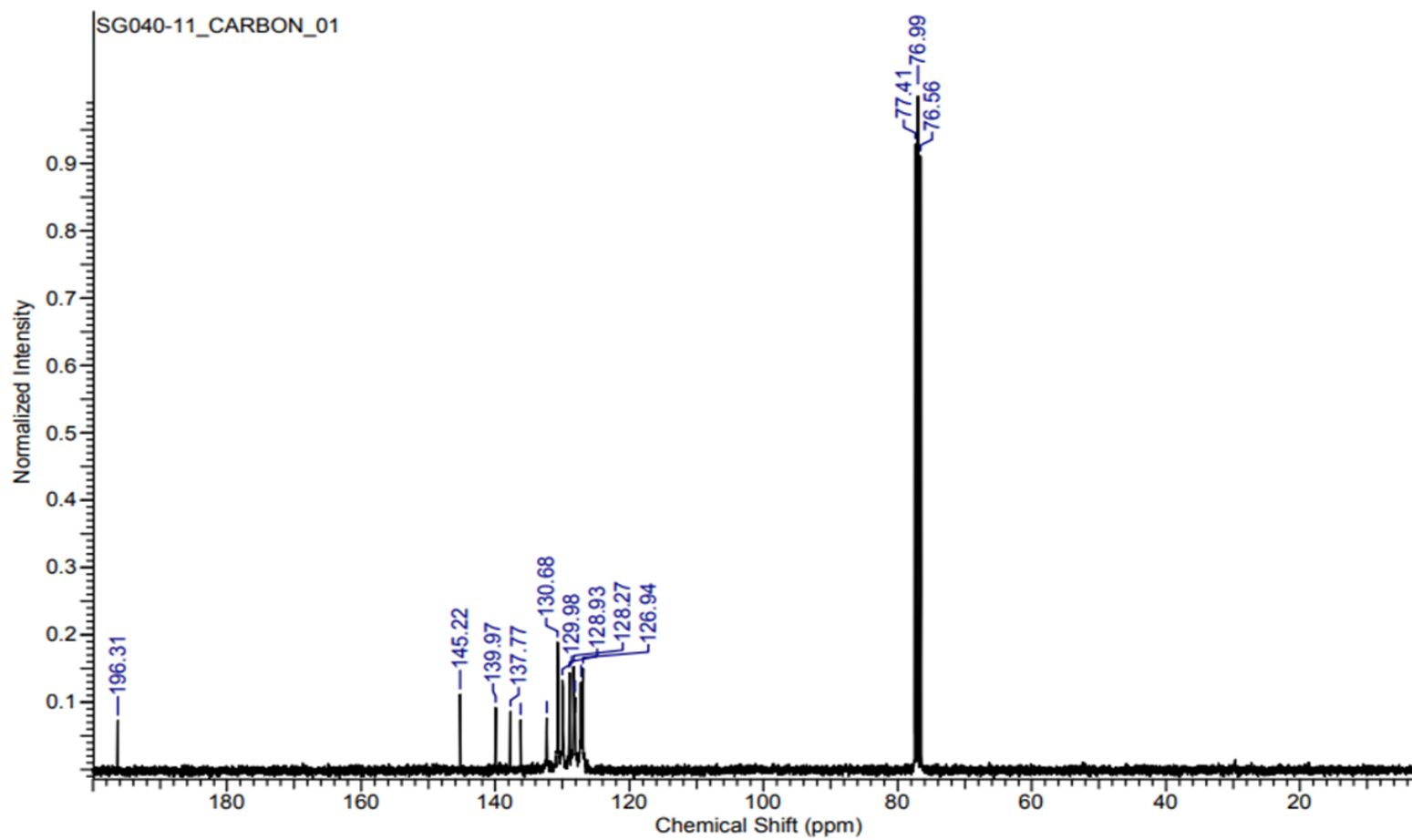


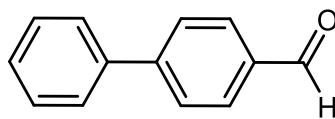
Compound 1g
¹H-NMR, 300 MHz, CDCl₃



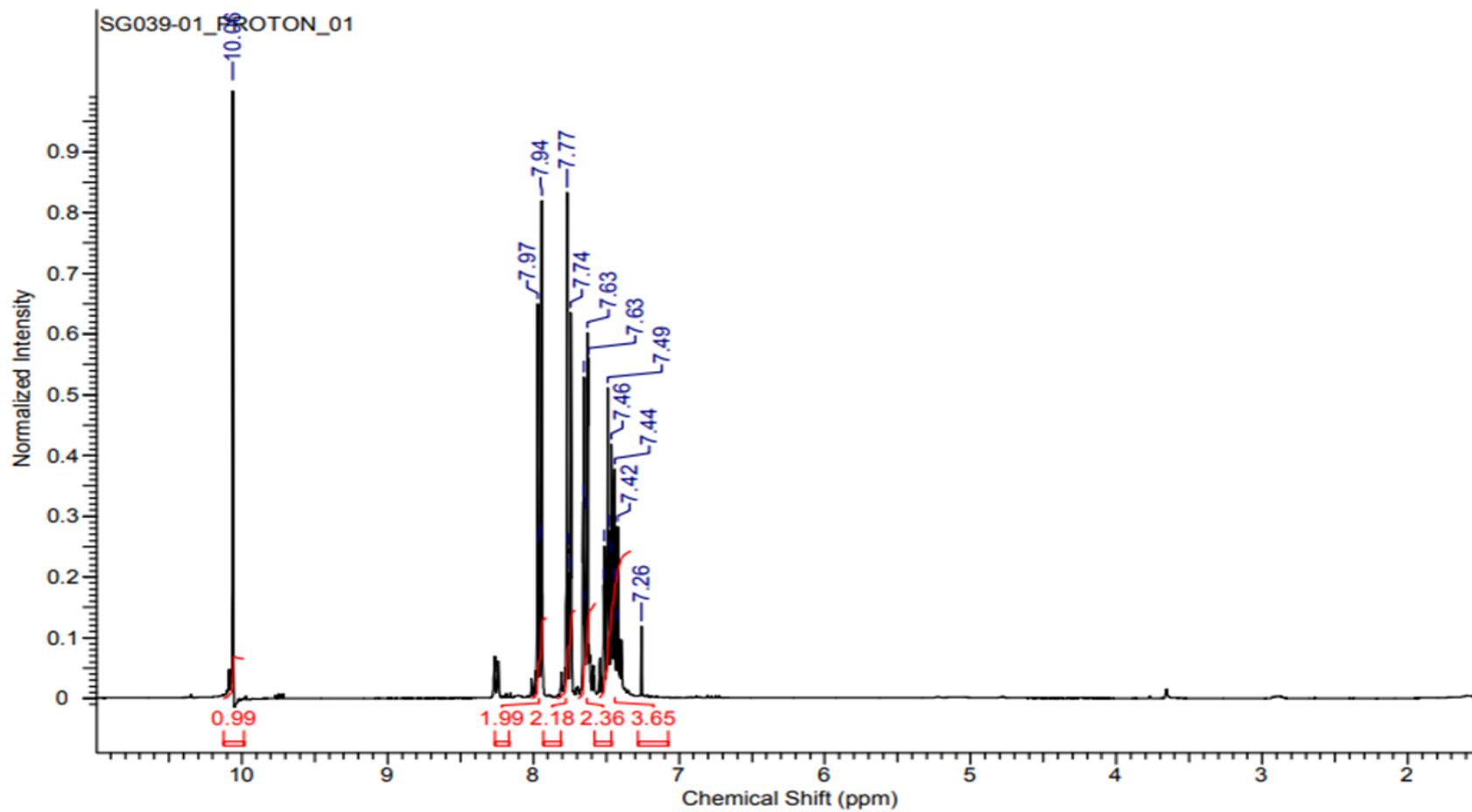


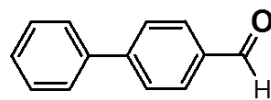
Compound 1g
¹³C-NMR, 75 MHz, CDCl₃





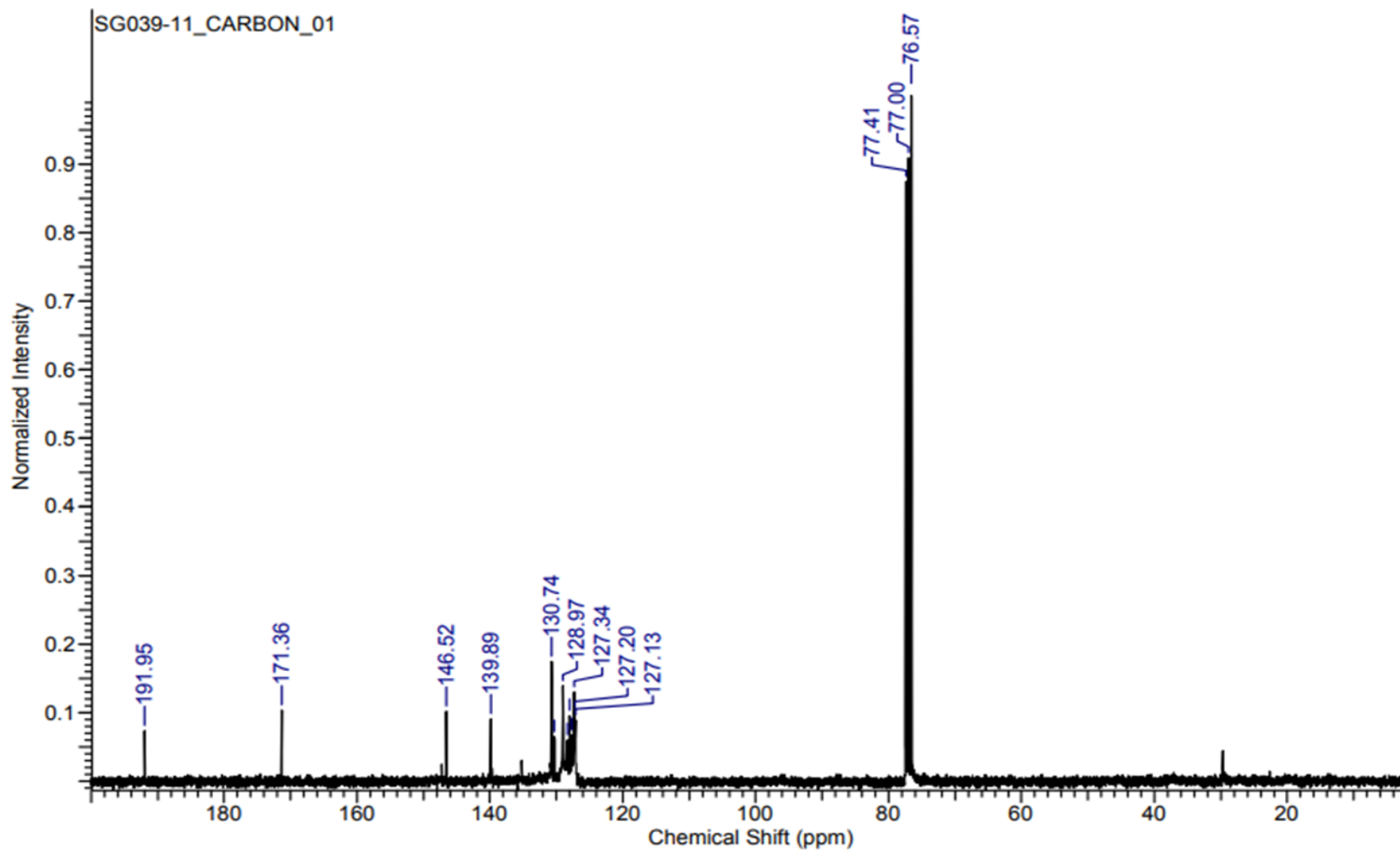
Compound 1H
¹H-NMR, 300 MHz, CDCl₃

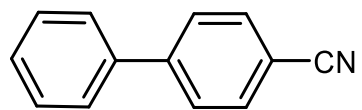




Compound 1h

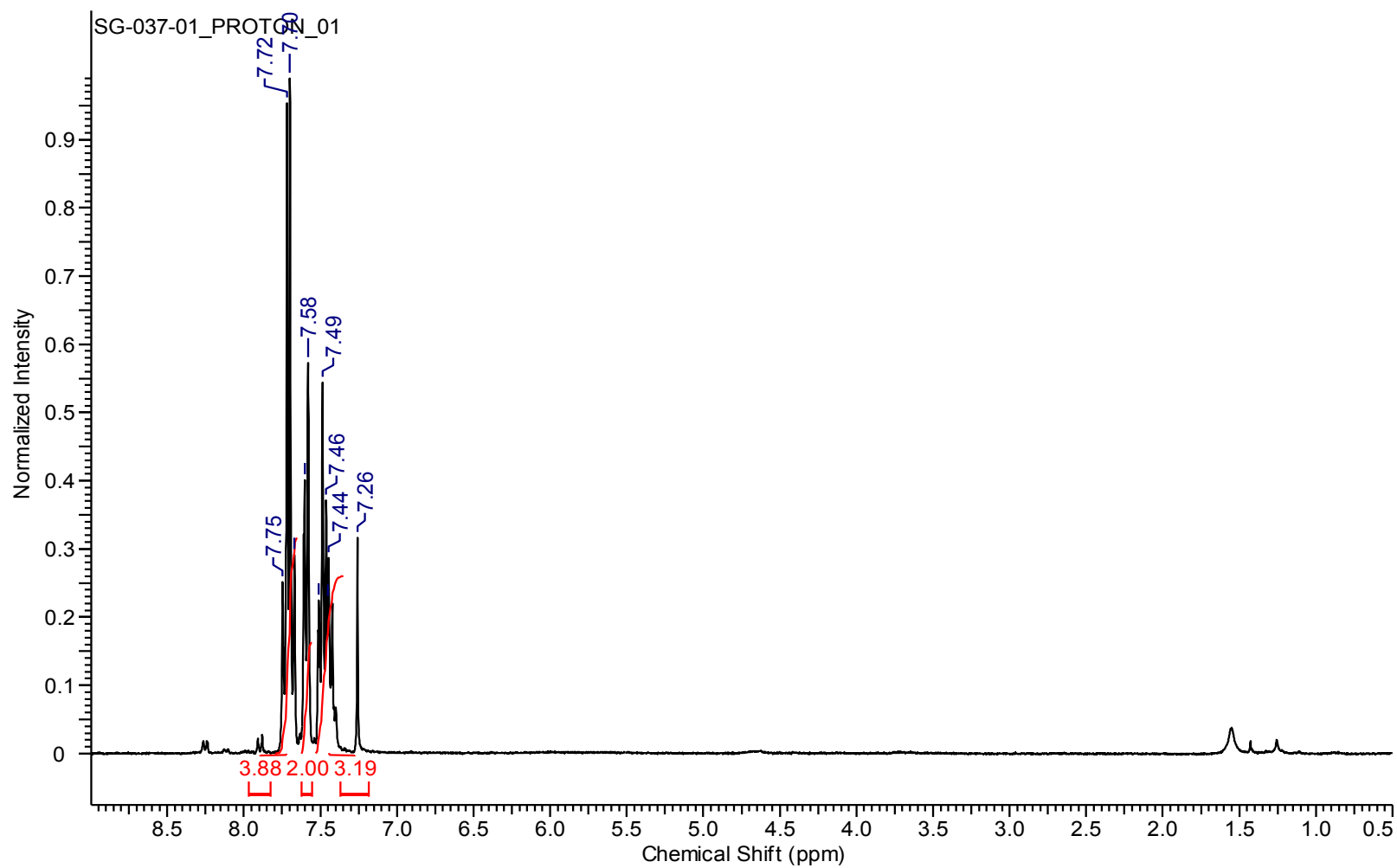
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

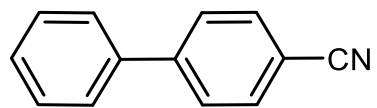




Compound **1i**

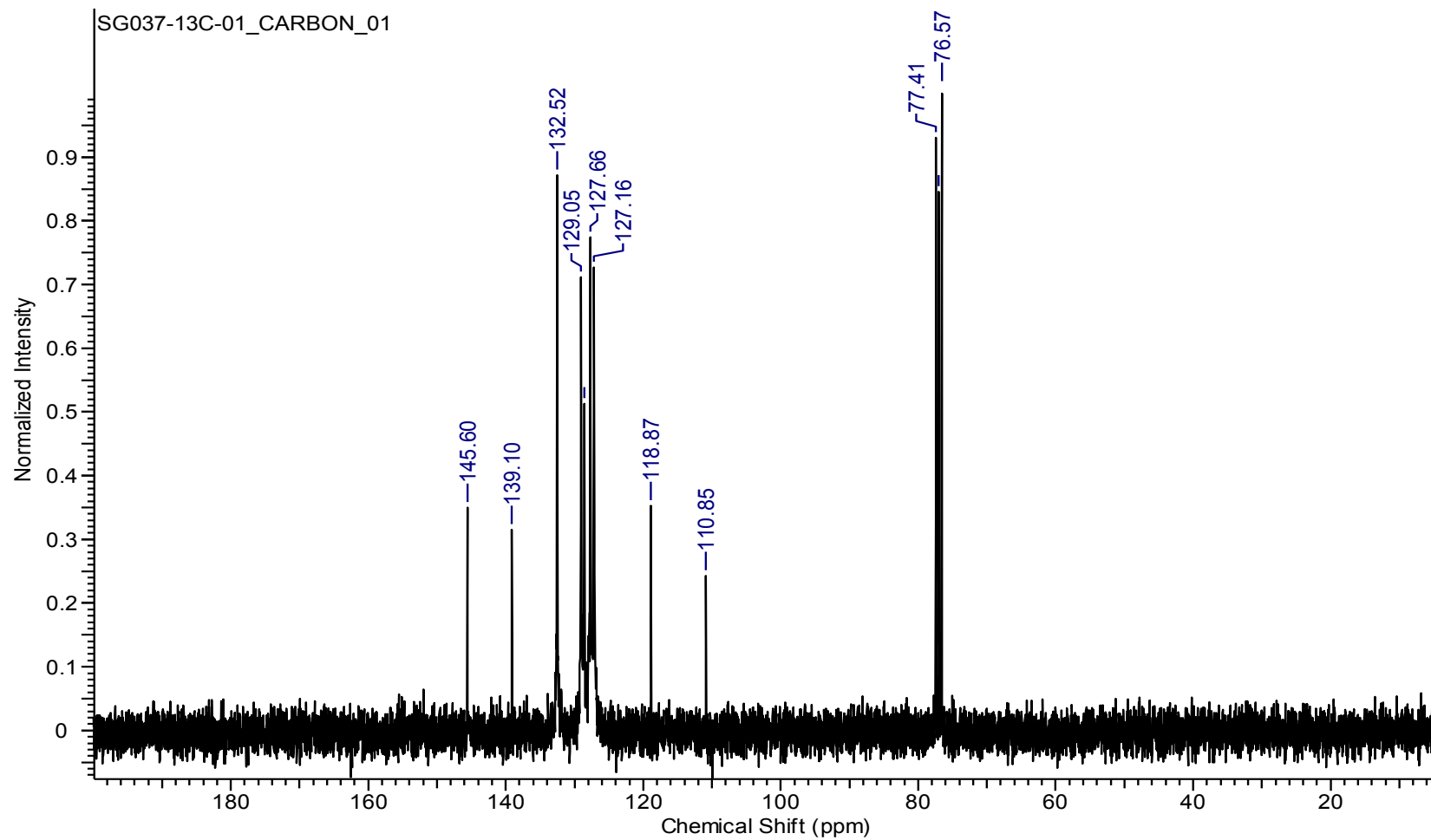
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

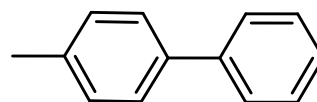




Compound **1i**

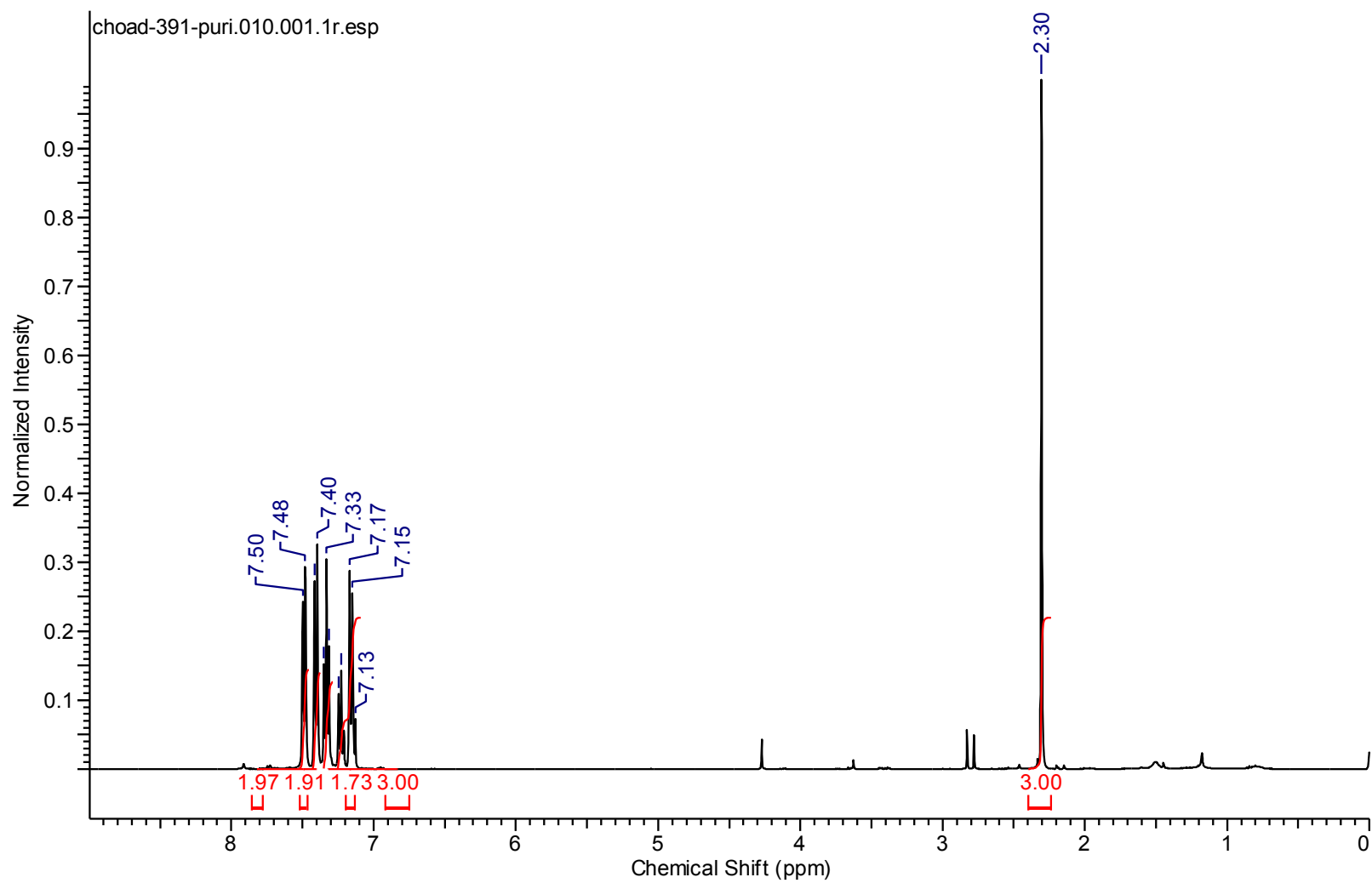
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

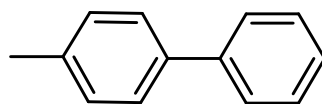




Compound **1j**

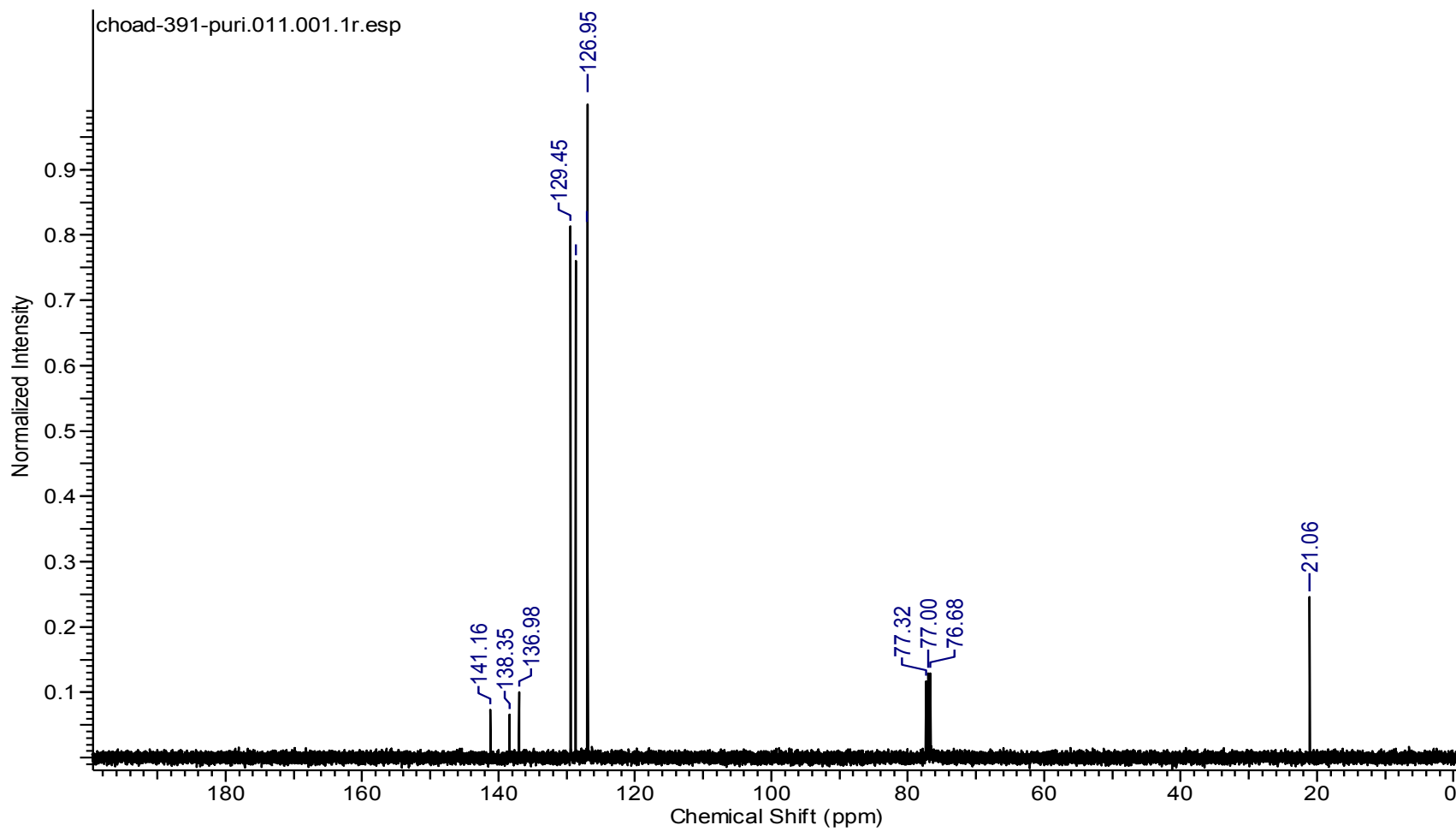
$^1\text{H-NMR}$, 400 MHz, CDCl_3

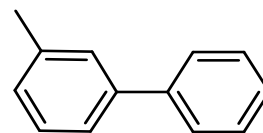




Compound **1j**

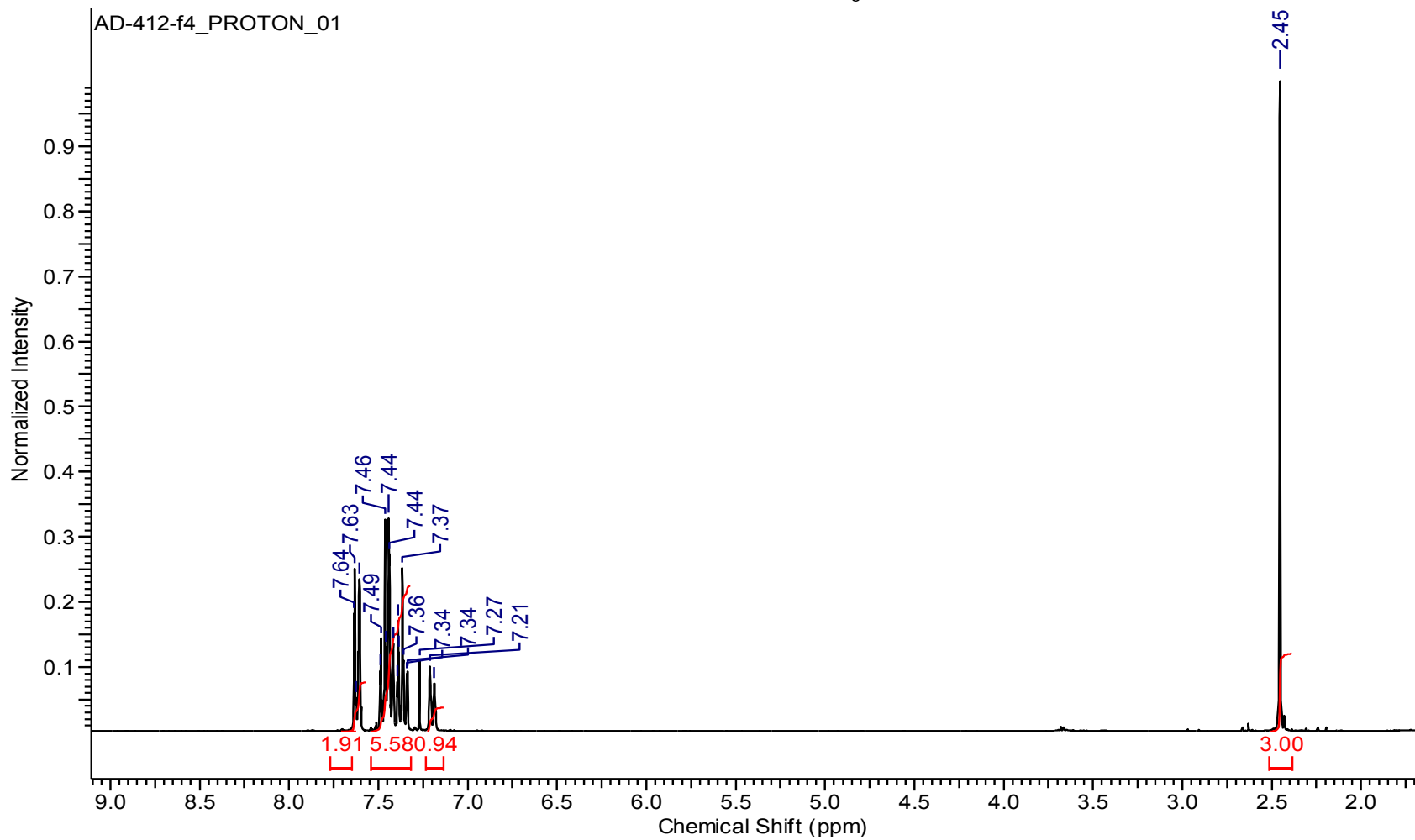
^{13}C -NMR, 100 MHz, CDCl_3

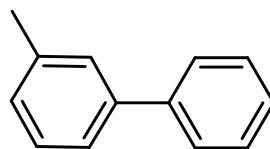




Compound **1k**

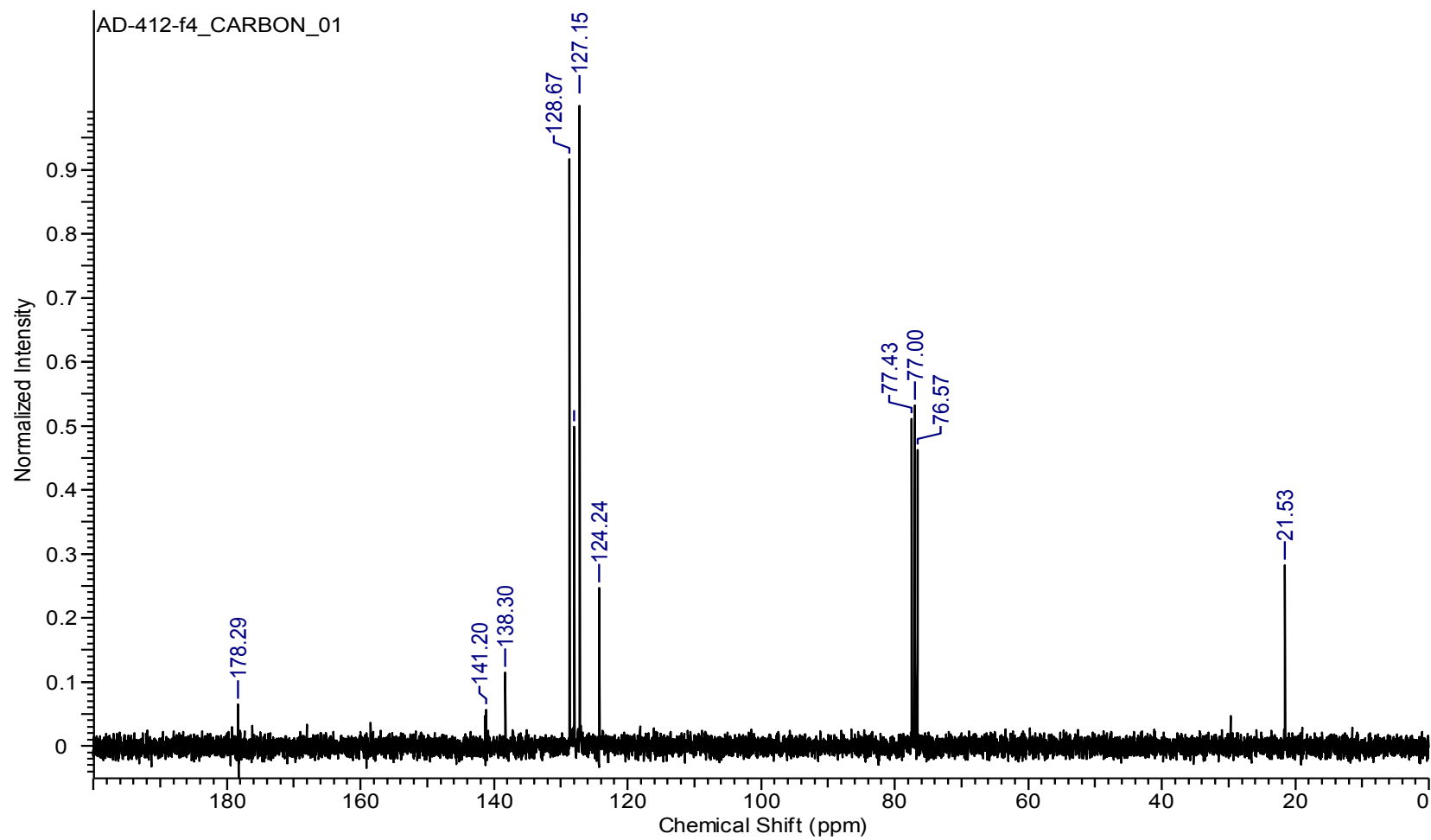
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

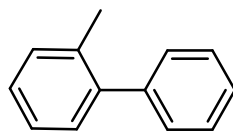




Compound **1k**

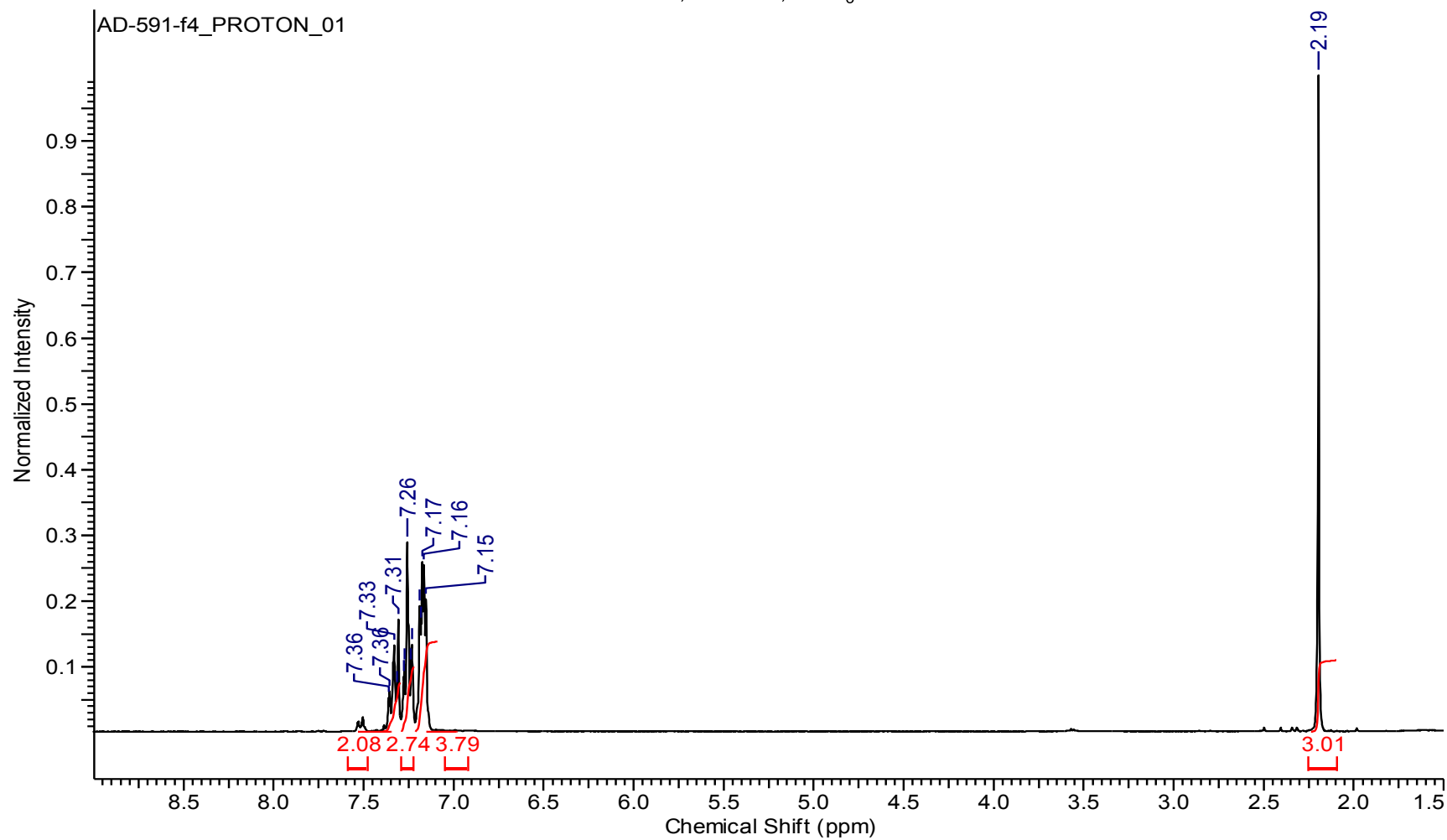
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

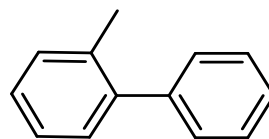




Compound 11

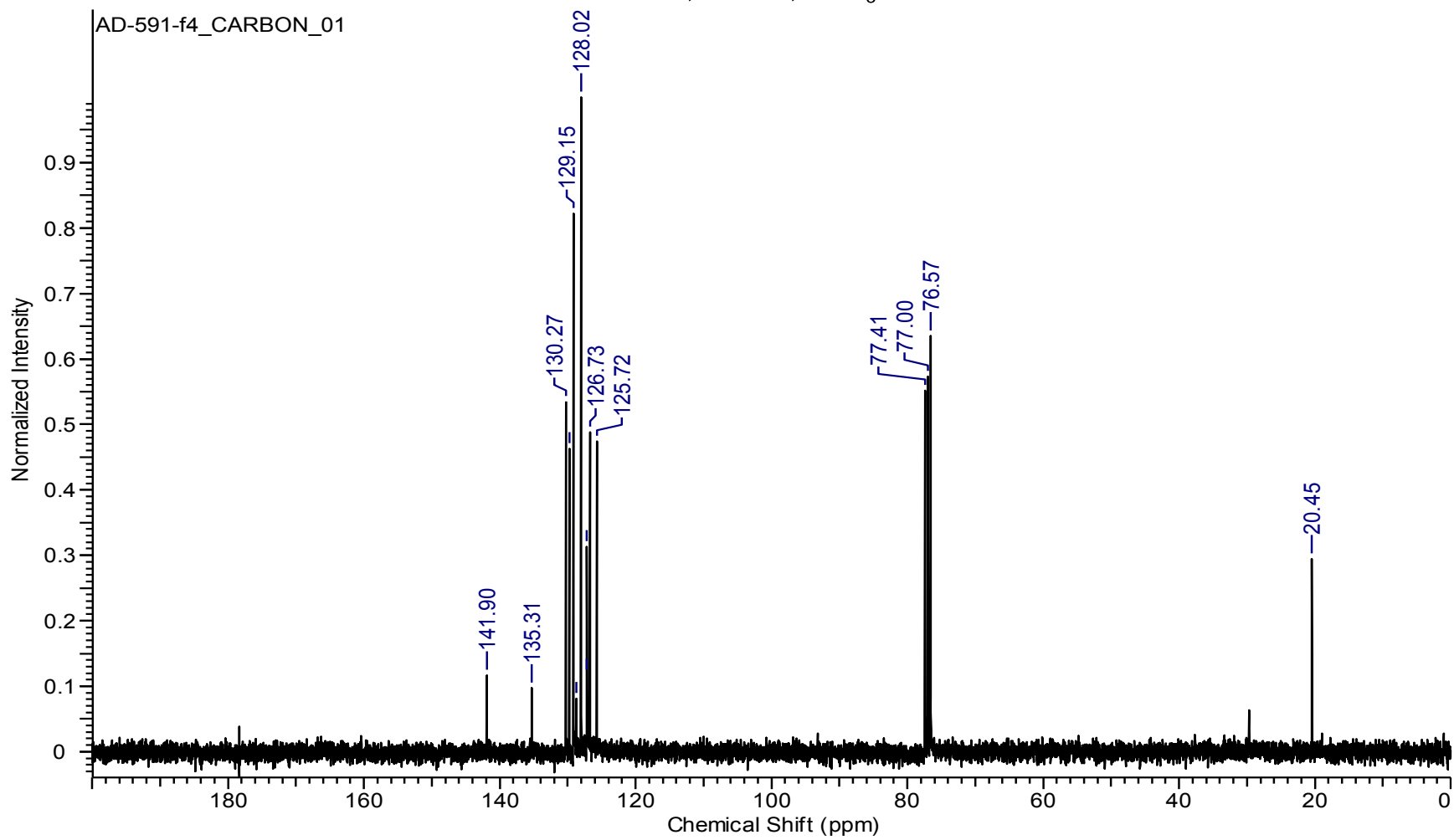
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

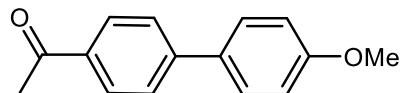




Compound **11**

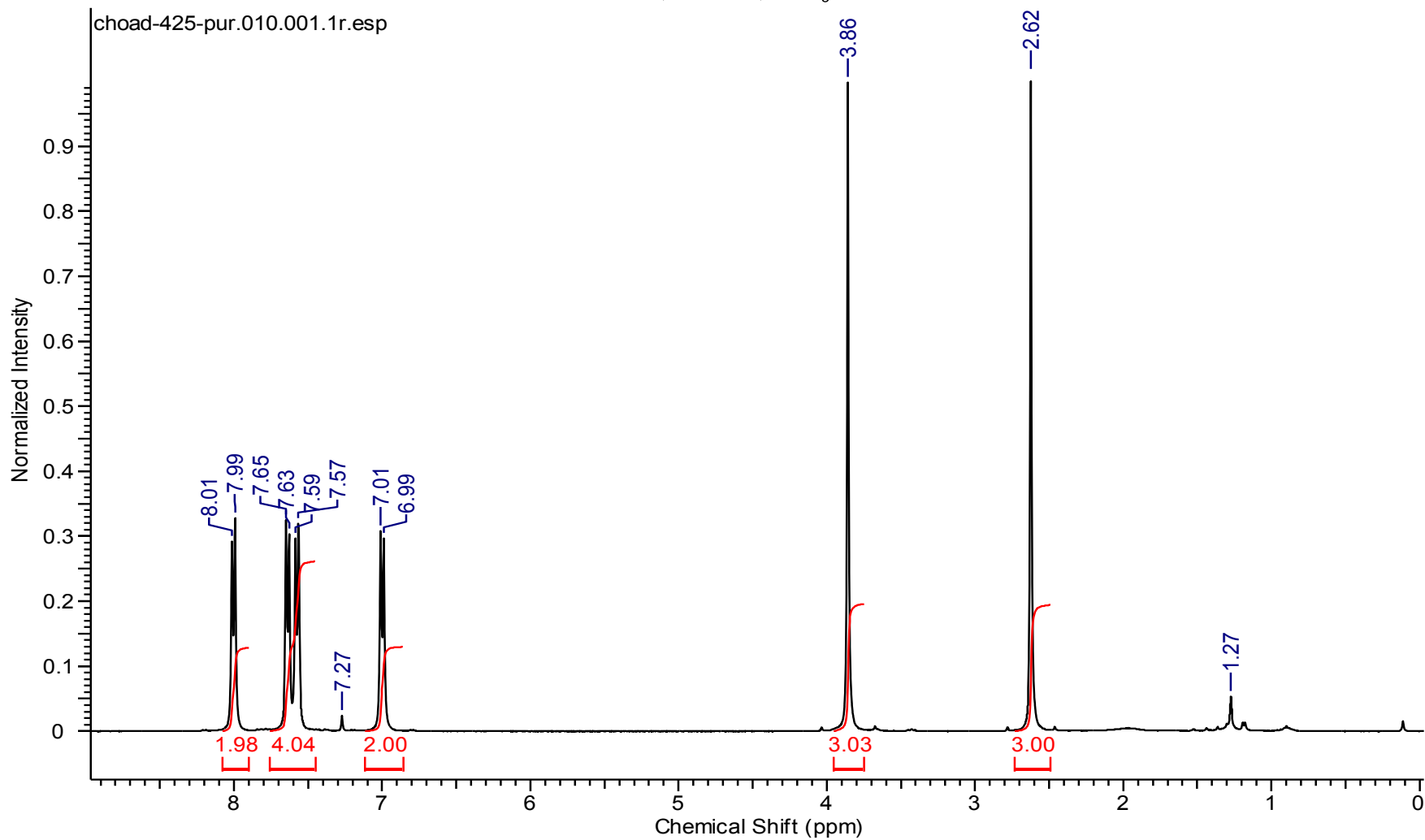
^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3

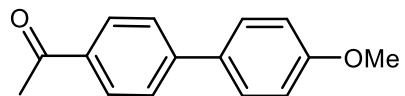




Compound **1m**

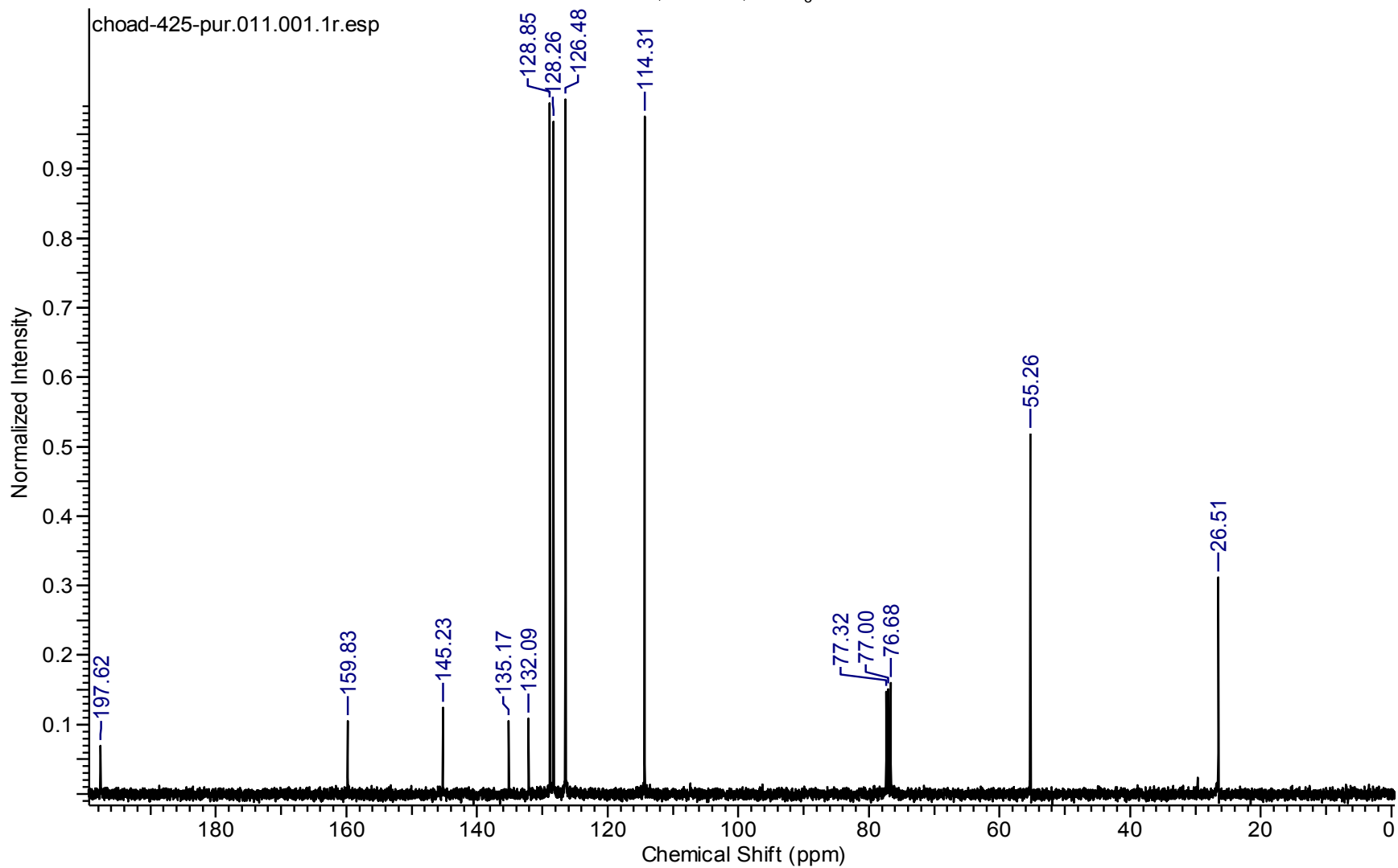
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3





Compound **1m**

$^{13}\text{C-NMR}$, 75 MHz, CDCl_3

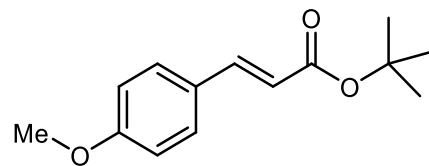


The general procedure for the Mizoroki-Heck cross-coupling reaction in water

In a Schlenk flask, equipped with a magnetic stir bar, septum and condenser, aryl halide (1.0mmol), *tert*-Butyl acrylate (2.0 mmol), Et₃N (2 mmol), TBAB (0.6 mmol), catalyst (6 μmol of Pd, 3 mequiv.) and water (5mL) were added. The flask was immersed in an oil bath and the reaction mixture was stirred at 100 °C. The resulting reaction mixture was extracted with diethyl ether (3×10 mL). The combined organic layer was dried over anhydrous MgSO₄ and concentrated to afford the crude product which was purified by column chromatography on silica gel using AcOEt/cyclohexane as eluant. After drying under vacuum (0.1 mbar) the pure alkene was obtained as shown by its ¹H- NMR (CDCl₃, 300 MHz) and ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) spectra which were in accordance with the literature.

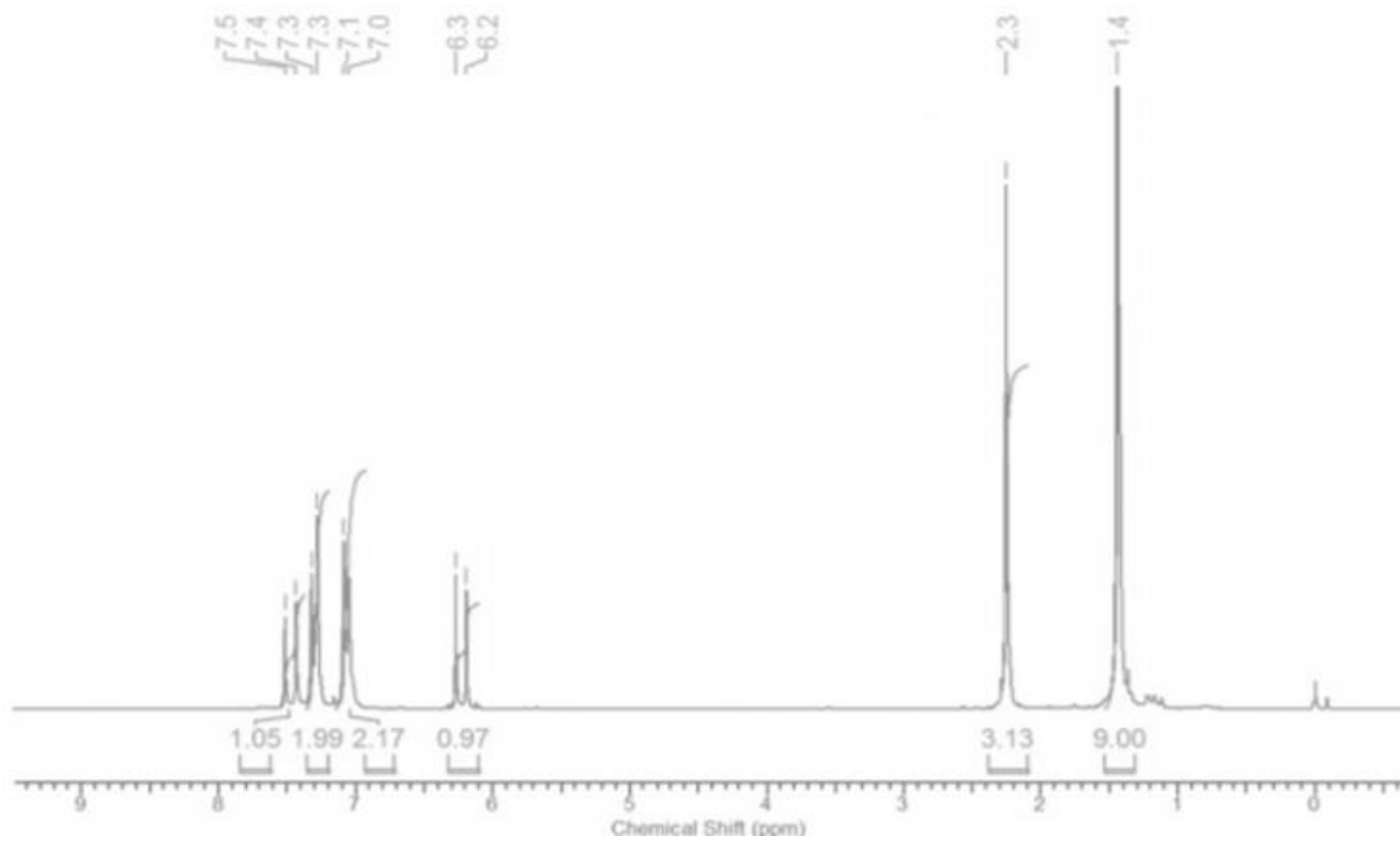
¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectra of *tert*-Butyl (E)-3-(4-methoxyphenyl)acrylate 2a

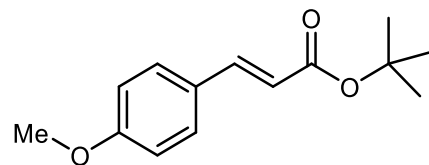
The product was purified by column chromatography on silica gel 60-120 mesh (cyclohexane/ethyl acetate = 9:1) as a colorless oil ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 7.47 (d, 1 H, ³J(H,H) = 16.0 Hz), 7.30 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.0 Hz), 7.07 (d, 2H, ³J(H,H) = 8.0 Hz), 6.23 (d, 1H, ³J(H,H) = 16.0 Hz), 2.30 (s, 3 H), 1.44 (s, 9 H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 166.5, 143.6, 140.3, 131.9, 129.6, 129.3, 129.0, 128.5, 128.3, 128.0, 119.1, 80.3, 28.2, 21.4.



Compound 2a

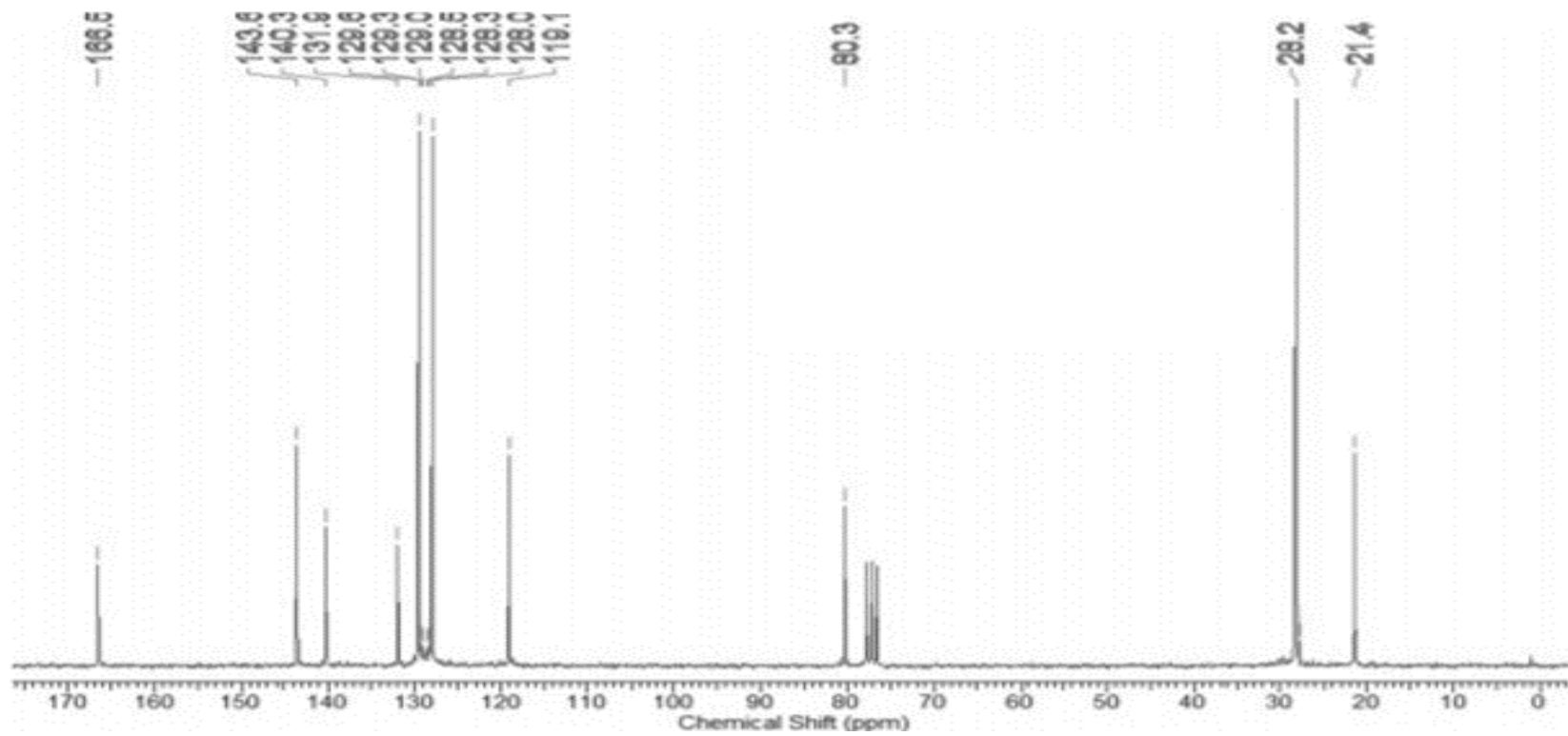
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3





Compound **2a**

^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3



General procedure for the hydrogenation of nitroarenes in EtOH

The nitroarene (2 mmol) in EtOH (10 mL) was vigorously stirred in the presence of catalyst **MI2** (5 méquiv., 46 mg) under H₂ at atmospheric pressure at rt for 2 h (for the preparation of aromatic amines **3a**, **3e-j**) or 4 h (for the preparation of aromatic amines **3b-d**). The catalyst was recovered by filtration on a membrane (0.1 µm). Catalyst **MI2** was then washed twice with EtOH (5 mL), filtered and dried under vacuum before reuse. The reaction mixture was evaporated and the aromatic primary amines were dried under vacuum. If necessary, the aromatic amines can be purified by flash-chromatography on silica gel with AcOEt and cyclohexane mixtures.

General procedure for the hydrogenation of nitroarenes in H₂O

The nitroarene (1 mmol) in H₂O (5 mL for the preparation of aromatic amines **3e-h** or 10 mL for the preparation of aromatic amine **3i**) was vigorously stirred in the presence of catalyst **MI2** (5 méquiv., 23 mg) under H₂ at atmospheric pressure at rt for 2 h. The catalyst was recovered by filtration on a membrane (0.1 µm). Catalyst **MI2** was then washed twice with EtOH (5 mL), filtered, and dried under vacuum before reuse. The solvent was evaporated, and the aromatic primary amines were dried under vacuum. If necessary, the aromatic amines can be purified by flash-chromatography on silica gel with AcOEt cyclohexane mixtures.

¹H and ¹³C-NMR Spectra of Aromatic Primary Amines **3a-j**

4'-Aminoacetophenone (3a): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3a** as a white solid (267 mg, 99 % yield). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 7.60 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H), 6.50 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H), 5.95 (br. s, 2H), 2.32 (s, 3H). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ (ppm) = 197.8 , 154 , 130.79 , 125.5 , 112.8 , 24.5.

Ethyl 4-aminobenzoate (3b): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3b** as an orange solid (327 mg, 99 %). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 7.56 (d, ³J(H,H) = 9 Hz, 2H),

6.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H), 5.88 (br. s, 2H), 4.14 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 2H), 1.20 (t, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ (ppm) : 167.5, 153.3, 131.0, 117.4, 112.9, 59.9, 13.3.

2-Aminobenzoic acid (3c): Elution with AcOEt / cyclohexane (40/60) as eluent afforded **3c** as a yellowish solid (269 mg, 98 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) : 8.47 (br. s, 2H), 7.62 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 1H), 7.15 (td, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 1H), 6.67 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 1H)), 6.43 (td, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ (ppm) : 170.2, 151.4, 133.6, 131.3, 116.3, 115.1, 110.3.

Aminoterephthalic acid (3d): Elution with AcOEt / cyclohexane (40/60) as eluent afforded **3d** as a yellow solid (333 mg, 92 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) : 8.7 (br. s, 2H), 7.70 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, 1H), 7.31(d, $^4J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 1H), 6.95 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 8$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 2$ Hz, 1H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ (ppm) : 169.5, 168.1, 151.2, 135.1, 131.4, 117.7, 115.2, 113.2.

Aniline (3e): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3e** as a colorless liquid (184 mg, 99 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 7.18 (def. t, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H), 6.78 (def. t, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 1H), 6.70 (def. d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 2H), 3.65 (br. s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 147.1, 128.6, 117.9, 115.3.

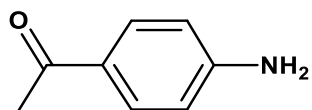
4-Fluoroaniline (3f): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3f** as a brown liquid (219 mg, 99 %) $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : δ (ppm) = 6.83 (t, $^3J(\text{H,H}) = ^3J(\text{H,F}) = 9$ Hz, 2H), 6.60 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, $^4J(\text{H,F}) = 5$ Hz, 2H), 3.48 (br. s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 157.4 (d, $^1J(\text{C,F}) = 235$ Hz), 142.5 (d, $^4J(\text{C,F}) = 2.2$ Hz), 116.1 (d, $^2J(\text{C,F}) = 7.4$ Hz), 115.8 (d, $^3J(\text{C,F}) = 22.4$ Hz). $^{19}\text{F-NMR}$ (470.5 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : -126.8.

1,2-Phenylenediamine (3g): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3g** as a brown solid (214 mg, 99 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm) : 6.43 (m, 2H), 6.30 (m, 2H), 4,31 (br. s, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 134.5, 119.4, 116.3.

2,4-Dimethylaniline (3h): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3h** as a dark red liquid (240 mg, 99 %). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 6.85 (m, 2H), 6.60 (d, $^3J(\text{H,H}) = 9$ Hz, 1H), 3.46 (br. s, 2H), 2.22 (s, 3H), 2.14 (s, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ (ppm) : 141.4, 130.5, 128.0, 126.8, 123.3, 115.8, 19.2, 16.0.

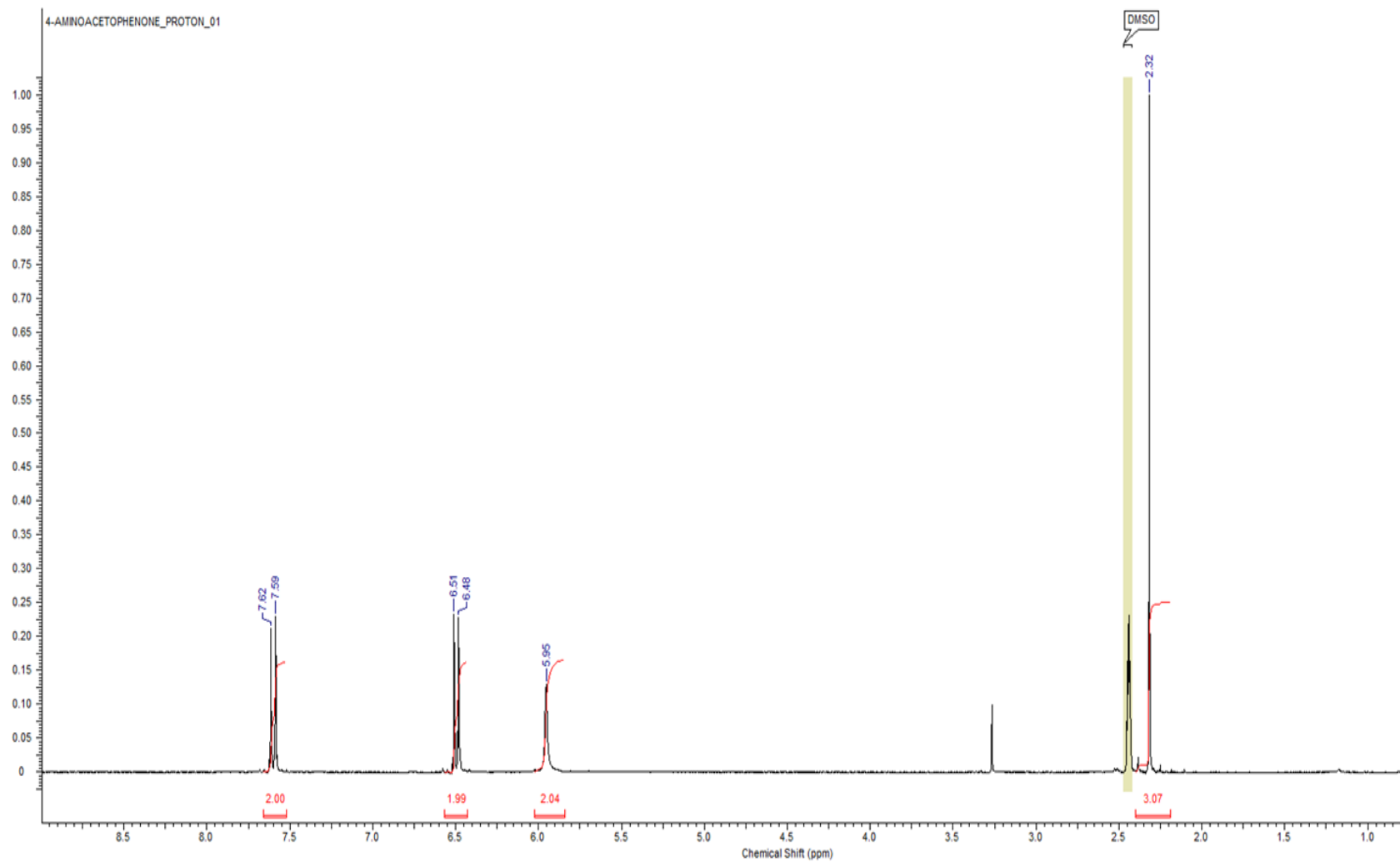
4-Aminophenol (3i): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3i** as a yellowish solid (216 mg, 99 %). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 8.25 (br.s, 1H), 6.38 (AA'BB', ³J(H,H) = 9 Hz, 4H), 4.30 (br. s, 2H). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ (ppm) : 149.9, 138.9, 117.1, 115.3.

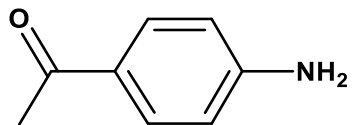
3-aminopyridine (3j): Elution with AcOEt / cyclohexane (25/75) as eluent afforded **3j** as a brown solid (186 mg, 99 %). ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm) : 7.86 (def. s, 1H), 7.66 (m, 1H), 6.94 (m, 1H), 6.83 (m, 1H), 5.18 (br. s, 2H). ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ (ppm) : 145.1, 136.9, 135.7, 124.0, 121.6.



Compound **3a**

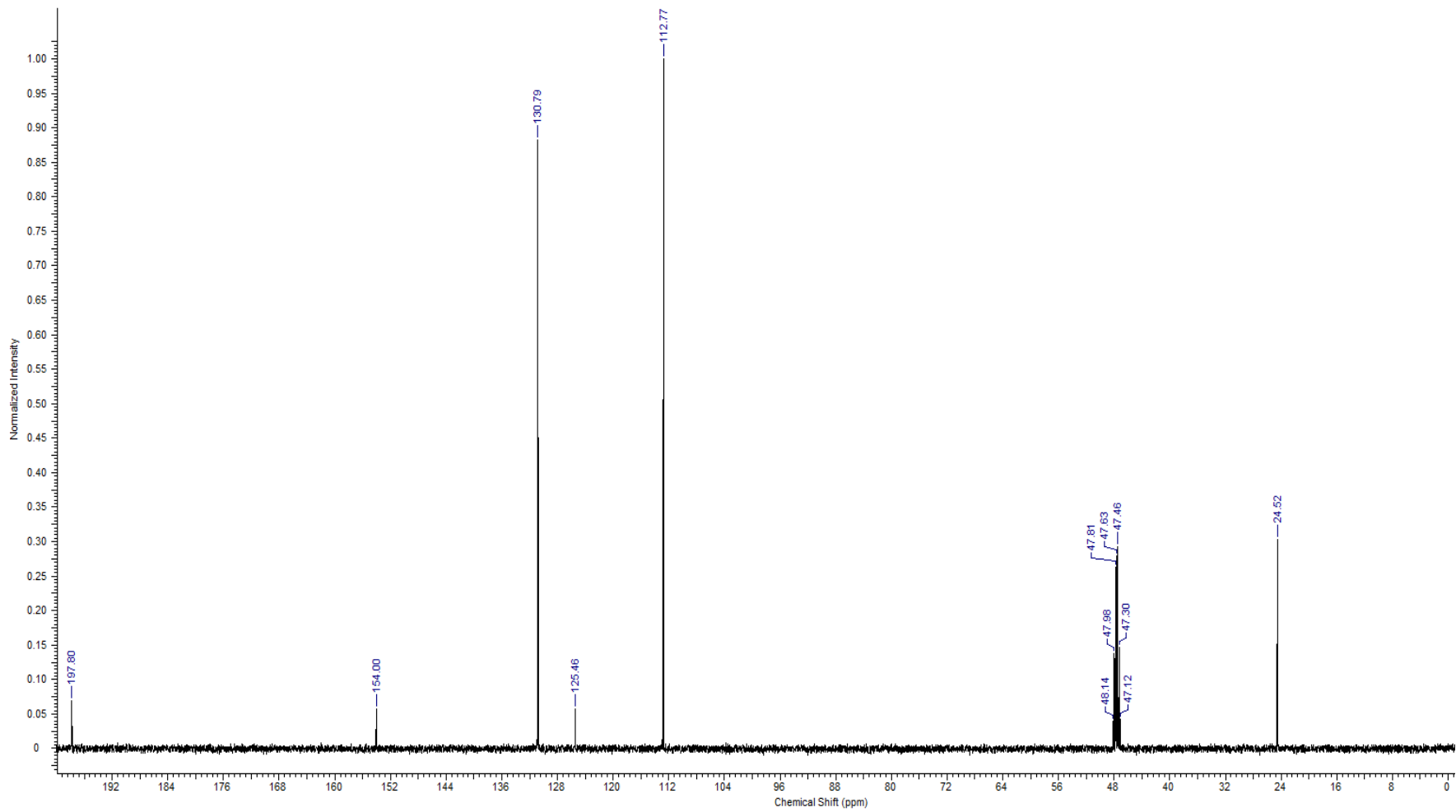
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, DMSO- d_6

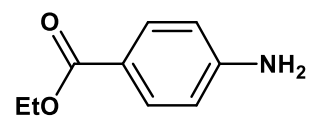




Compound **3a**

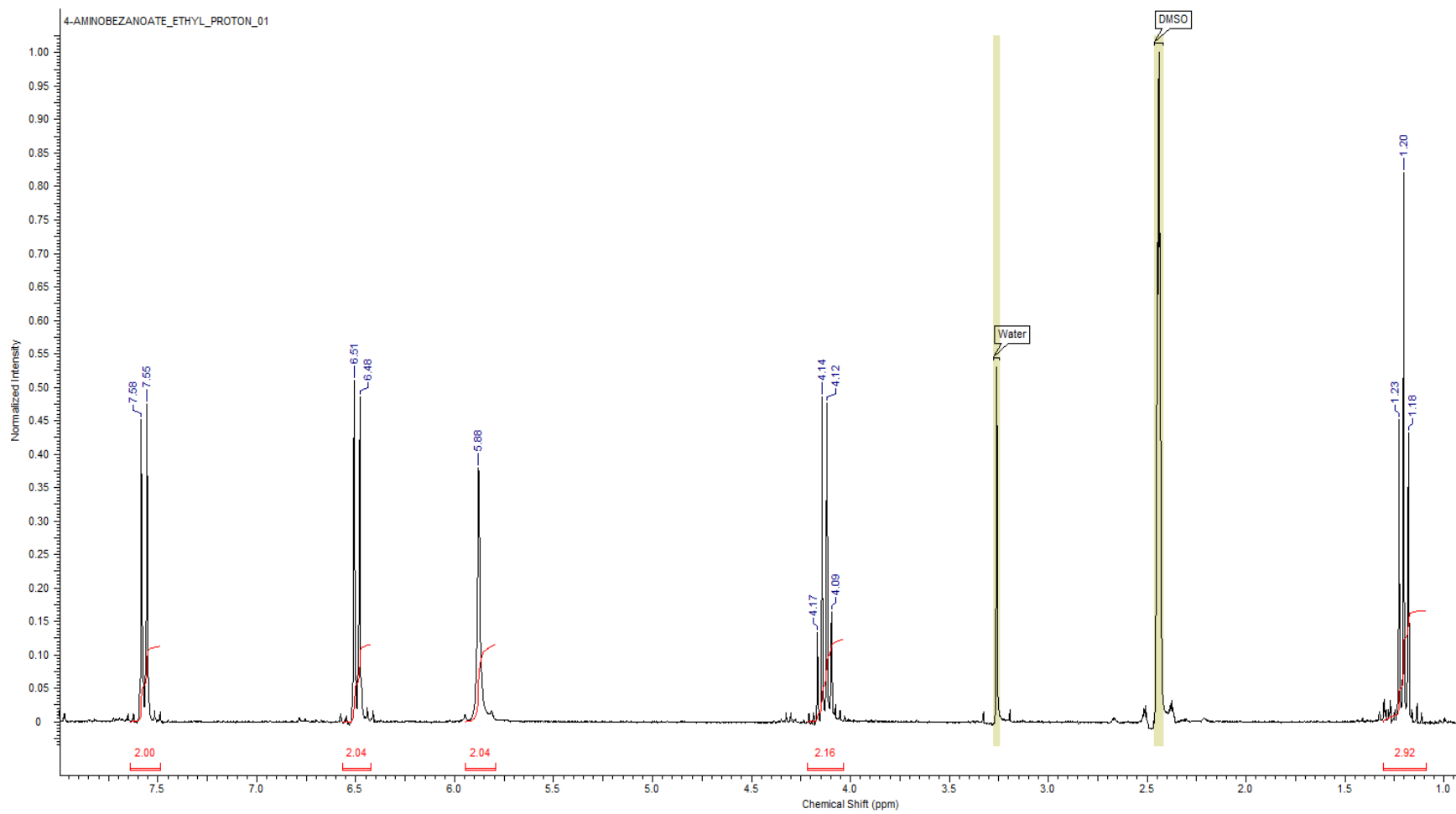
^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD

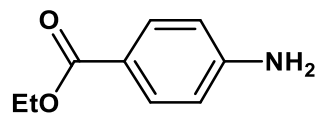




Compound 3b

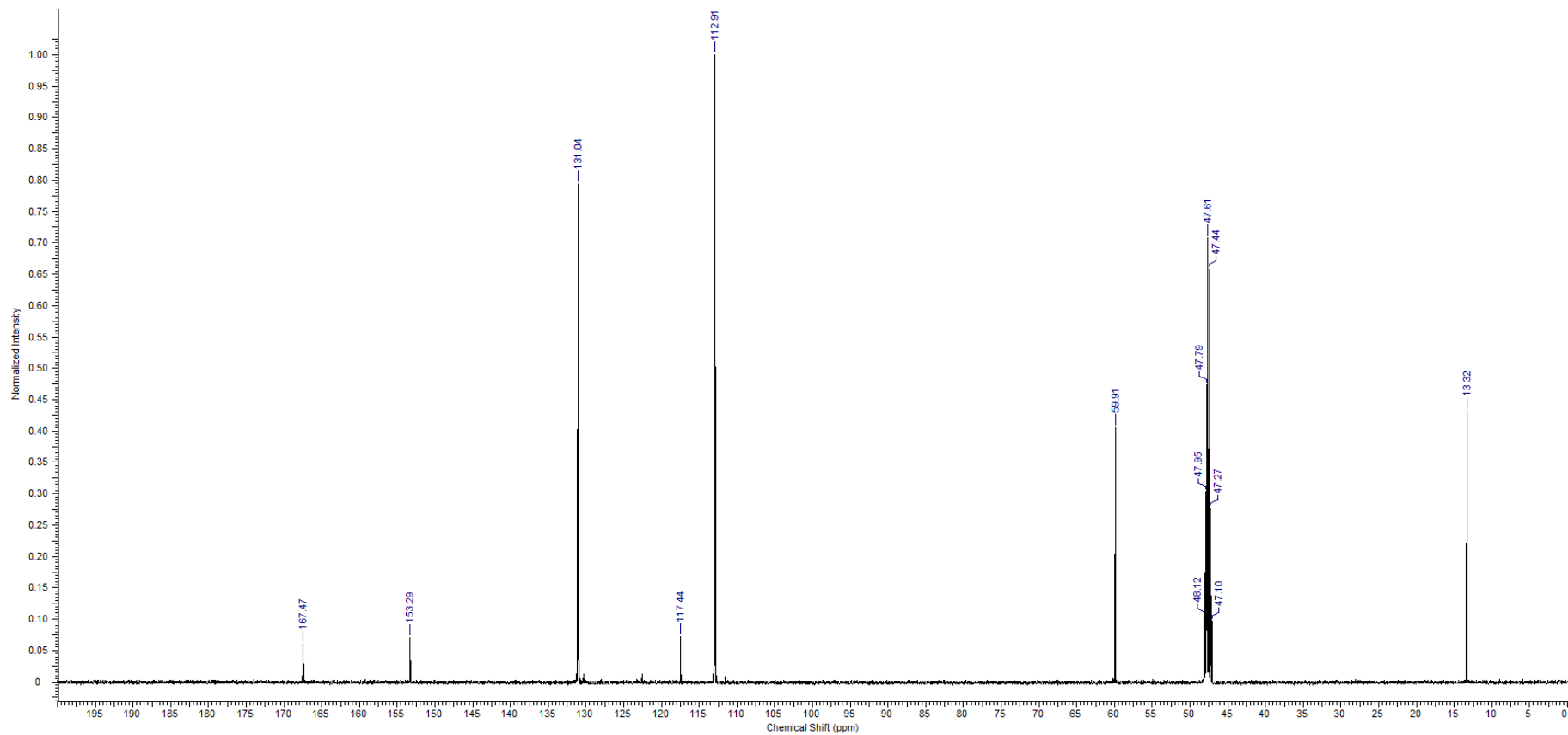
¹H-NMR, 300 MHz, DMSO-d₆

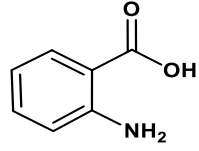




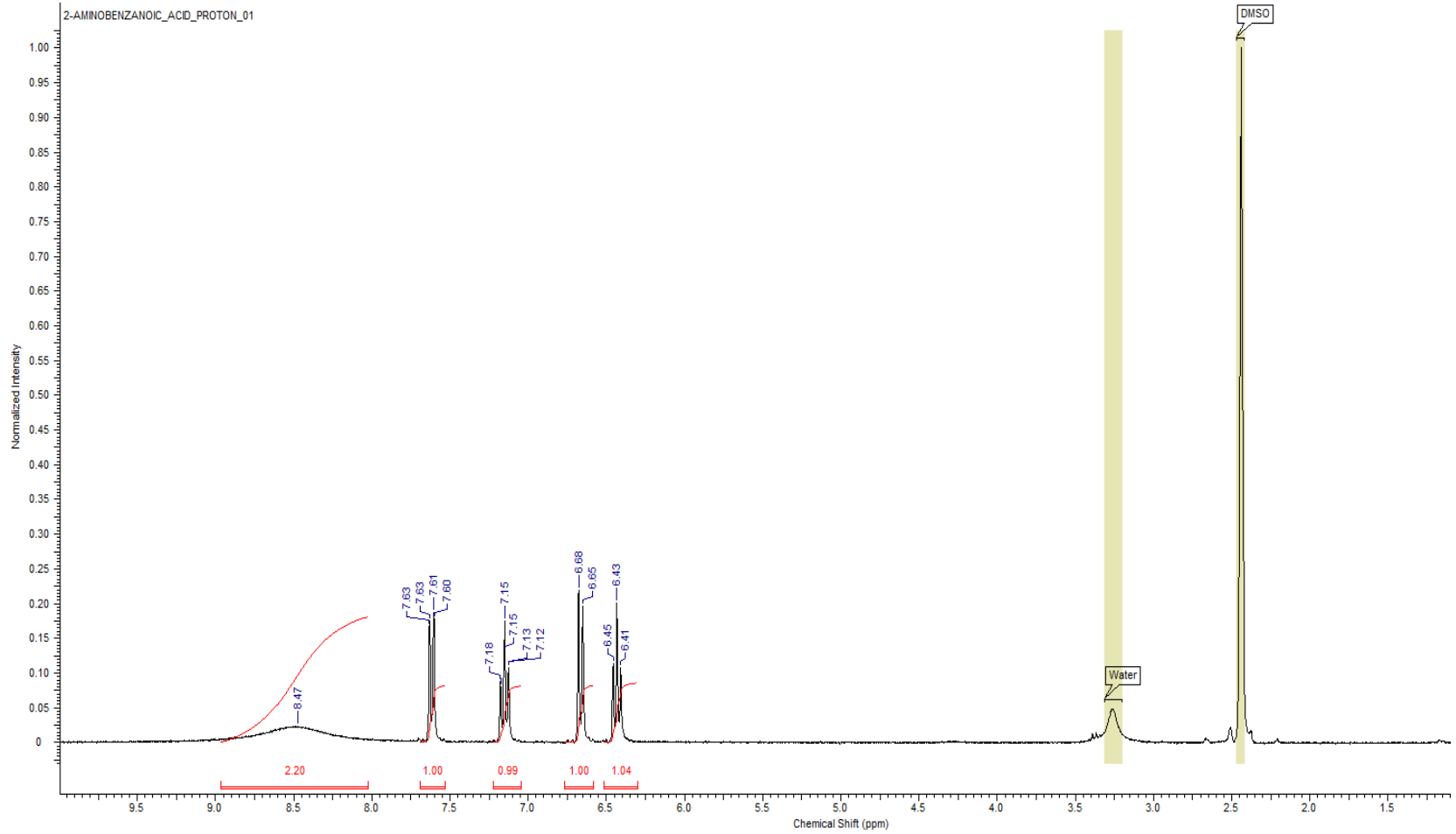
Compound **3b**

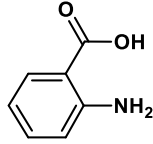
^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD



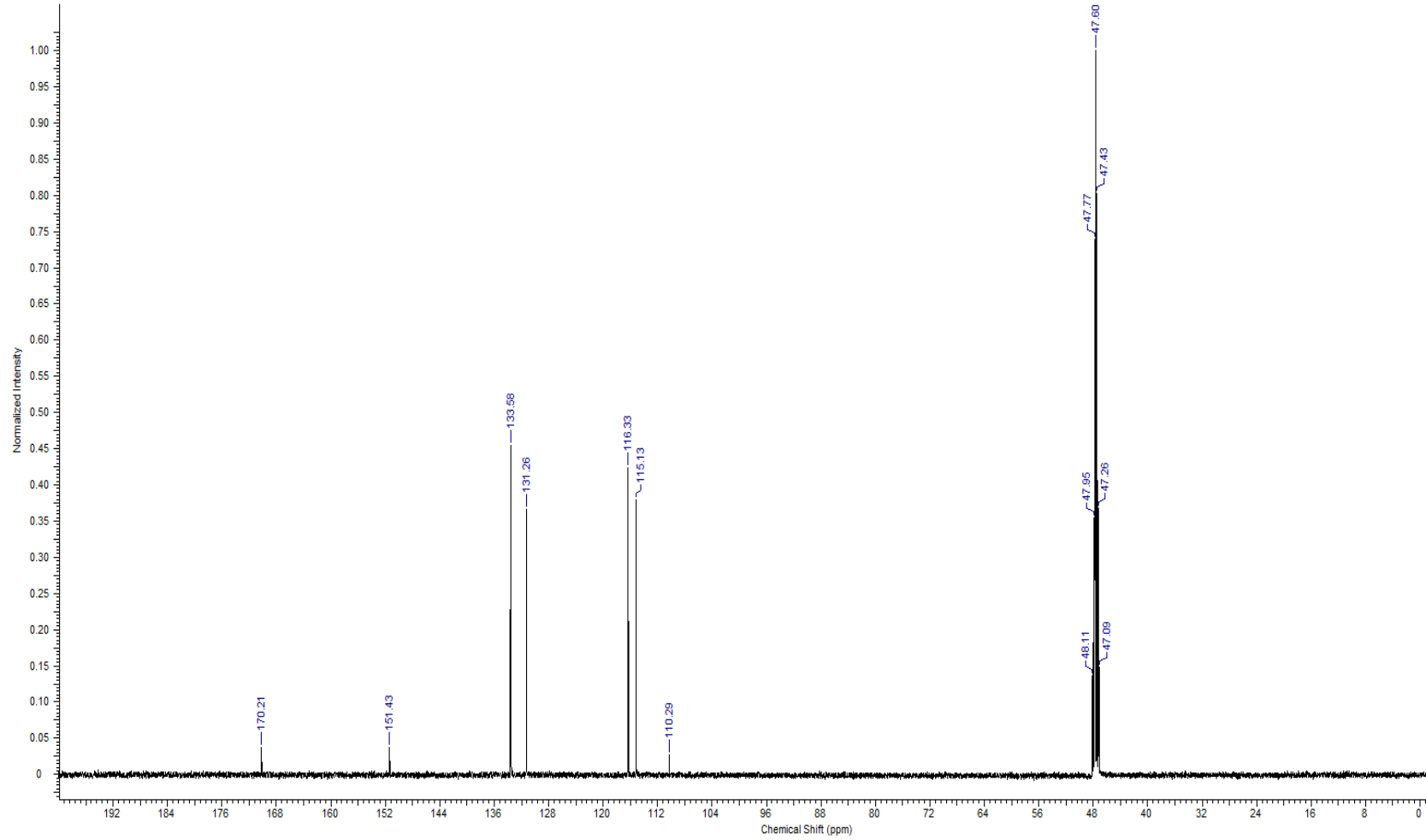


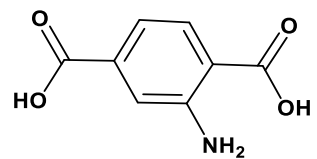
Compound **3c**
¹H-NMR, 300 MHz, DMSO-d₆





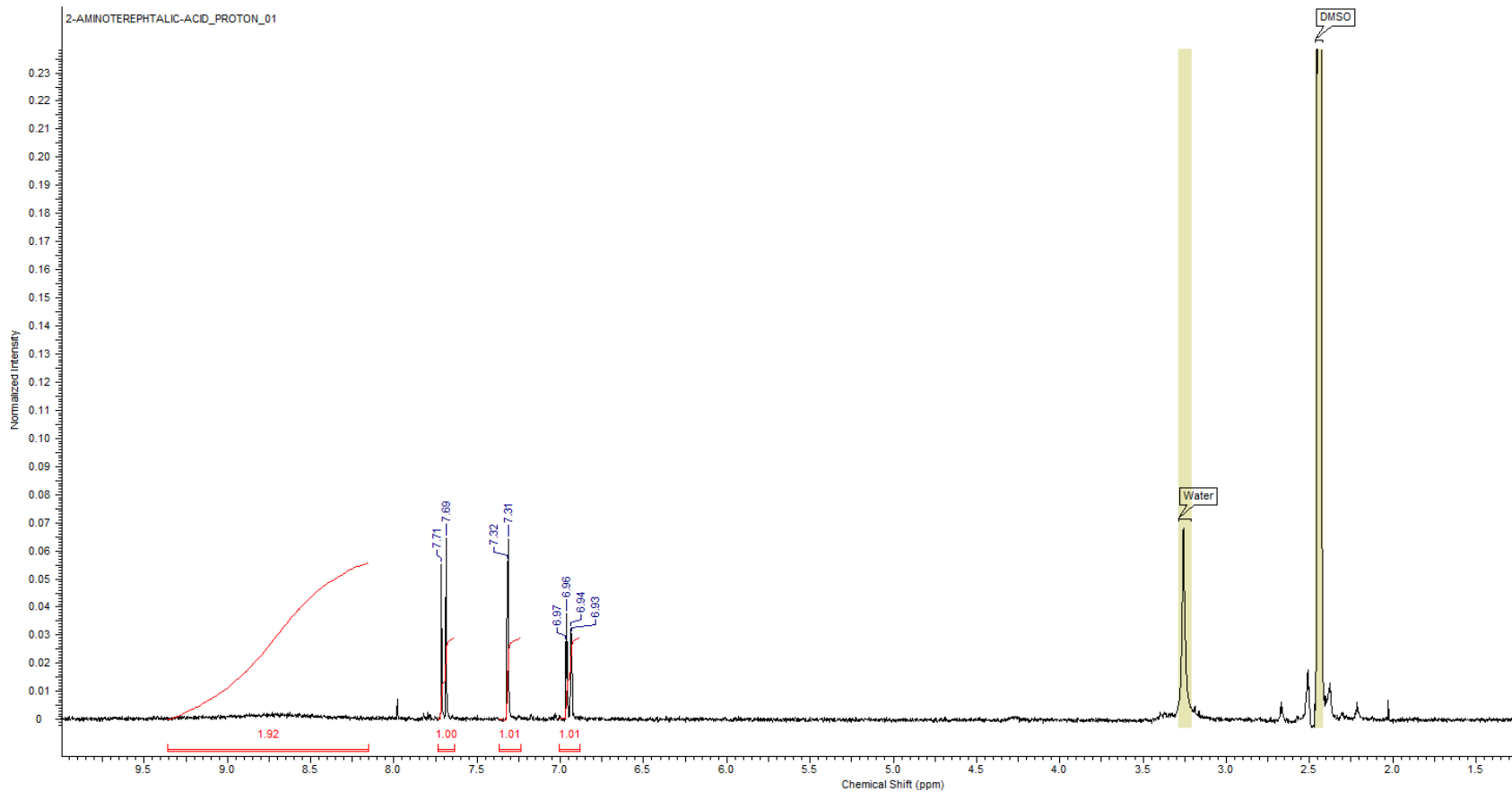
Compound **3c**
 ^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD

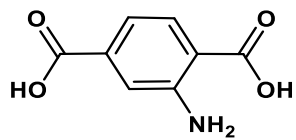




Compound **3d**

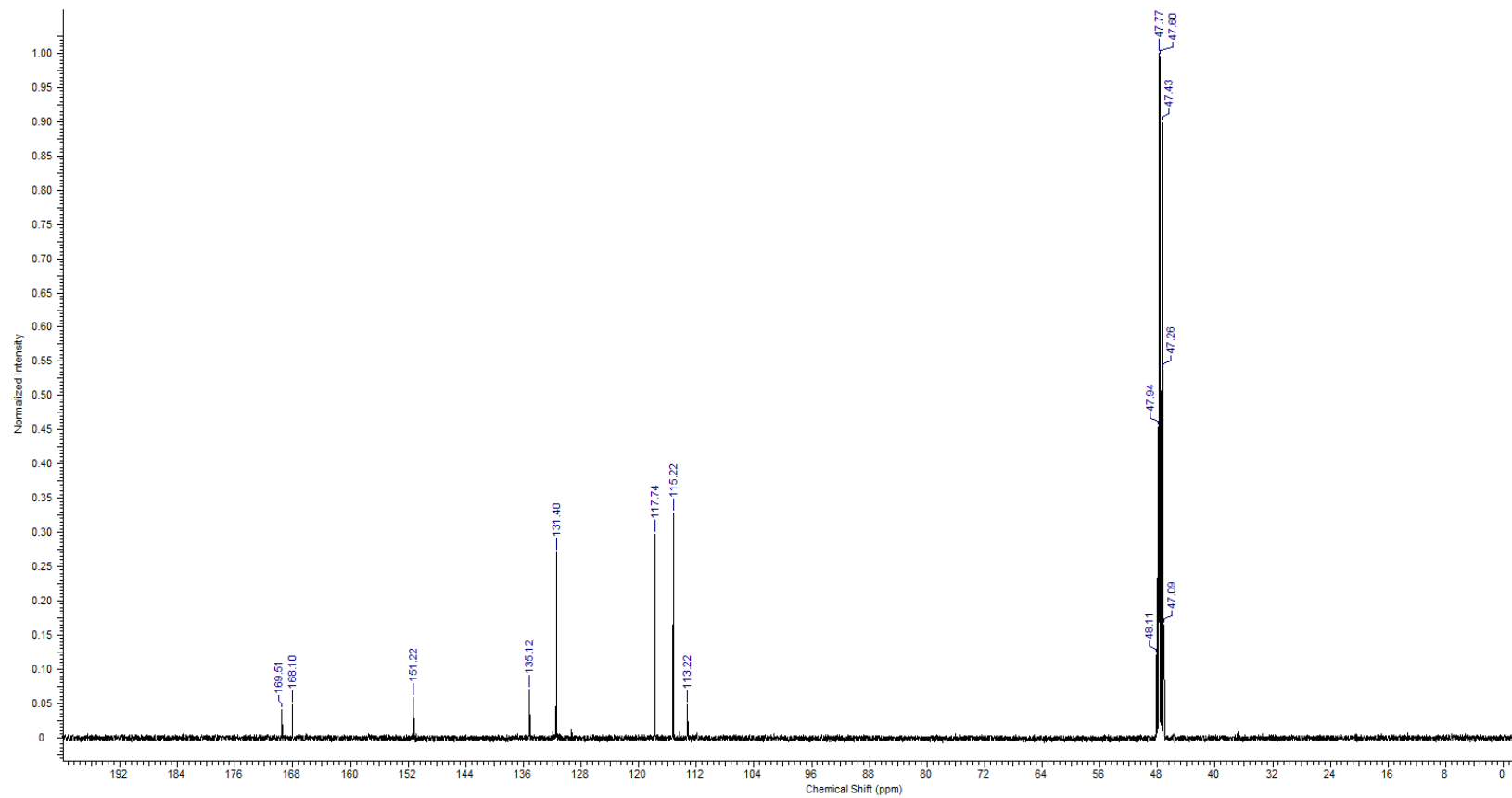
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, DMSO- d_6

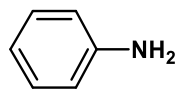




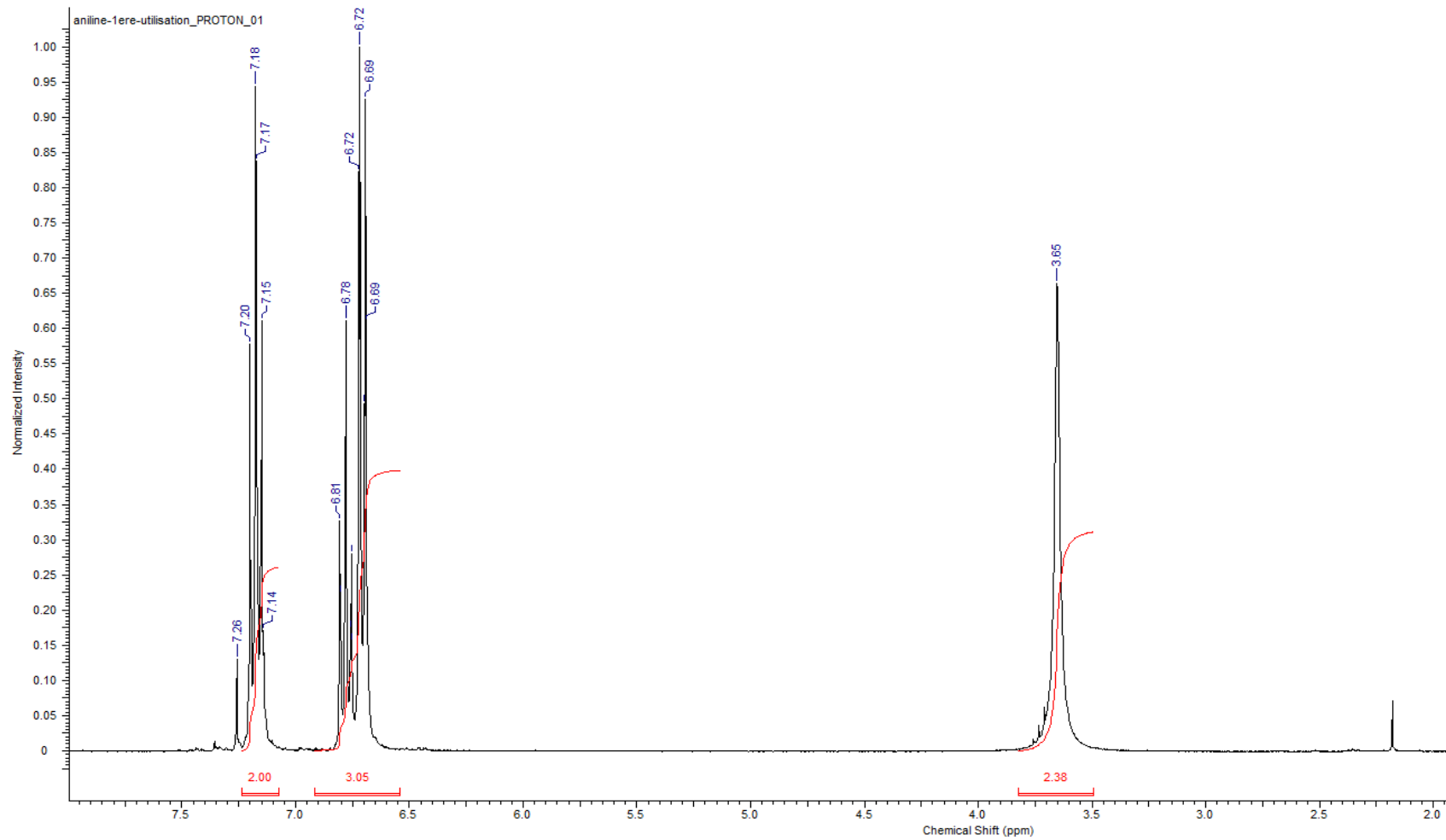
Compound 3d

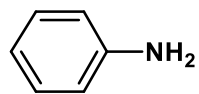
^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD



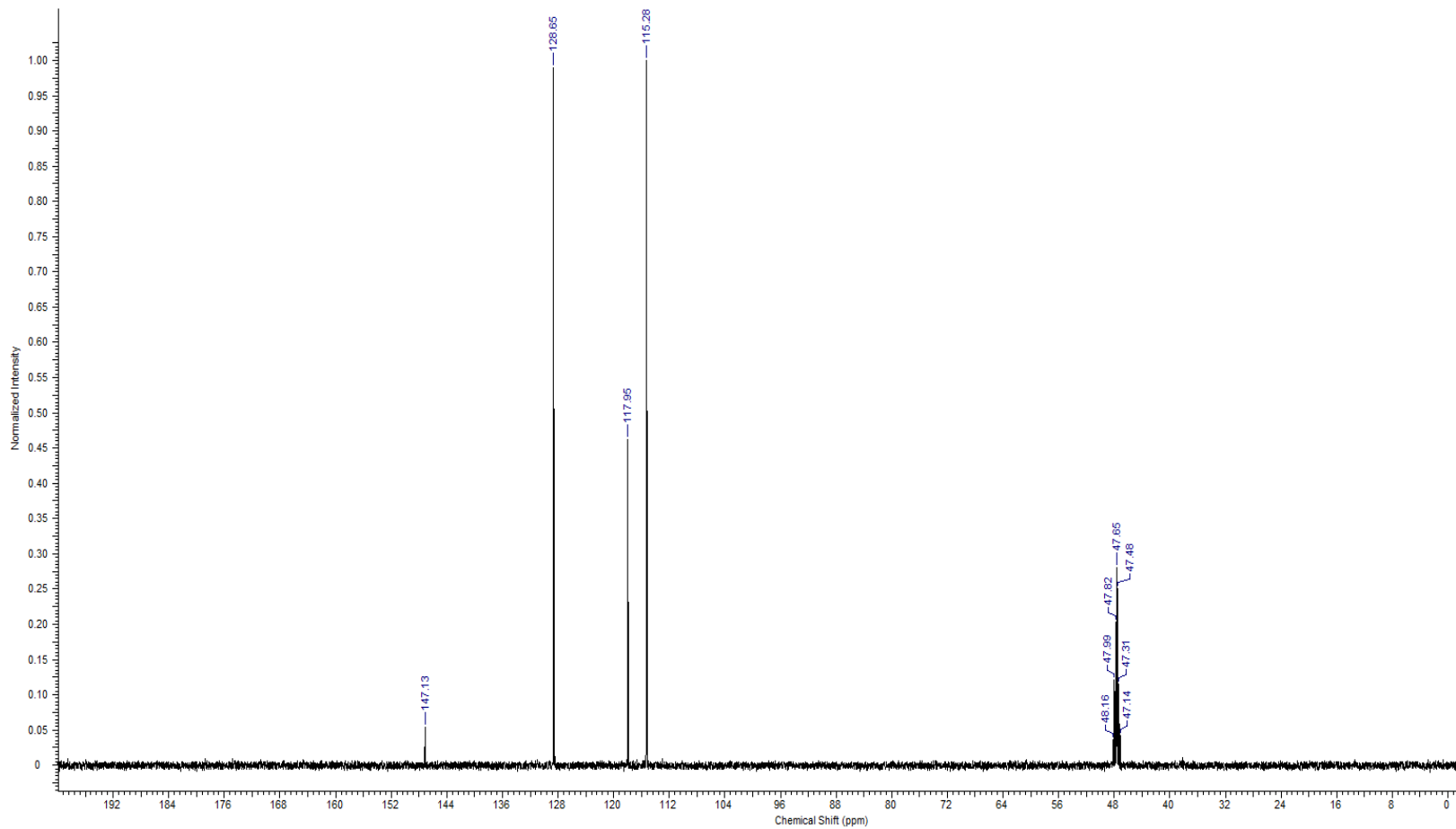


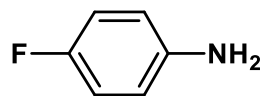
Compound **3e**
 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3



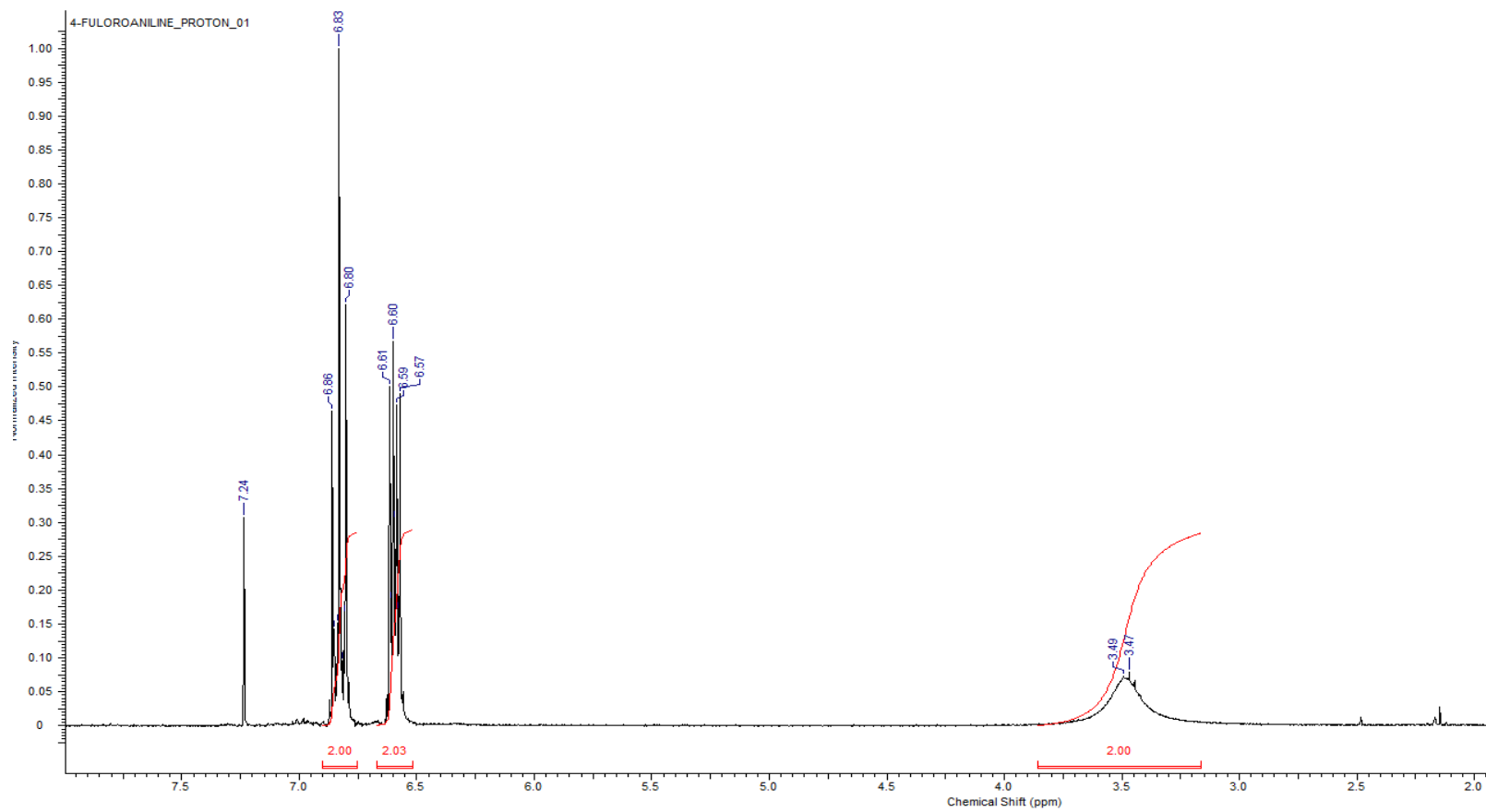


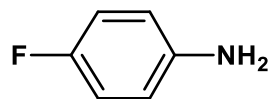
Compound **3e**
 ^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3





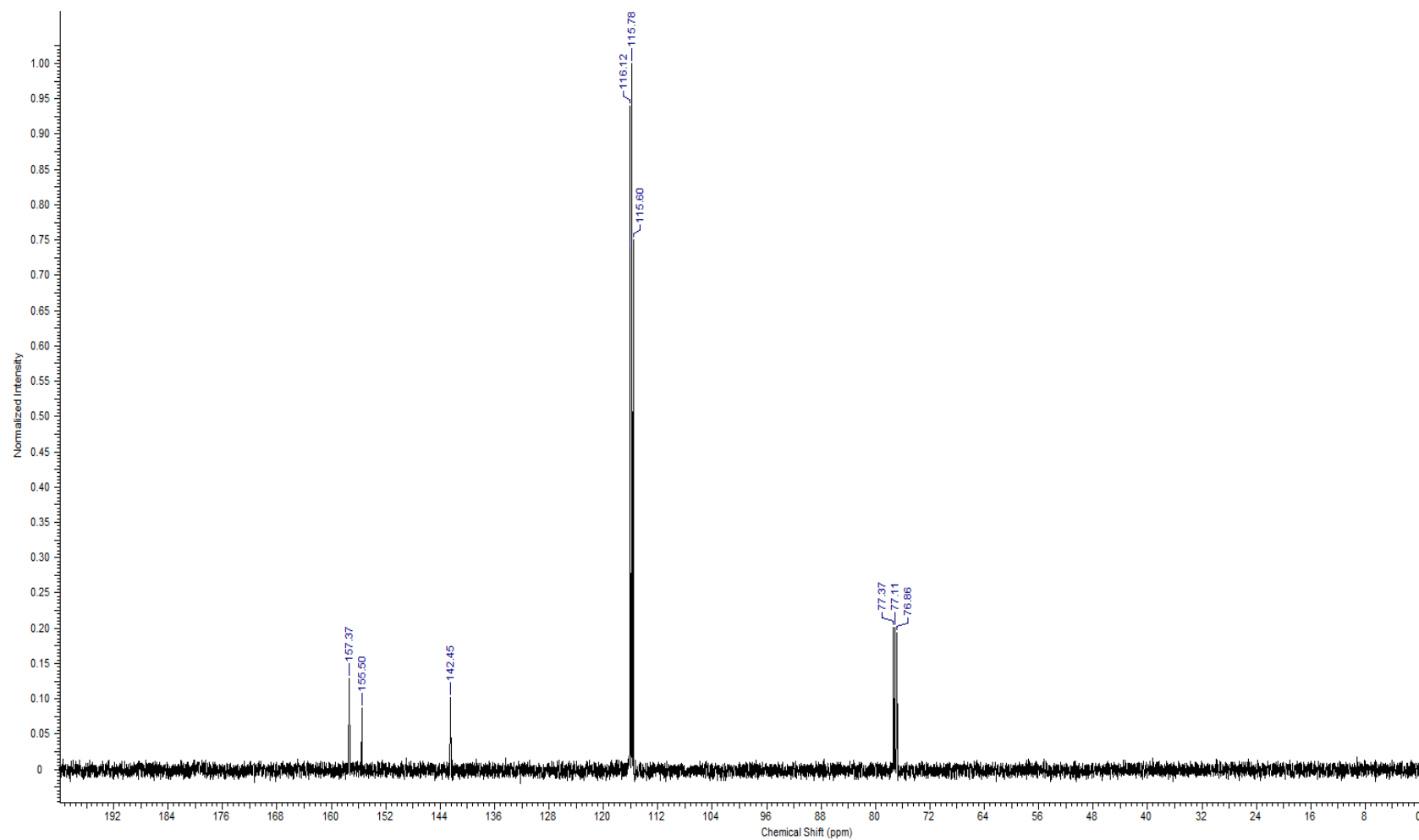
Compound **3f**
 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3

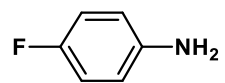




Compound **3f**

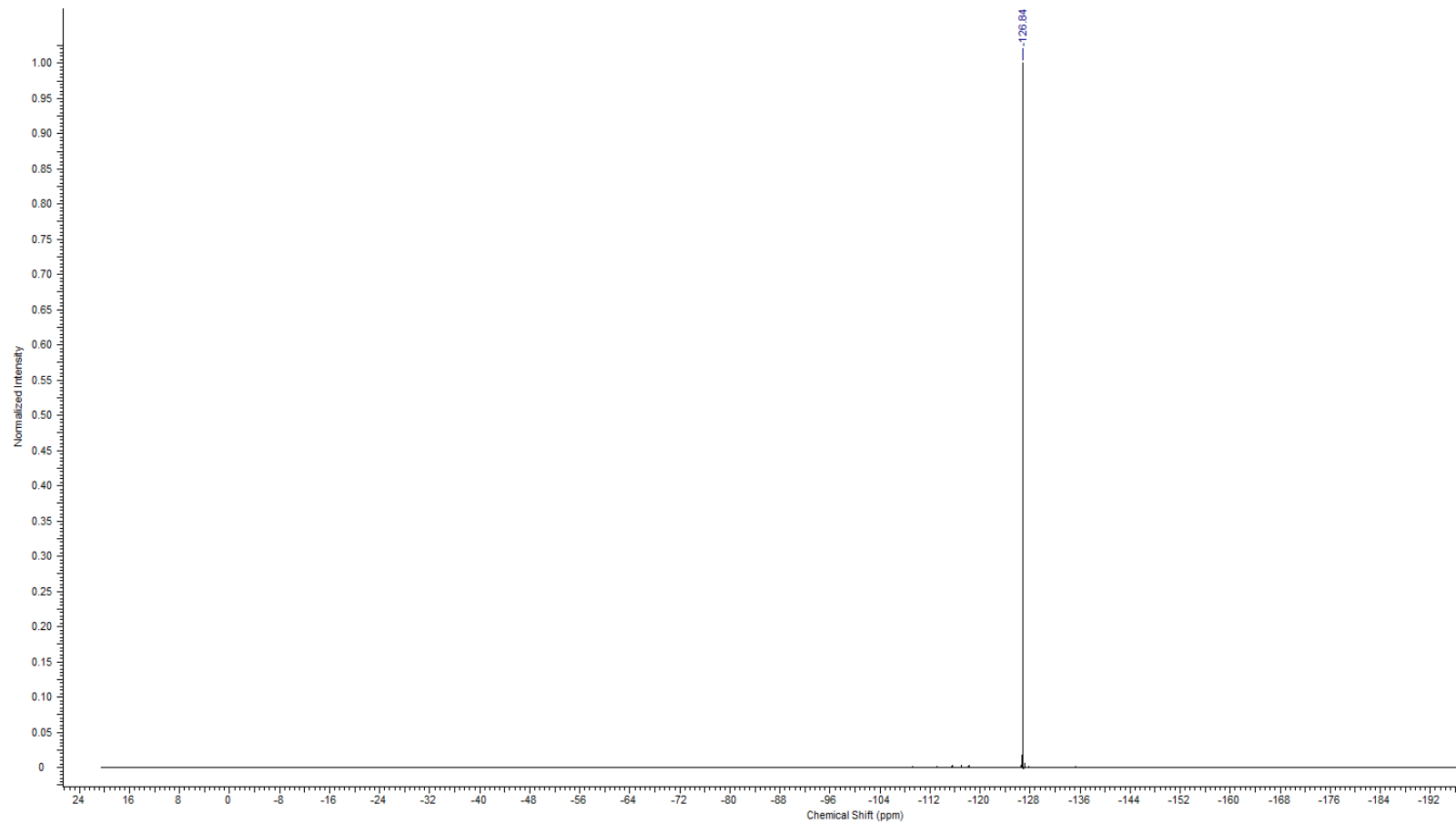
^{13}C -NMR, 125 MHz, CDCl_3

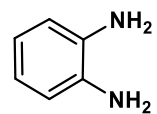




Compound **3f**

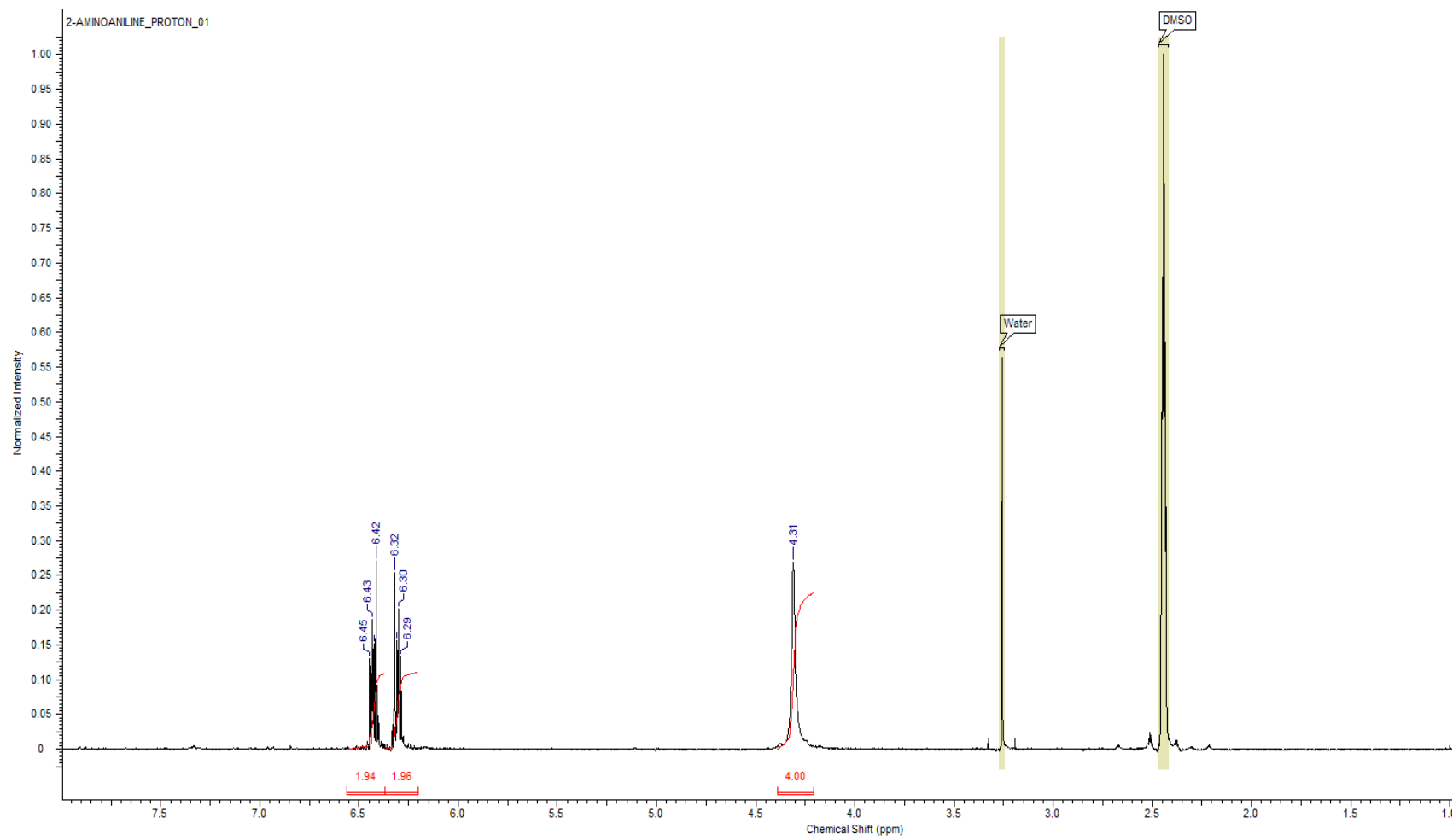
^{19}F -NMR, 470.5 MHz, CDCl_3

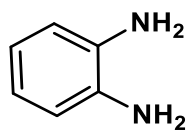




Compound **3g**

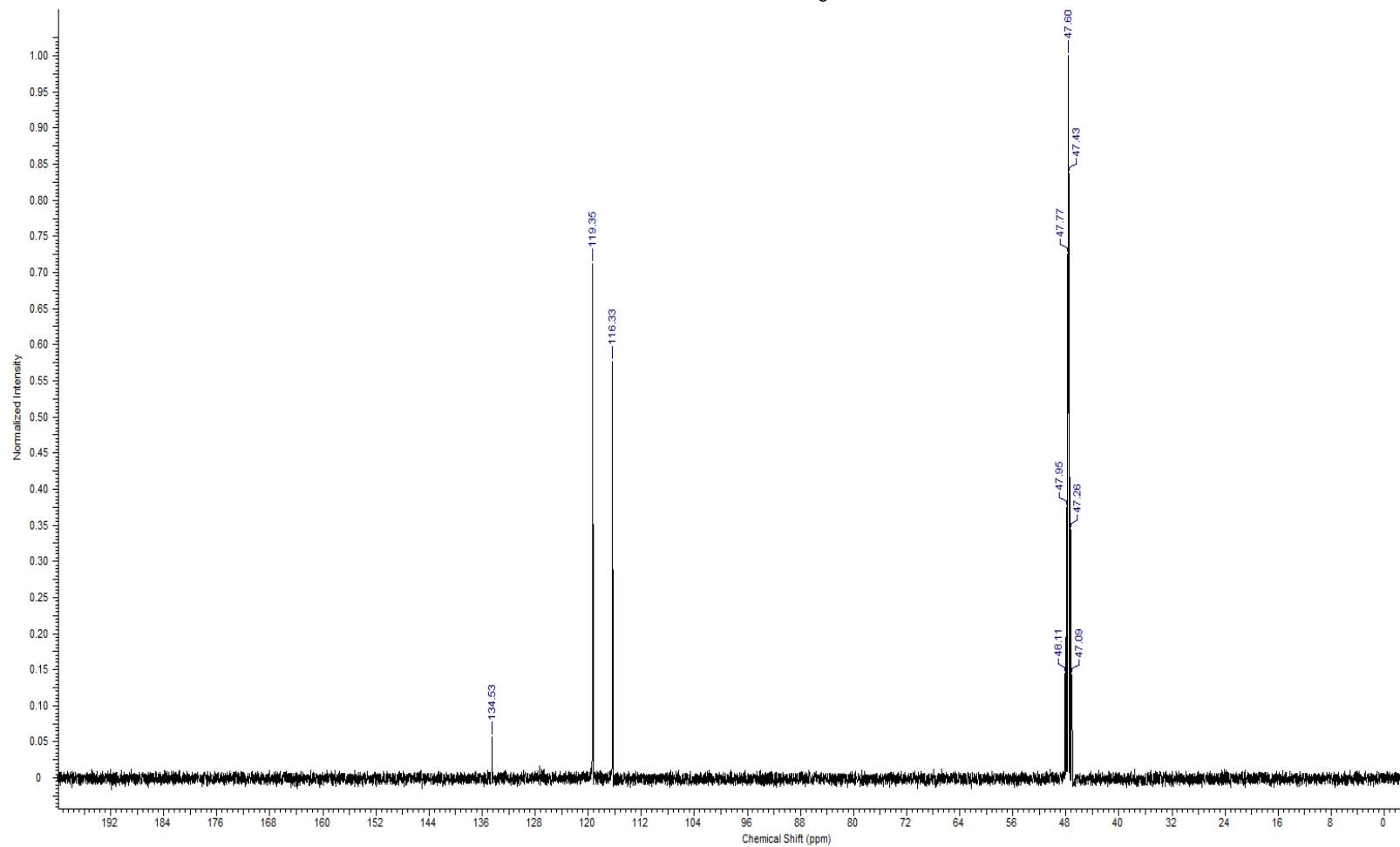
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, DMSO-d₆

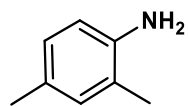




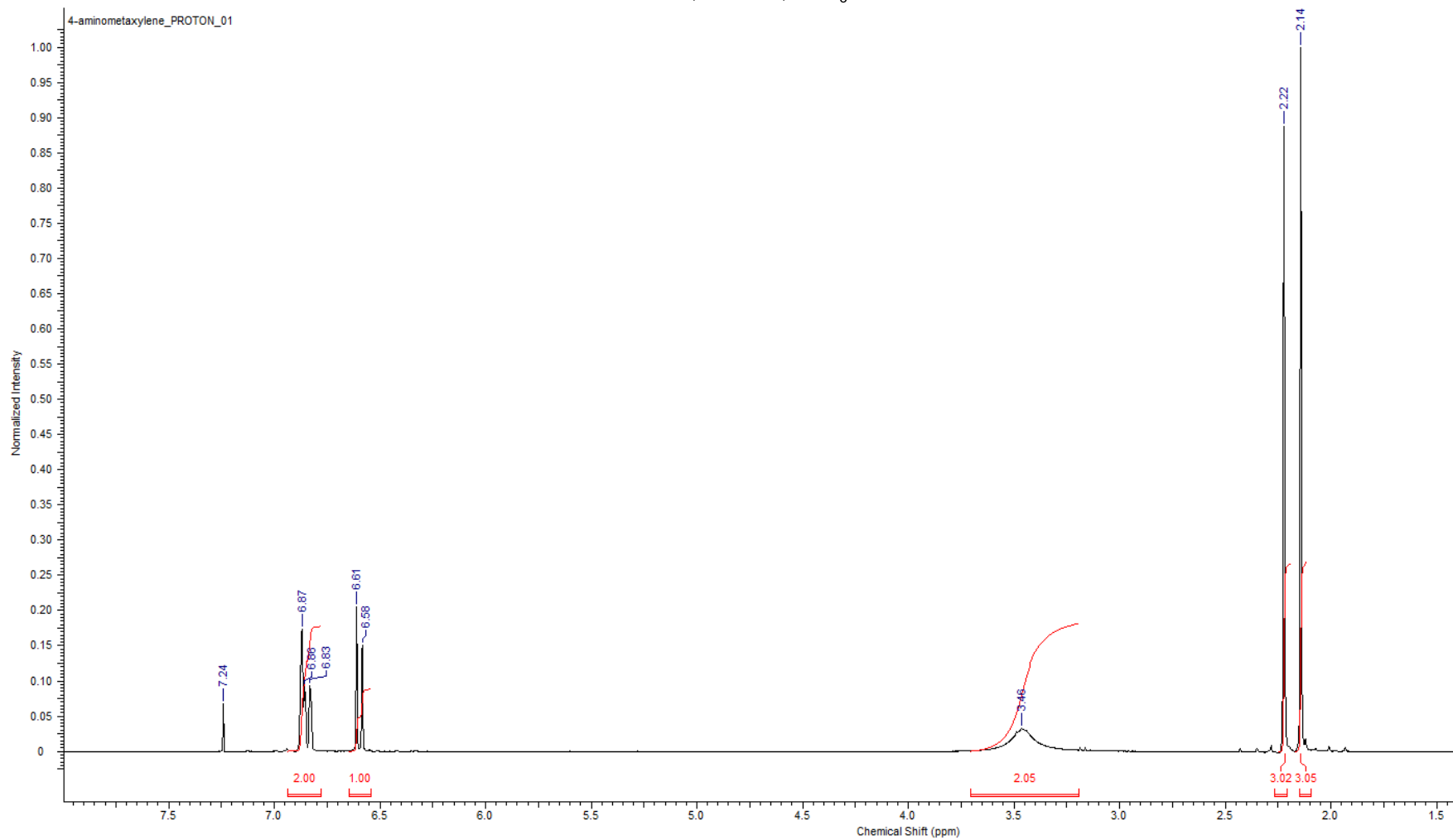
Compound **3g**

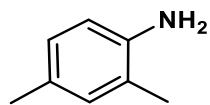
^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD





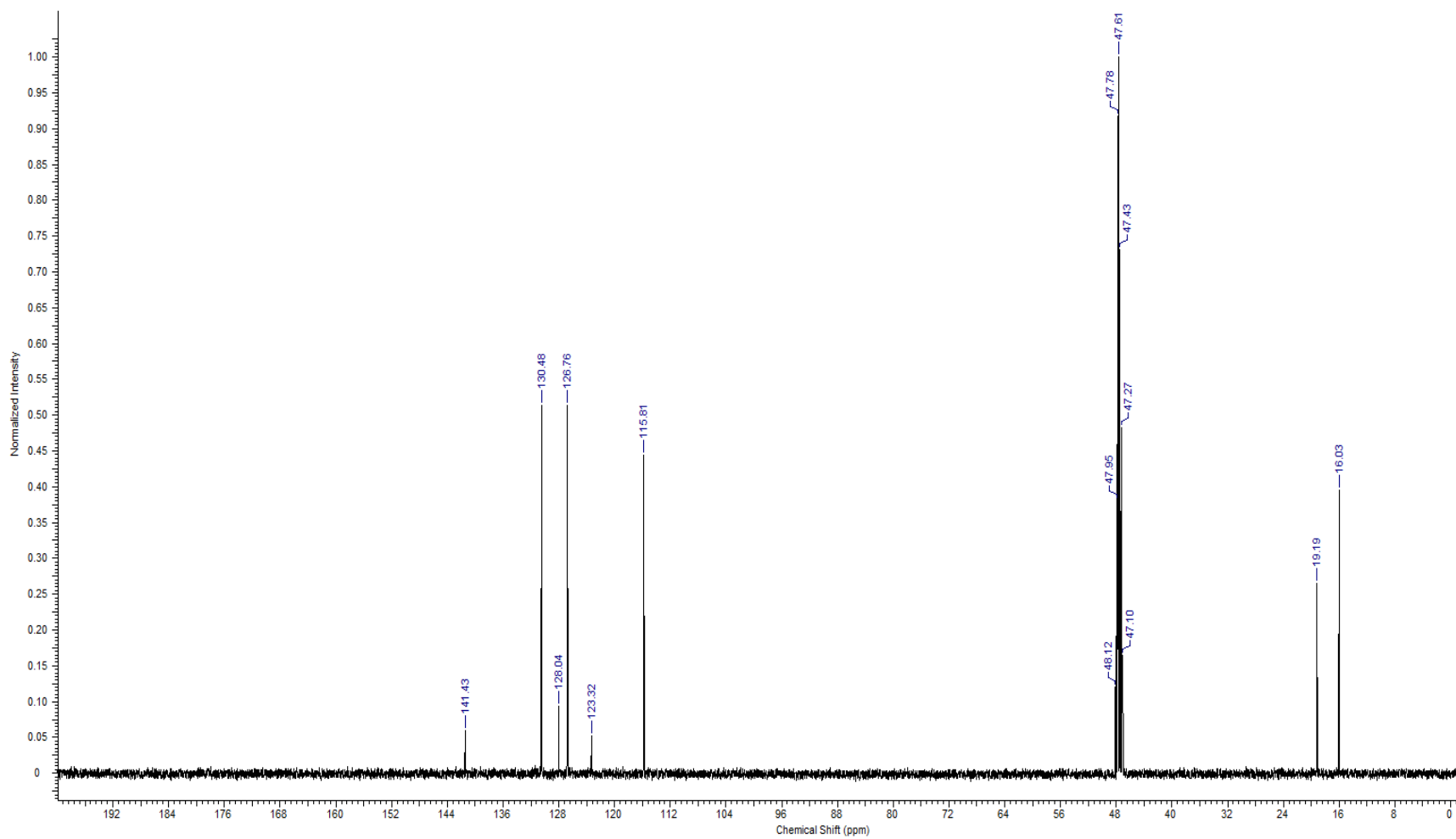
Compound **3h**
¹H-NMR, 300 MHz, CDCl₃

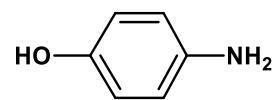




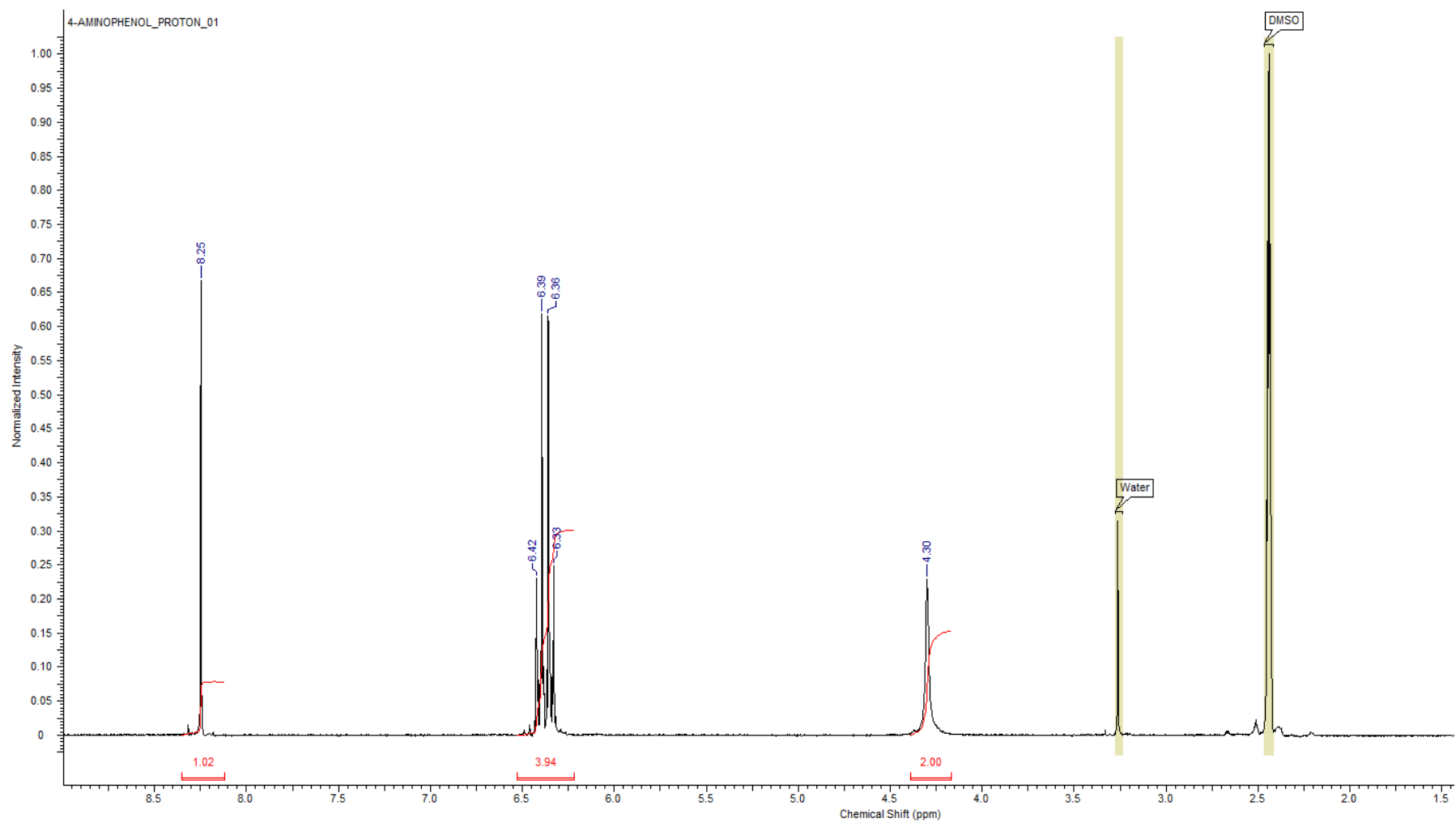
Compound **3h**

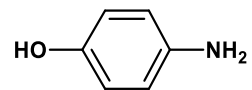
^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD





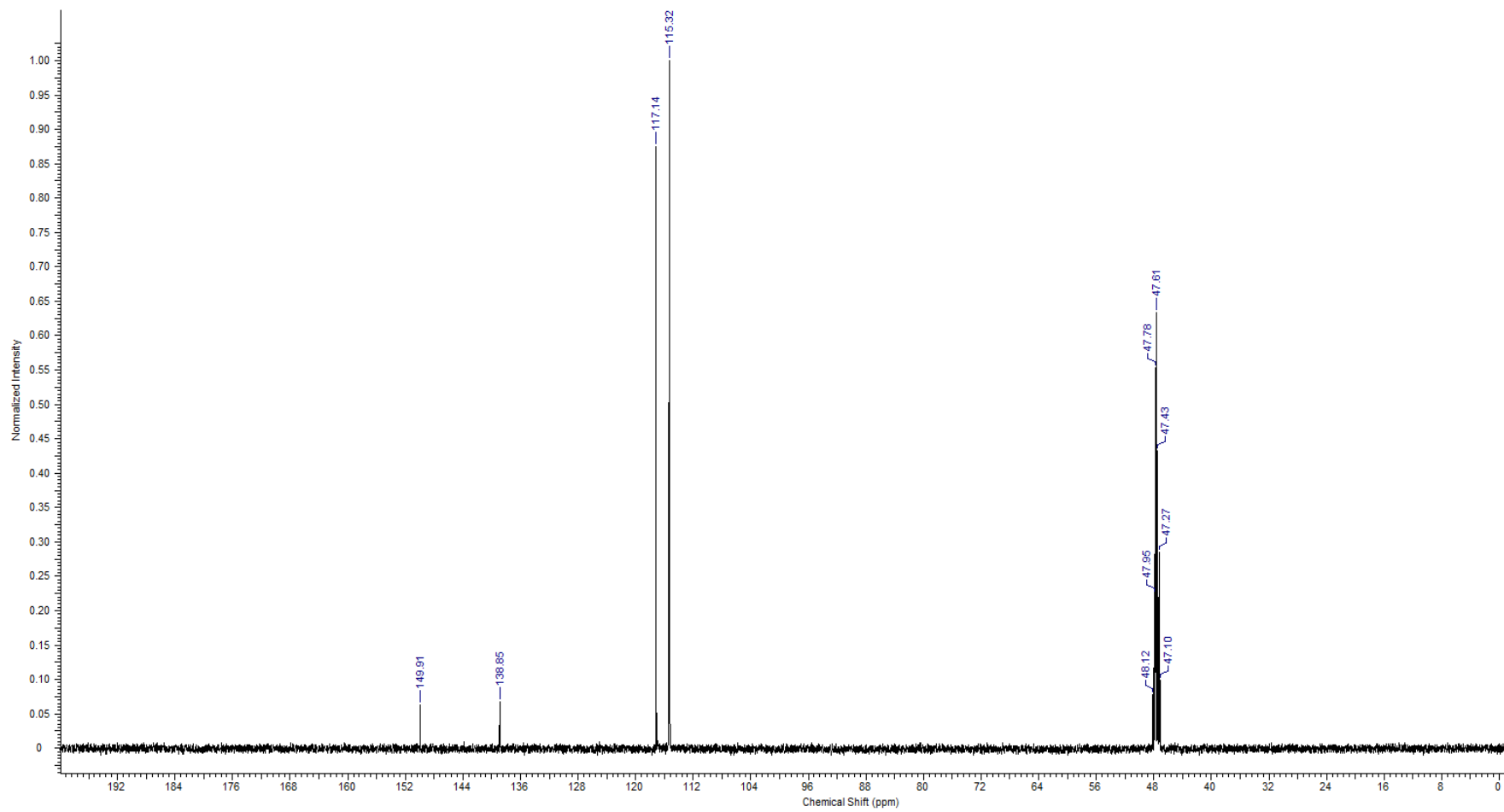
Compound 3i
 ^{13}C -NMR, 125 MHz, DMSO-d6

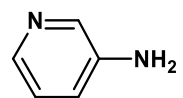




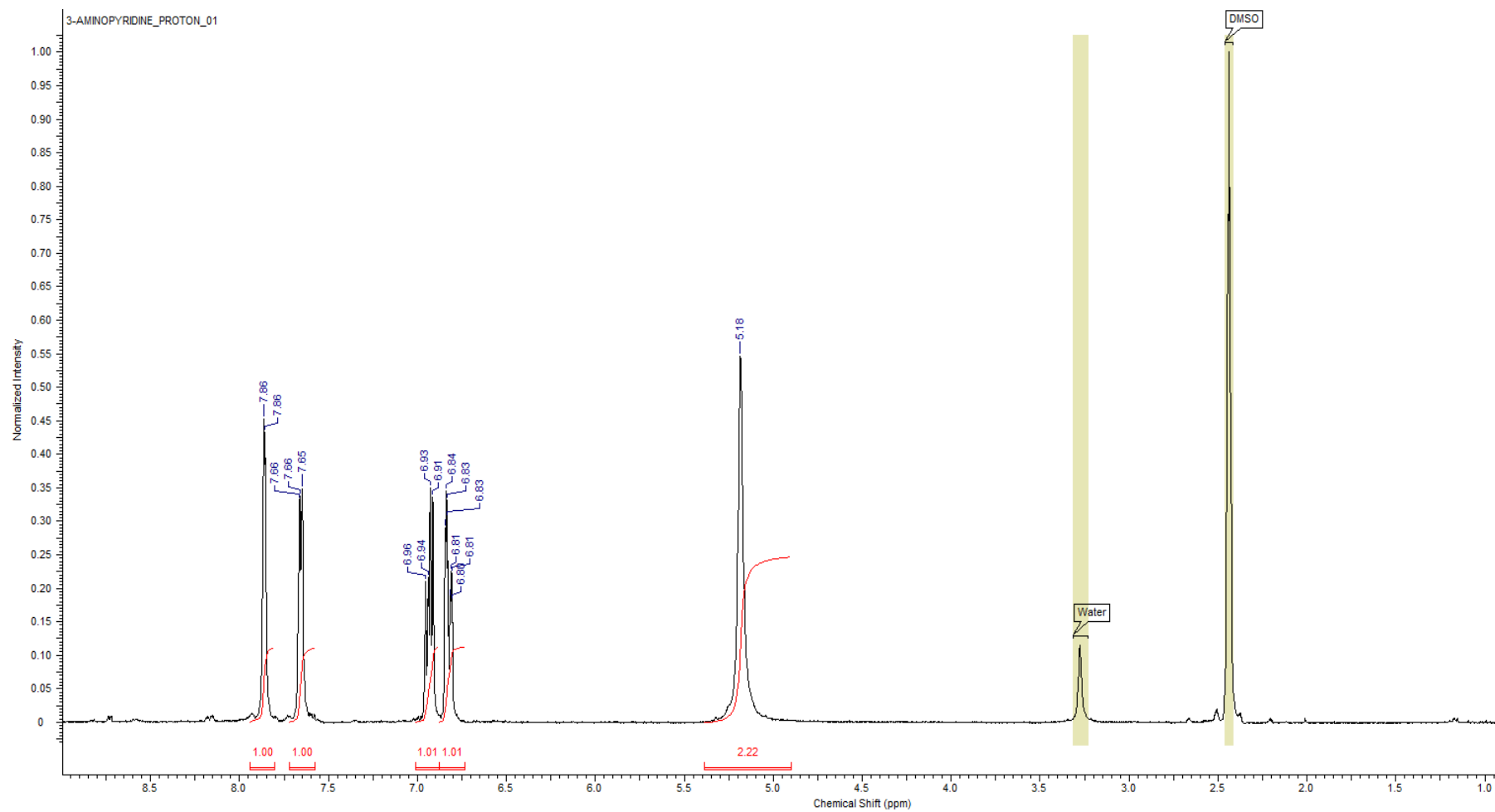
Compound 3i

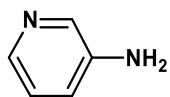
^{13}C -NMR, 125 MHz, DMSO-d₆





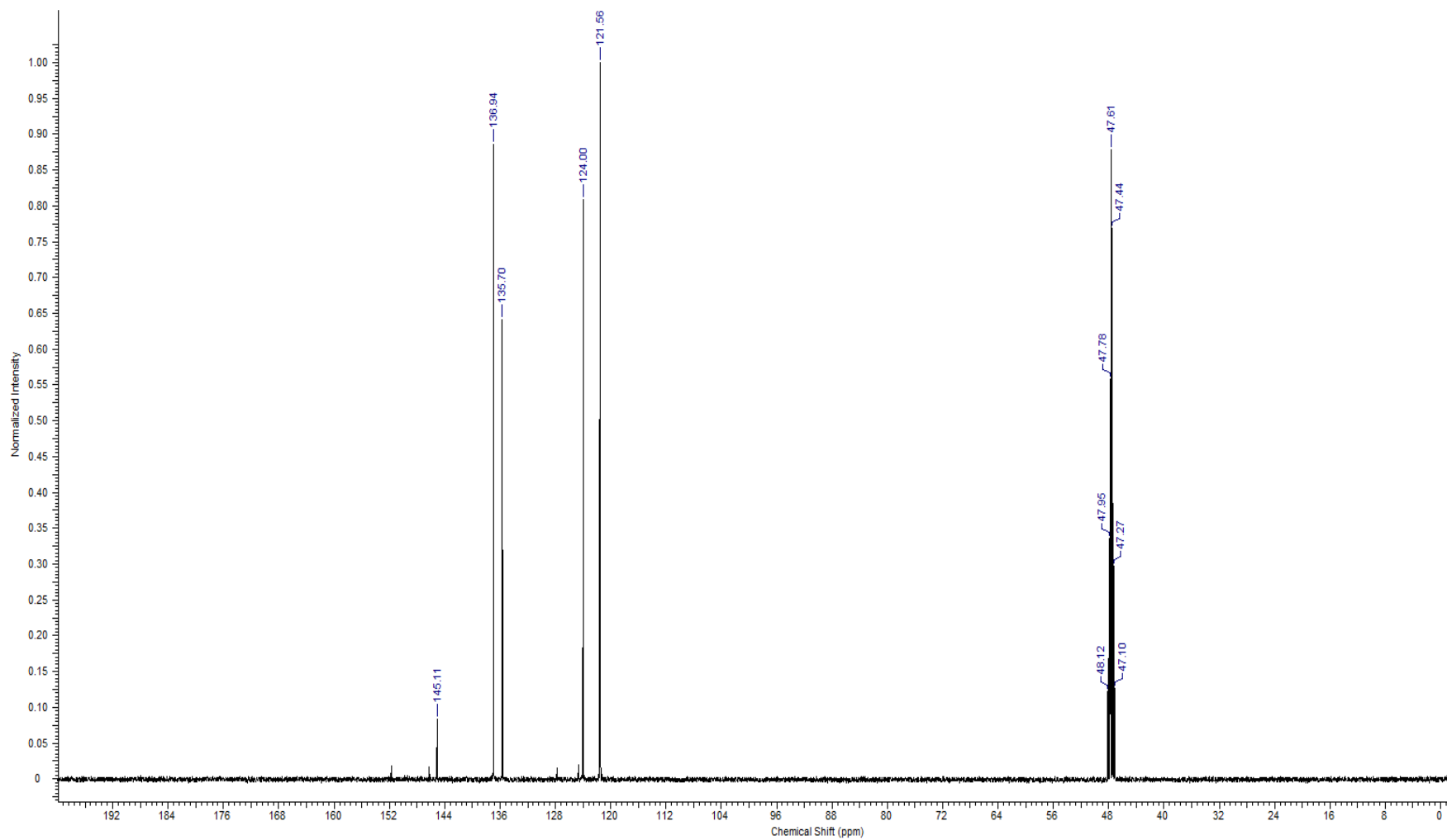
Compound **3j**
 $^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CD_3OD





Compound **3j**

^{13}C -NMR, 125 MHz, CD_3OD

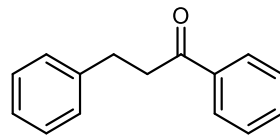


Hydrogenation of chalcone in EtOH

Chalcone (2 mmol) in EtOH (10 mL) was vigorously stirred in the presence of catalyst **MI5** (5 méquiv.) under H₂ at atmospheric pressure at rt for 1.5 or 2 h. Catalyst **MI5** was recovered by application of an external neodymium magnet, washed twice with EtOH (5 mL), filtered and dried under vacuum before reuse. The reaction mixture was evaporated, and the aromatic primary amines were dried under vacuum. If necessary, the aromatic amines can be purified by flash-chromatography on silica gel with AcOEt / cyclohexane mixtures.

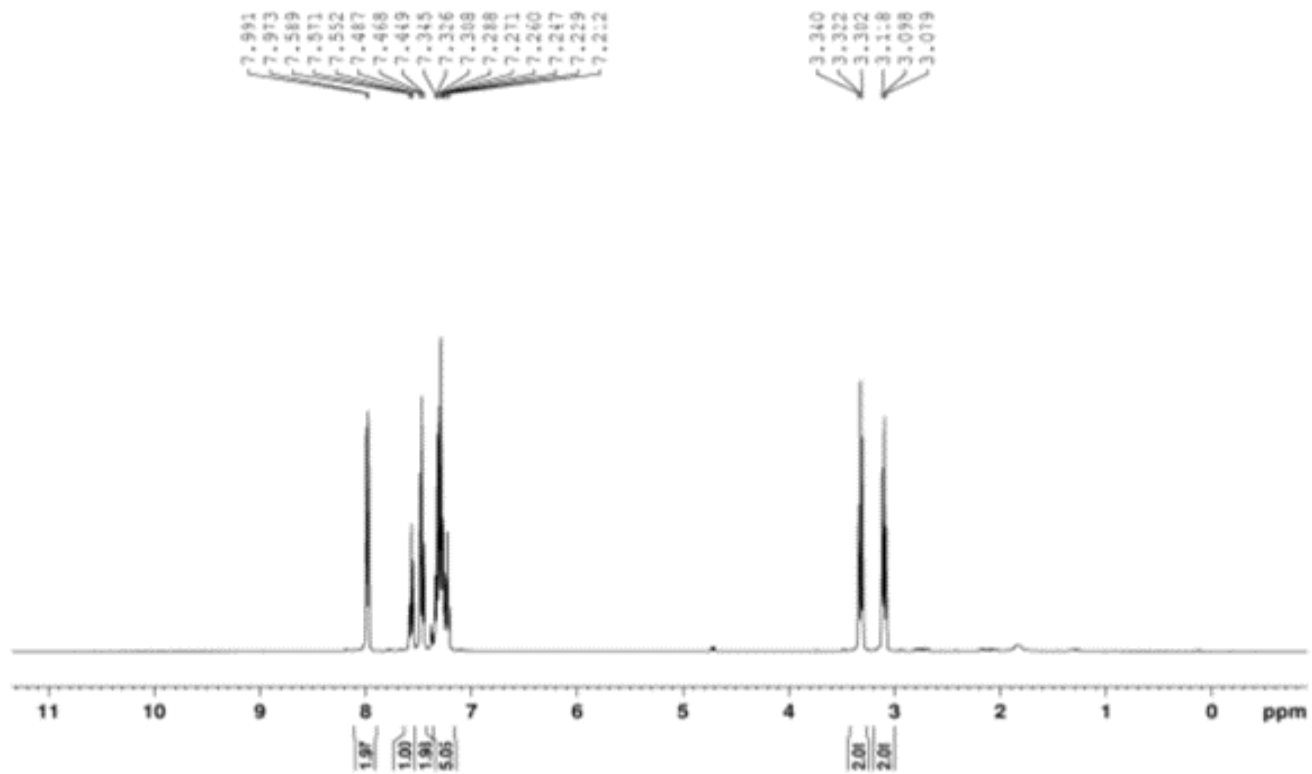
¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectra of dihydrochalcone (4a)

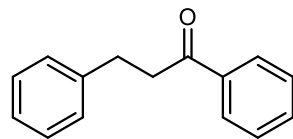
Dihydrochalcone (4a): ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 3.09 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 3.32 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 7.21-7.34 (m, 5H), 7.44-7.49 (m, 2H), 7.55-7.59 (m, 1H), 7.97 (d, ³J(H,H) = 9.0 Hz, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ (ppm) : 30.1, 40.4, 126.1, 128.0, 128.4, 128.5, 128.6, 133.0, 136.9, 141.3, 199.2.



Compound **4a**

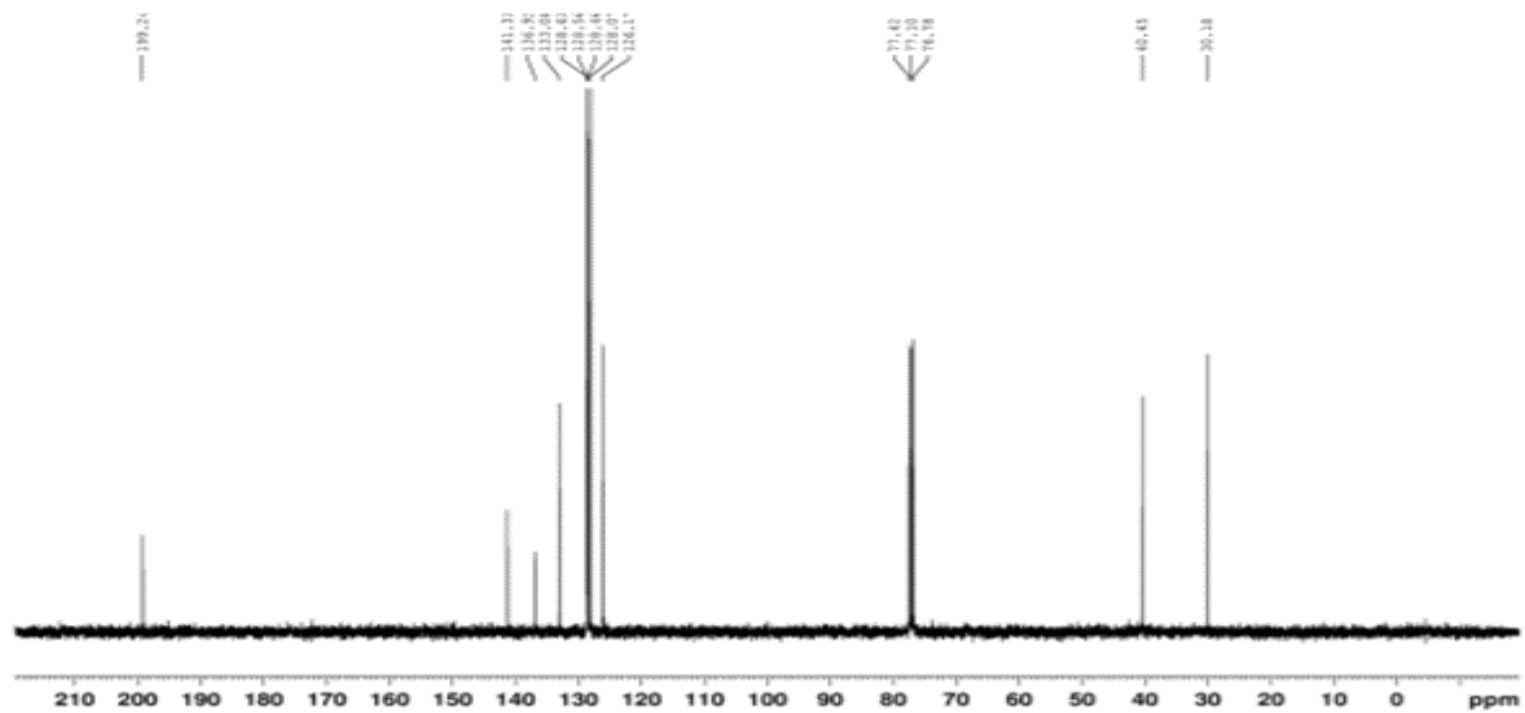
$^1\text{H-NMR}$, 300 MHz, CDCl_3





Compound **4a**

^{13}C -NMR, 75 MHz, CDCl_3



Références

- 1 Kt. S. G.- Prix-Or.fr, Palladium | Cours du palladium en direct | Prix du palladium | Cours spot du palladium | Palladium au comptant, <https://www.prix-or.fr/cours-du-palladium/>, (accessed January 13, 2021).
- 2 The Nobel Prize in Chemistry 1912, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/summary/>, (accessed October 13, 2020).
- 3 The Nobel Prize in Chemistry 1950, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1950/summary/>, (accessed October 13, 2020).
- 4 The Nobel Prize in Chemistry 1979, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1979/summary/>, (accessed September 28, 2020).
- 5 The Nobel Prize in Chemistry 2005, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/press-release/>, (accessed September 28, 2020).
- 6 The Nobel Prize in Chemistry 2010, <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2010/summary/>, (accessed September 28, 2020).
- 7 J.-P. Corbet and G. Mignani, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 2651–2710.
- 8 E. Negishi, G. Wang, H. Rao and Z. Xu, *J. Org. Chem.*, 2010, **75**, 3151–3182.
- 9 N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.*, 1979, **20**, 3437–3440.
- 10 N. Miyaura, T. Yanagi and A. Suzuki, *Synth. Commun.*, 1981, **11**, 513–519.
- 11 B. P. Carrow and J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 2116–2119.
- 12 C. Amatore, A. Jutand and G. Le Duc, *Chem. – Eur. J.*, 2011, **17**, 2492–2503.
- 13 G. L. Allsop, A. J. Cole, M. E. Giles, E. Merifield, A. J. Noble, M. A. Pritchett, L. A. Purdie and J. T. Singleton, *Org. Process Res. Dev.*, 2009, **13**, 751–759.
- 14 G. W. Stewart, K. M. J. Brands, S. E. Brewer, C. J. Cowden, A. J. Davies, J. S. Edwards, A. W. Gibson, S. E. Hamilton, J. D. Katz, S. P. Keen, P. R. Mullens, J. P. Scott, D. J. Wallace and C. S. Wise, *Org. Process Res. Dev.*, 2010, **14**, 849–858.
- 15 R. R. Milburn, O. R. Thiel, M. Achmatowicz, X. Wang, J. Zigterman, C. Bernard, J. T. Colyer, E. DiVirgilio, R. Crockett, T. L. Correll, K. Nagapudi, K. Ranganathan, S. J. Hedley, A. Allgeier and R. D. Larsen, *Org. Process Res. Dev.*, 2011, **15**, 31–43.
- 16 A. Kamatani and L. E. Overman, *J. Org. Chem.*, 1999, **64**, 8743–8744.
- 17 A. Zapf, A. Ehrentraut and M. Beller, *Angew. Chem.*, 2000, **39**, 4153–4155.
- 18 H. A. Chiong and O. Daugulis, *Org. Lett.*, 2007, **9**, 1449–1451.
- 19 R. Martin and S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.*, 2008, **41**, 1461–1473.
- 20 T. Tu, J. Malineni, X. Bao and K. H. Dötz, *Adv. Synth. Catal.*, 2009, **351**, 1029–1034.
- 21 Y. Tang, Y. Zeng, Q. Hu, F. Huang, L. Jin, W. Mo, N. Sun, B. Hu, Z. Shen, X. Hu and W.-H. Sun, *Adv. Synth. Catal.*, 2016, **358**, 2642–2651.
- 22 N. S. C. Ramesh Kumar, I. Victor Paul Raj and A. Sudalai, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2007, **269**, 218–224.

- 23 Q. Yang, L. Wang, L. Lei, X.-L. Zheng, H. Fu, M. Yuan, H. Chen and R.-X. Li, *Catal. Commun.*, 2012, **29**, 194–197.
- 24 Y. Hatanaka and T. Hiyama, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 918–920.
- 25 T. Kyoko, M. Tatsuya, O. Yoshio and H. Tamejiro, *Tetrahedron Lett.*, 1993, **34**, 8263–8266.
- 26 R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5518–5526.
- 27 R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 6707–6714.
- 28 R. F. Heck and J. P. Nolley, *J. Org. Chem.*, 1972, **37**, 2320–2322.
- 29 T. Mizoroki, K. Mori and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1971, **44**, 581–581.
- 30 K. Mori, T. Mizoroki and A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1973, **46**, 1505–1508.
- 31 A. F. Schmidt and A. A. Kurokhtina, *Kinet. Catal.*, 2012, **53**, 714–730.
- 32 R. R. Bader, P. Baumeister and H.-U. Blaser, *Chim. Int. J. Chem.*, 1996, **50**, 99–105.
- 33 S. J. Danishefsky, J. J. Masters, W. B. Young, J. T. Link, L. B. Snyder, T. V. Magee, D. K. Jung, R. C. A. Isaacs, W. G. Bornmann, C. A. Alaimo, C. A. Coburn and M. J. Di Grandi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 2843–2859.
- 34 J. J. Masters, J. T. Link, L. B. Snyder, W. B. Young and S. J. Danishefsky, *Angew. Chem.*, 1995, **34**, 1723–1726.
- 35 G. Bret, S. J. Harling, K. Herbal, N. Langlade, M. Loft, A. Negus, M. Sanganee, S. Shanahan, J. B. Strachan, P. G. Turner and M. P. Whiting, *Org. Process Res. Dev.*, 2011, **15**, 112–122.
- 36 Q. Yao, E. P. Kinney and C. Zheng, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2997–2999.
- 37 D. Milstein and J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, **3**.
- 38 K. C. Y. Lau and P. Chiu, *Tetrahedron Lett.*, 2007, **48**, 1813–1816.
- 39 K. C. Nicolaou, T. K. Chakraborty, A. D. Piscopio, N. Minowa and P. Bertinato, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 4419–4420.
- 40 S. F. Martin, J. M. Humphrey, A. Ali and M. C. Hillier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 866–867.
- 41 K. Sonogashira, Y. Tohda and N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.*, 1975, **16**, 4467–4470.
- 42 S. J. Shirbin, B. A. Boughton, S. C. Zammit, S. D. Zanatta, S. M. Marcuccio, C. A. Hutton and S. J. Williams, *Tetrahedron Lett.*, 2010, **51**, 2971–2974.
- 43 Z. I. Dehimat, S. Yaşar, D. Tebbani and İ. Özdemir, *Inorganica Chim. Acta*, 2018, **469**, 325–334.
- 44 S. Handa, J. D. Smith, Y. Zhang, B. S. Takale, F. Gallou and B. H. Lipshutz, *Org. Lett.*, 2018, **20**, 542–545.
- 45 J. Wan, Y. Xia, Y. Liu, M. Wang, P. Rocchi, J. Yao, F. Qu, J. Neyts, J. L. Iovanna and L. Peng, *J. Med. Chem.*, 2009, **52**, 1144–1155.
- 46 I. N. Houpis, D. Shields, U. Nettekoven, A. Schnyder, E. Bappert, K. Weerts, M. Canters and W. Vermuelen, *Org. Process Res. Dev.*, 2009, **13**, 598–606.
- 47 R. Tao, X. Ma, X. Wei, Y. Jin, L. Qiu and W. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 17360–17391.
- 48 M. Díaz-Sánchez, D. Díaz-García, S. Prashar and S. Gómez-Ruiz, *Environ. Chem. Lett.*, 2019, **17**, 1585–1602.
- 49 M. O. Sydnes, *Catalysts*, 2017, **7**, 35.
- 50 J. D. Aiken and R. G. Finke, *J. Mol. Catal. Chem.*, 1999, **145**, 1–44.
- 51 R. J. White, R. Luque, V. L. Budarin, J. H. Clark and D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38**, 481–494.
- 52 E. Shahbazali, V. Hessel, T. Noël and Q. Wang, *Nanotechnol. Rev.*, 2014, **3**, 65–86.

- 53 R. J. Hofmann, M. Vlatković and F. Wiesbrock, *Polymers*, 2017, **9**, 534.
- 54 W. Zang, G. Li, L. Wang and X. Zhang, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 2532–2553.
- 55 A. Biffis, P. Centomo, A. Del Zotto and M. Zecca, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 2249–2295.
- 56 Y. Li, Y. Hu and X.-F. Wu, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 172–194.
- 57 J. Guo, C. Lin, C. Jiang and P. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **475**, 237–255.
- 58 M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3169–3183.
- 59 S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*, Springer Netherlands, 2004.
- 60 M. Meledina, S. Turner, M. Filippousi, K. Leus, I. Lobato, R. K. Ramachandran, J. Dendooven, C. Detavernier, P. V. D. Voort and G. V. Tendeloo, *Part. Part. Syst. Charact.*, 2016, **33**, 382–387.
- 61 H. Yang and P. Jiang, *Langmuir*, 2010, **26**, 12598–12604.
- 62 B. Naik and N. N. Ghosh, *Recent Pat. Nanotechnol.*, 2009, **3**, 213–224.
- 63 Y. Ren, Z. Ma and P. G. Bruce, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4909–4927.
- 64 S. Yang and X. Luo, *Nanoscale*, 2014, **6**, 4438–4457.
- 65 I. I. Ivanova and E. E. Knyazeva, *Chem Soc Rev*, 2013, **42**, 3671–3688.
- 66 Y. Zhai, Y. Dou, X. Liu, S. S. Park, C.-S. Ha and D. Zhao, *Carbon*, 2011, **49**, 545–555.
- 67 A. P. Côté, H. M. El-Kaderi, H. Furukawa, J. R. Hunt and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 12914–12915.
- 68 L. Li, S. Xiang, S. Cao, J. Zhang, G. Ouyang, L. Chen and C.-Y. Su, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1774.
- 69 B. Singh, J. Na, M. Konarova, T. Wakihara, Y. Yamauchi, C. Salomon and M. B. Gawande, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2020, **93**, 1459–1496.
- 70 L. Tang and J. Cheng, *Nano Today*, 2013, **8**, 290–312.
- 71 C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, 1992, **359**, 710–712.
- 72 J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10834–10843.
- 73 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, *Science*, 1998, **279**, 548–552.
- 74 R. Ryoo, J. M. Kim, C. H. Ko and C. H. Shin, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 17718–17721.
- 75 J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia and Y. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 821–829.
- 76 S. A. Bagshaw, E. Prouzet and T. J. Pinnavaia, *Science*, 1995, **269**, 1242–1244.
- 77 E. Serra, Á. Mayoral, Y. Sakamoto, R. M. Blanco and I. Díaz, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2008, **114**, 201–213.
- 78 M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, A. Panahi, B. Tahmasbi and N. Noori, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2018, **15**, 181–189.
- 79 M. Cai, J. Peng, W. Hao and G. Ding, *Green Chem.*, 2011, **13**, 190–196.
- 80 W. Hao, Z. Xu, Z. Zhou and M. Cai, *J. Org. Chem.*, 2020, **85**, 8522–8532.
- 81 J. Li, X. Bai and H. Lv, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2019, **275**, 69–75.
- 82 H. Qiu, S. M. Sarkar, D.-H. Lee and M.-J. Jin, *Green Chem.*, 2008, **10**, 37–40.
- 83 P. Paramita Das, V. C. Prabhakaran, S. Nanda, D. Sen and B. Chowdhury, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 3823–3832.

- 84 M. Nikoorazm, M. Khanmoradi and Z. Abdi, *J. Iran. Chem. Soc.*, 2020, **17**, 2577–2585.
- 85 K. Yu, W. Sommer, J. M. Richardson, M. Weck and C. W. Jones, *Adv. Synth. Catal.*, 2005, **347**, 161–171.
- 86 C. González-Arellano, A. Corma, M. Iglesias and F. Sánchez, *Adv. Synth. Catal.*, 2004, **346**, 1758–1764.
- 87 C. Venkatesan and A. P. Singh, *J. Catal.*, 2004, **227**, 148–163.
- 88 R. L. Oliveira, W. He, R. J. M. K. Gebbink and K. P. de Jong, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 1919–1928.
- 89 A. Nuri, Y. Mansoori and A. Bezaatpour, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, **33**, e4904.
- 90 B.-N. Lin, S.-H. Huang, W.-Y. Wu, C.-Y. Mou and F.-Y. Tsai, *Molecules*, 2010, **15**, 9157–9173.
- 91 F. Mohajer, G. Mohammadi Ziarani and A. Badiei, *J. Iran. Chem. Soc.*, , DOI:10.1007/s13738-020-02044-4.
- 92 M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, S. Jayasundera, M. S. Spector, C. W. Thomas and B. P. Gaber, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 12628–12634.
- 93 S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 9611–9614.
- 94 T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs and G. A. Ozin, *Nature*, 1999, **402**, 867–871.
- 95 B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford and A. Stein, *Chem. Mater.*, 1999, **11**, 3302–3308.
- 96 B. Karimi, D. Elhamifar, J. H. Clark and A. J. Hunt, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 8047–8053.
- 97 M. I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, P. Van Der Voort and F. J. Romero-Salguero, *Materials*, 2020, **13**, 623.
- 98 B. Karimi, D. Elhamifar, J. H. Clark and A. J. Hunt, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 8047–8053.
- 99 K. Sarkar, M. Nandi, M. Islam, M. Mubarak and A. Bhaumik, *Appl. Catal. Gen.*, 2009, **352**, 81–86.
- 100 A. Ahadi, S. Rostamnia, P. Panahi, L. D. Wilson, Q. Kong, Z. An and M. Shokouhimehr, *Catalysts*, 2019, **9**, 140.
- 101 D. Elhamifar, B. Karimi, J. Rastegar and M. H. Banakar, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 2418–2424.
- 102 R. Moradi, G. M. Ziarani, A. Badiei and F. Mohajer, *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, **34**, e5916.
- 103 R. M. Barrer, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, eds. B. Držaj, S. Hočevar and S. Pejovnik, Elsevier, 1985, vol. 24, pp. 1–26.
- 104 Database of Zeolite Structures, <http://www.iza-structure.org/databases/>, (accessed September 15, 2020).
- 105 M. Dehghani, A. Tadjarodi and S. Chamani, *ACS Omega*, 2019, **4**, 10640–10648.
- 106 A. Kumbhar, S. Kamble, A. Mane, R. Jha and R. Salunkhe, *J. Organomet. Chem.*, 2013, **738**, 29–34.
- 107 A. Kumbhar, *Top. Curr. Chem.*, 2016, **375**, 2.
- 108 K. Köhler, M. Wagner and L. Djakovitch, *Catal. Today*, 2001, **66**, 105–114.
- 109 Y. Wang, J. Liao, Z. Xie, K. Zhang, Y. Wu, P. Zuo, W. Zhang, J. Li and Z. Gao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 11419–11427.
- 110 S. Kumari, B. Das and S. Ray, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15942–15954.

- 111 F. Wang, J. Ren, Y. Cai, L. Sun, C. Chen, S. Liang and X. Jiang, *Chem. Eng. J.*, 2016, **283**, 922–928.
- 112 L. Artok and H. Bulut, *Tetrahedron Lett.*, 2004, **45**, 3881–3884.
- 113 S. B. Manjare and R. A. Chaudhari, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, **8**, 104213.
- 114 L. Djakovitch and K. Koehler, *J. Mol. Catal. Chem.*, 1999, **142**, 275–284.
- 115 L. Djakovitch and K. Koehler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 5990–5999.
- 116 S. Kumari, B. Das and S. Ray, 25.
- 117 N. Ren, Y.-H. Yang, Y.-H. Zhang, Q.-R. Wang and Y. Tang, *J. Catal.*, 2007, **246**, 215–222.
- 118 X. Jia, D. Jiang, D. C. W. Tsang, J. Choi and A. C. K. Yip, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2019, **276**, 147–153.
- 119 H. Li, C. E. Davis, T. L. Groy, D. G. Kelley and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 2186–2187.
- 120 M. Eddaoudi, *Science*, 2002, **295**, 469–472.
- 121 Y. Zhao, Z. Song, X. Li, Q. Sun, N. Cheng, S. Lawes and X. Sun, *Energy Storage Mater.*, 2016, **2**, 35–62.
- 122 H. Wang, X. Dong, J. Lin, S. J. Teat, S. Jensen, J. Cure, E. V. Alexandrov, Q. Xia, K. Tan, Q. Wang, D. H. Olson, D. M. Proserpio, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, J. Sun, Y. Han and J. Li, *Nat. Commun.*, 2018, **9**, 1745.
- 123 M. Kotzabasaki and G. E. Froudakis, *Inorg. Chem. Front.*, 2018, **5**, 1255–1272.
- 124 S.-N. Zhao, X.-Z. Song, S.-Y. Song and H. Zhang, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, **337**, 80–96.
- 125 H. Furukawa, U. Müller and O. M. Yaghi, *Angew. Chem.*, 2015, **54**, 3417–3430.
- 126 Y. Lin, C. Kong and L. Chen, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 32598–32614.
- 127 M. Saikia, V. Kaichev and L. Saikia, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 106856–106865.
- 128 H. Liu, L. Chang, L. Chen and Y. Li, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 8028–8033.
- 129 S. Ji, Y. Chen, S. Zhao, W. Chen, L. Shi, Y. Wang, J. Dong, Z. Li, F. Li, C. Chen, Q. Peng, J. Li, D. Wang and Y. Li, *Angew. Chem.*, 2019, **58**, 4271–4275.
- 130 C. Hou, G. Zhao, Y. Ji, Z. Niu, D. Wang and Y. Li, *Nano Res.*, 2014, **7**, 1364–1369.
- 131 J. Chen, R. Liu, Y. Guo, L. Chen and H. Gao, *ACS Catal.*, 2015, **5**, 722–733.
- 132 H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Nature*, 1999, **402**, 276–279.
- 133 F. Millange, C. Serre and G. Férey, *Chem. Commun.*, 2002, **0**, 822–823.
- 134 G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour and I. Margiolaki, *Angew. Chem.*, 2004, **43**, 6296–6301.
- 135 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé and I. Margiolaki, *Science*, 2005, **309**, 2040.
- 136 J.-X. Li, X. Li, H. Tang, Y.-Y. Zhang and Z.-B. Han, *Inorg. Chem. Commun.*, 2019, **103**, 82–86.
- 137 A. Nuri, N. Vucetic, J.-H. Smått, Y. Mansoori, J.-P. Mikkola and D. Yu. Murzin, *Catal. Lett.*, 2020, **150**, 2617–2629.
- 138 C. I. Ezugwu, B. Mousavi, Md. A. Asraf, Z. Luo and F. Verpoort, *J. Catal.*, 2016, **344**, 445–454.
- 139 B. Yuan, Y. Pan, Y. Li, B. Yin and H. Jiang, *Angew. Chem.*, 2010, **49**, 4054–4058.
- 140 F. Carson, V. Pascanu, A. Bermejo Gómez, Y. Zhang, A. E. Platero-Prats, X. Zou and B. Martín-Matute, *Chem. - Eur. J.*, 2015, **21**, 10896–10902.

- 141 L. Chen, S. Rangan, J. Li, H. Jiang and Y. Li, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3978–3985.
- 142 S. Gao, N. Zhao, M. Shu and S. Che, *Appl. Catal. Gen.*, 2010, **388**, 196–201.
- 143 M. Annapurna, T. Parsharamulu, P. V. Reddy, M. Suresh, P. R. Likhari and M. L. Kantam, *Appl. Organomet. Chem.*, 2015, **29**, 234–239.
- 144 L. Bao, Z. Yu, T. Fei, Z. Yan, J. Li, C. Sun and S. Pang, *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, **34**, e5607.
- 145 J. Xu, F. Chen, X. Xu and G.-P. Lu, *Mol. Catal.*, 2020, **495**, 111157.
- 146 F. Costantino, M. Nocchetti, M. Bastianini, A. Lavacchi, M. Caporali and F. Liguori, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2018, **1**, 1750–1757.
- 147 Y. Huang, S. Liu, Z. Lin, W. Li, X. Li and R. Cao, *J. Catal.*, 2012, **292**, 111–117.
- 148 Y.-Y. Zhang, J.-X. Li, L.-L. Ding, L. Liu, S.-M. Wang and Z.-B. Han, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 13586–13593.
- 149 N. Enjamuri, S. Sarkar, B. M. Reddy and J. Mondal, *Chem. Rec.*, 2019, **19**, 1782–1792.
- 150 B. G. Hauser, O. K. Farha, J. Exley and J. T. Hupp, *Chem. Mater.*, 2013, **25**, 12–16.
- 151 J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimiyak and A. I. Cooper, *Angew. Chem.*, 2007, **46**, 8574–8578.
- 152 L. Chen, Y. Yang and D. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9138–9143.
- 153 Z.-A. Qiao, S.-H. Chai, K. Nelson, Z. Bi, J. Chen, S. M. Mahurin, X. Zhu and S. Dai, *Nat. Commun.*, 2014, **5**, 3705.
- 154 D. Gopalakrishnan and W. R. Dichtel, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 8357–8362.
- 155 S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su and W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19816–19822.
- 156 B. Li, Z. Guan, W. Wang, X. Yang, J. Hu, B. Tan and T. Li, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 3390–3395.
- 157 P. Pachfule, M. K. Panda, S. Kandambeth, S. M. Shivaprasad, D. D. Díaz and R. Banerjee, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 7944–7952.
- 158 X. Jiang, W. Zhao, W. Wang, F. Zhang, X. Zhuang, S. Han and X. Feng, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 6351–6357.
- 159 R. Tao, X. Ma, X. Wei, Y. Jin, L. Qiu and W. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, 2020, **8**, 17360–17391.
- 160 J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas and J. J. M. Órfão, *Carbon*, 1999, **37**, 1379–1389.
- 161 R. Ryoo, S. H. Joo and S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 7743–7746.
- 162 C. Vix-Guterl, S. Boulard, J. Parmentier, J. Werckmann and J. Patarin, *Chem. Lett.*, 2002, **31**, 1062–1063.
- 163 L. Zhong, A. Chokkalingam, W. S. Cha, K. S. Lakhi, X. Su, G. Lawrence and A. Vinu, *Catal. Today*, 2015, **243**, 195–198.
- 164 Q. Hu, J. Pang, N. Jiang, J. E. Hampsey and Y. Lu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, **81**, 149–154.
- 165 P. Handa, K. Wikander and K. Holmberg, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2009, **117**, 126–135.
- 166 C. Liang and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 5316–5317.
- 167 S. Schlienger, A.-L. Graff, A. Celzard and J. Parmentier, *Green Chem.*, 2012, **14**, 313–316.

- 168 C. Peter, A. Derible, J.-M. Becht, J. Kiener, C. Le Drian, J. Parmentier, V. Fierro, M. Girleanu and O. Ersen, *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 12297–12306.
- 169 C. Peter, A. Derible, J. Parmentier, C. Le Drian and J.-M. Becht, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 4931–4936.
- 170 G. Sharma, A. Kumar, S. Sharma, Mu. Naushad, R. Prakash Dwivedi, Z. A. ALOthman and G. T. Mola, *J. King Saud Univ. - Sci.*, 2019, **31**, 257–269.
- 171 G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar, A. H. Al-Muhtaseb, D. Pathania, Mu. Naushad and G. T. Mola, *Mater. Sci. Eng. C*, 2017, **71**, 1216–1230.
- 172 P. Srinoi, Y.-T. Chen, V. Vittur, M. D. Marquez and T. R. Lee, *Appl. Sci.*, 2018, **8**, 1106.
- 173 G. G. Valiyeva, I. Bavasso, L. Di Palma, S. R. Hajiyeva, M. A. Ramazanov and F. V. Hajiyeva, *Nanomaterials*, 2019, **9**, 1130.
- 174 X. Liu and D. Astruc, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1605305.
- 175 C. Matei Ghimbeu, J.-M. Le Meins, C. Zlotea, L. Vidal, G. Schrodj, M. Latroche and C. Vix-Guterl, *Carbon*, 2014, **67**, 260–272.
- 176 Y. Oumellal, C. Matei Ghimbeu, A. Martínez de Yuso and C. Zlotea, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, **42**, 1004–1011.
- 177 Y. Oumellal, J.-M. Joubert, C. M. Ghimbeu, J.-M. Le Meins, J. Bourgon and C. Zlotea, *Nano-Struct. Nano-Objects*, 2016, **7**, 92–100.
- 178 A. Martinez de Yuso, A. Maetz, Y. Oumellal, C. Zlotea, J.-M. Le Meins and C. Matei Ghimbeu, *J. Colloid Interface Sci.*, 2017, **505**, 410–420.
- 179 C. Matei Ghimbeu, A. Puscasu, A. Martinez de Yuso, C. Zlotea, Y. Oumellal, M. Latroche and C. Vix-Guterl, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2016, **223**, 79–88.
- 180 Kt. S. G.- Prix-Or.fr, Palladium | Cours du palladium en direct | Prix du palladium | Cours spot du palladium | Palladium au comptant, <https://www.prix-or.fr/cours-du-palladium>.
- 181 A. Zaleska-Medynska, M. Marchelek, M. Diak and E. Grabowska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2016, **229**, 80–107.
- 182 M. Nasrollahzadeh, S. Mohammad Sajadi, A. Rostami-Vartooni and M. Khalaj, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2015, **396**, 31–39.
- 183 M. S. Kutubi, K. Sato, K. Wada, T. Yamamoto, S. Matsumura, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa and K. Nagaoka, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 3887–3894.
- 184 S.-B. Wang, W. Zhu, J. Ke, M. Lin and Y.-W. Zhang, *ACS Catal.*, 2014, **4**, 2298–2306.
- 185 E. Cazares-Ávila, E. J. Ruiz-Ruiz, A. Hernández-Ramírez, F. J. Rodríguez-Varela, M. D. Morales-Acosta and D. Morales-Acosta, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2017, **42**, 30349–30358.
- 186 Y. Zeng, H. Zhang, Z. Wang, J. Jia, S. Miao, W. Song, Y. Xiao, H. Yu, Z. Shao and B. Yi, *J. Mater. Chem. A*, 2018, **6**, 6521–6533.
- 187 B. Şen, B. Demirkan, M. Levent, A. Şavk and F. Şen, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2018, **43**, 20234–20242.
- 188 U. Laska, C. G. Frost, G. J. Price and P. K. Plucinski, *J. Catal.*, 2009, **268**, 318–328.
- 189 A. N. Ay, N. V. Abramova, D. Konuk, O. L. Lependina, V. I. Sokolov and B. Zümreoglu-Karan, *Inorg. Chem. Commun.*, 2013, **27**, 64–68.
- 190 F. D. Firuzabadi, Z. Asadi and F. Panahi, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 101061–101070.
- 191 A. Derible, C. Diebold, J. Dentzer, R. Gadiou, J.-M. Becht and C. Le Drian, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 7699–7706.
- 192 J. A. Bennett, I. P. Mikheenko, K. Deplanche, I. J. Shannon, J. Wood and L. E. Macaskie, *Appl. Catal. B Environ.*, 2013, **140–141**, 700–707.

- 193 J. R. Lloyd, P. Yong and L. E. Macaskie, *Appl. Environ. Microbiol.*, 1998, **64**, 4607–4609.
- 194 W. Wang, B. Zhang, Q. Liu, P. Du, W. Liu and Z. He, *Environ. Sci. Nano*, 2018, **5**, 730–739.
- 195 W. De Windt, N. Boon, J. Van den Bulcke, L. Rubberecht, F. Prata, J. Mast, T. Hennebel and W. Verstraete, *Antonie Van Leeuwenhoek*, 2006, **90**, 377–389.
- 196 T. Hennebel, H. Simoen, W. D. Windt, M. Verloo, N. Boon and W. Verstraete, *Biotechnol. Bioeng.*, 2009, **102**, 995–1002.
- 197 S. Harrad, M. Robson, S. Hazrati, V. S. Baxter-Plant, K. Deplanche, M. D. Redwood and L. E. Macaskie, *J. Environ. Monit.*, 2007, **9**, 314–318.
- 198 I. Forrez, M. Carballa, G. Fink, A. Wick, T. Hennebel, L. Vanhaecke, T. Ternes, N. Boon and W. Verstraete, *Water Res.*, 2011, **45**, 1763–1773.
- 199 D. Gauthier, L. S. Søjberg, K. M. Jensen, A. T. Lindhardt, M. Bunge, K. Finster, R. L. Meyer and T. Skrydstrup, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 1036–1039.
- 200 P. Vishnukumar, S. Vivekanandhan and S. Muthuramkumar, *ChemBioEng Rev.*, 2017, **4**, 18–36.
- 201 G. Clavé, F. Pelissier, S. Campidelli and C. Grison, *Green Chem.*, 2017, **19**, 4093–4103.
- 202 M. Sarmah, A. B. Neog, P. K. Boruah, M. R. Das, P. Bharali and U. Bora, *ACS Omega*, 2019, **4**, 3329–3340.
- 203 A. Dewan, M. Sarmah, A. J. Thakur, P. Bharali and U. Bora, *ACS Omega*, 2018, **3**, 5327–5335.
- 204 B. Leipzig, *Z. Für Elektrochem.*, 1898, **4**, 506–514.
- 205 X. Cai, J. Nie, G. Yang, F. Wang, C. Ma, C. Lu and Z. Chen, *Mater. Lett.*, 2019, **240**, 80–83.
- 206 Y. Yang, Y. Yang, T. Wang, Y. Tian, X. Jing and G. Zhu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2020, **306**, 110393.
- 207 R. Kottappara, S. C. Pillai and B. Kizhakkelikoodayil Vijayan, *Inorg. Chem. Commun.*, 2020, **121**, 108181.
- 208 Y. Xu, W. Shan, X. Liang, X. Gao, W. Li, H. Li and X. Qiu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2020, **59**, 4367–4376.
- 209 G. Wang, S. Yuan, Z. Wu, W. Liu, H. Zhan, Y. Liang, X. Chen, B. Ma and S. Bi, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, **33**, e5159.
- 210 S. Sharma, Yamini and P. Das, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 1764–1769.
- 211 T.-N. Ye, Z. Xiao, J. Li, Y. Gong, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Kitano and H. Hosono, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 1020.
- 212 M. A. Andrade and L. M. D. R. S. Martins, *Processes*, 2020, **8**, 1172.
- 213 Z. Li, X. Li and Y.-W. Yang, *Small*, 2019, **15**, 1805509.
- 214 Y. Wang, A. V. Biradar and T. Asefa, *ChemSusChem*, 2012, **5**, 132–139.
- 215 L. Li, H. Zhao, J. Wang and R. Wang, *ACS Nano*, 2014, **8**, 5352–5364.
- 216 Z.-C. Ding, C.-Y. Li, J.-J. Chen, J.-H. Zeng, H.-T. Tang, Y.-J. Ding and Z.-P. Zhan, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, **359**, 2280–2287.
- 217 Y. Lei, Z. Chen, G. Lan, R. Wang and X.-Y. Zhou, *New J. Chem.*, 2020, **44**, 3681–3689.
- 218 E. Keinan and N. Greenspoon, in *Enones (1989), Part 2*, John Wiley & Sons, Ltd, 1989, pp. 923–1022.
- 219 R. Rinaldi, *Catalytic Hydrogenation for Biomass Valorization*, Royal Society of Chemistry, 2015.
- 220 P. Bellani, United States, US5600009A, 1997.
- 221 V. Ramachandran, S. E. Belmont, United States, US5847225A, 1998.

- 222 O. Piccolo, A. Verrazzani, United States, US7087548B2, 2006.
- 223 M. Viviano, T. N. Glasnov, B. Reichart, G. Tekautz and C. O. Kappe, *Org. Process Res. Dev.*, 2011, **15**, 858–870.
- 224 C. Evangelisti, N. Panziera, M. Vitulli, P. Pertici, F. Balzano, G. Uccello-Barretta and P. Salvadori, *Appl. Catal. Gen.*, 2008, **339**, 84–92.
- 225 M. Bartoli, L. Rosi, G. Petrucci, L. Armelao, W. Oberhauser, M. Frediani, O. Piccolo, V. D. Rathod and S. Paganelli, *Catal. Commun.*, 2015, **69**, 228–233.
- 226 R. S. Malkar and G. D. Yadav, *ChemistrySelect*, 2019, **4**, 2140–2152.
- 227 E. T. Mehanna, B. M. Barakat, M. H. ElSayed and M. K. Tawfik, *Eur. J. Pharmacol.*, 2018, **832**, 81–89.
- 228 J.-C. Chen, L.-J. Huang, S.-L. Wu, S.-C. Kuo, T.-Y. Ho and C.-Y. Hsiang, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 8390–8397.
- 229 M. Bandarenko and V. Kovalenko, *Z. Für Naturforschung B*, 2014, **69**, 885–888.
- 230 L. R. Smith, *Chem. Educ.*, 1996, **1**, 1–18.
- 231 Ehud. Keinan and Noam. Greenspoon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1986, **108**, 7314–7325.
- 232 G. Garg, S. Foltran, I. Favier, D. Pla, Y. Medina-González and M. Gómez, *Catal. Today*, 2020, **346**, 69–75.
- 233 M. Enneiymy, C. Le Drian, C. M. Ghimbeu and J.-M. Becht, *RSC Adv.*, 2018, **8**, 17176–17182.
- 234 S. Schweizer, J.-M. Becht and C. Le Drian, *Tetrahedron*, 2010, **66**, 765–772.
- 235 M. J. Girgis, L. E. Kuczynski, S. M. Berberena, C. A. Boyd, P. L. Kubinski, M. L. Scherholz, D. E. Drinkwater, X. Shen, S. Babiak and B. G. Lefebvre, *Org. Process Res. Dev.*, 2008, **12**, 1209–1217.
- 236 C. Peter, A. Derible, J. Parmentier, C. Le Drian and J.-M. Becht, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 4931–4936.
- 237 Y.-S. Feng, X.-Y. Lin, J. Hao and H.-J. Xu, *Tetrahedron*, 2014, **70**, 5249–5253.
- 238 K. K. Senapati, S. Roy, C. Borgohain and P. Phukan, *J. Mol. Catal. Chem.*, 2012, **352**, 128–134.
- 239 A. Derible, C. Diebold, J. Dentzer, R. Gadiou, J.-M. Becht and C. Le Drian, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 7699–7706.
- 240 A. Schätz, T. R. Long, R. N. Grass, W. J. Stark, P. R. Hanson and O. Reiser, *Adv. Funct. Mater.*, 2010, **20**, 4323–4328.
- 241 M. Keller, V. Collière, O. Reiser, A.-M. Caminade, J.-P. Majoral and A. Ouali, *Angew. Chem.*, 2013, **52**, 3626–3629.
- 242 P. D. Stevens, G. Li, J. Fan, M. Yen and Y. Gao, *Chem. Commun.*, 2005, 4435–4437.
- 243 B. Karimi, F. Mansouri and H. Vali, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2587–2596.
- 244 C. Deraedt, D. Wang, L. Salmon, L. Etienne, C. Labrugère, J. Ruiz and D. Astruc, *ChemCatChem*, 2015, **7**, 303–308.
- 245 N. J. S. Costa, P. K. Kiyohara, A. L. Monteiro, Y. Coppel, K. Philippot and L. M. Rossi, *J. Catal.*, 2010, **276**, 382–389.
- 246 A. Kamal, V. Srinivasulu, B. N. Seshadri, N. Markandeya, A. Alarifi and N. Shankaraiah, *Green Chem.*, 2012, **14**, 2513–2522.
- 247 F. Christoffel and T. R. Ward, *Catal. Lett.*, 2018, **148**, 489–511.
- 248 K. N. Sharma, N. Satrawala, A. K. Srivastava, M. Ali and R. K. Joshi, *Org. Biomol. Chem.*, 2019, **17**, 8969–8976.
- 249 M. Enneiymy, C. Le Drian and J.-M. Becht, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 17383–17389.

- 250 M. Enneimy, P. Fioux, C. Le Drian, C. M. Ghimbeu and J.-M. Becht, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 36741–36750.
- 251 P. Dibandjo, C. Zlotea, R. Gadiou, C. Matei Ghimbeu, F. Cuevas, M. Latroche, E. Leroy and C. Vix-Guterl, *Int. J. Hydrog. Energy*, 2013, **38**, 952–965.
- 252 C. Matei Ghimbeu, J.-M. Le Meins, C. Zlotea, L. Vidal, G. Schrodj, M. Latroche and C. Vix-Guterl, *Carbon*, 2014, **67**, 260–272.
- 253 R. Campesi, F. Cuevas, R. Gadiou, E. Leroy, M. Hirscher, C. Vix-Guterl and M. Latroche, *Carbon*, 2008, **46**, 206–214.
- 254 W. Libbrecht, A. Verberckmoes, J. W. Thybaut, P. Van Der Voort and J. De Clercq, *Carbon*, 2017, **116**, 528–546.
- 255 Y. Zhai, Y. Dou, X. Liu, B. Tu and D. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3292–3300.
- 256 W. S. Lamme, O. van der Heijden, N. A. Krans, E. Nöllen, N. Mager, S. Hermans, J. Zečević and K. P. de Jong, *J. Catal.*, 2019, **375**, 448–455.
- 257 S. Sun, C. Matei Ghimbeu, R. Janot, J.-M. Le Meins, A. Cassel, C. Davoisne, C. Masquelier and C. Vix-Guterl, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2014, **198**, 175–184.
- 258 C. M. Ghimbeu, C. Zlotea, R. Gadiou, F. Cuevas, E. Leroy, M. Latroche and C. Vix-Guterl, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17765–17775.
- 259 A. Affrose, P. Suresh, I. A. Azath and K. Pitchumani, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 27533–27539.
- 260 K. Wang, J. Liu, F. Zhang, Q. Zhang, H. Jiang, M. Tong, Y. Xiao, N. T. Son Phan and F. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 41238–41244.
- 261 A. Verma, K. Tomar and P. K. Bharadwaj, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 1003–1006.
- 262 M. Enneimy, C. Le Drian, C. M. Ghimbeu and J.-M. Becht, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, **33**, e5104.
- 263 S. Sharma, R. Nazir, S. Pande and B. R. Sarkar, *ChemistrySelect*, 2017, **2**, 8745–8750.
- 264 B. J. Borah, S. J. Borah, K. Saikia and D. K. Dutta, *Appl. Catal. Gen.*, 2014, **469**, 350–356.
- 265 Y. Yu, T. Hu, X. Chen, K. Xu, J. Zhang and J. Huang, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 3592–3594.
- 266 V. Kairouz and A. R. Schmitzer, *Green Chem.*, 2014, **16**, 3117–3124.
- 267 M. Gholinejad, M. Bahrami and C. Nájera, *Mol. Catal.*, 2017, **433**, 12–19.
- 268 Y.-O. Kim, J. M. You, H.-S. Jang, S. K. Choi, B. Y. Jung, O. Kang, J. W. Kim and Y.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 2017, **58**, 2149–2152.
- 269 K. H. Liew, M. Rocha, C. Pereira, A. L. Pires, A. M. Pereira, M. A. Yarmo, J. C. Juan, R. M. Yusop, A. F. Peixoto and C. Freire, *ChemCatChem*, 2017, **9**, 3930–3941.
- 270 P. A. Pourjavadi, N. Keshavarzi, F. M. Moghaddam and S. H. Hosseini, *ChemistrySelect*, 2018, **3**, 2716–2722.
- 271 T. Pasinszki, M. Krebsz, G. G. Lajgut, T. Kocsis, L. Kótai, S. Kauthale, S. Tekale and R. Pawar, *New J. Chem.*, 2018, **42**, 1092–1098.
- 272 A. Derible, C. Diebold, J. Dentzer, R. Gadiou, J.-M. Becht and C. Le Drian, *Eur. J. Org. Chem.*, 2014, **2014**, 7699–7706.
- 273 M. Enneimy, C. Le Drian, C. M. Ghimbeu and J.-M. Becht, *Appl. Organomet. Chem.*, 2019, **33**, e5104.
- 274 Z.-C. Ding, C.-Y. Li, J.-J. Chen, J.-H. Zeng, H.-T. Tang, Y.-J. Ding and Z.-P. Zhan, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, **359**, 2280–2287.

- 275 H. Liu, P. Wang, H. Yang, J. Niu and J. Ma, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 4343–4350.
- 276 M. Shokouhimehr, K. Hong, T. H. Lee, C. W. Moon, S. P. Hong, K. Zhang, J. M. Suh, K. S. Choi, R. S. Varma and H. W. Jang, *Green Chem.*, 2018, **20**, 3809–3817.
- 277 D. Xu, F. Wang, G. Yu, H. Zhao, J. Yang, M. Yuan, X. Zhang and Z. Dong, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 4569–4577.
- 278 H. P. Hemantha and V. V. Sureshbabu, *Org. Biomol. Chem.*, 2011, **9**, 2597–2601.
- 279 P. Lu, T. Teranishi, K. Asakura, M. Miyake and N. Toshima, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 9673–9682.
- 280 Y. Qu, T. Chen and G. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 2019, **465**, 888–894.
- 281 F. Yang, A. Feng, C. Wang, S. Dong, C. Chi, X. Jia, L. Zhang and Y. Li, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 16911–16916.
- 282 J. Yang, Y. Zhu, M. Fan, X. Sun, W. D. Wang and Z. Dong, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, **554**, 157–165.
- 283 G. Purohit, D. S. Rawat and O. Reiser, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 569–575.
- 284 R. Zhang, J. Liu, F. Li, S. Wu, C. Xia and W. Sun, *Chin. J. Chem.*, 2011, **29**, 525–530.
- 285 S. K. Movahed, N. F. Lehi and M. Dabiri, *J. Catal.*, 2018, **364**, 69–79.
- 286 T. Baran, *Catal. Lett.*, 2019, **149**, 1721–1729.
- 287 M. Fronczak, A. Kasprzak and M. Bystrzejewski, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2020, 104673.
- 288 G. Moussa, S. Hajjar-Garreau, P.-L. Taberna, P. Simon and C. Matei Ghimbeu, *C*, 2018, **4**, 20.
- 289 D. G. Atinafu, W. Dong, X. Huang, H. Gao and G. Wang, *Appl. Energy*, 2018, **211**, 1203–1215.
- 290 X. Li, Y. Pan, H. Yi, J. Hu, D. Yang, F. Lv, W. Li, J. Zhou, X. Wu, A. Lei and L. Zhang, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 4632–4641.
- 291 Y. Kim and D. H. Kim, *Appl. Catal. B Environ.*, 2019, **244**, 684–693.
- 292 A. Ezoubeiri, C. A. Gadhi, N. Fdil, A. Benharref, M. Jana and M. Vanhaelen, *J. Ethnopharmacol.*, 2005, **99**, 287–292.
- 293 F. E. L. Hanbali, M. Akssira, A. Ezoubeiri, C. eddoha A. Gadhi, F. Mellouki, A. Benherraf, A. M. Blazquez and H. Boira, *J. Ethnopharmacol.*, 2005, **99**, 399–401.
- 294 M. Enneymy, C. Le Drian and J.-M. Becht, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 17383–17389.
- 295 C. M. Ghimbeu, C. Zlotea, R. Gadiou, F. Cuevas, E. Leroy, M. Latroche and C. Vix-Guterl, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 17765–17775.
- 296 S. Sharma, D. Bhattacharjee and P. Das, *Adv. Synth. Catal.*, 2018, **360**, 2131–2137.
- 297 Z.-C. Ding, C.-Y. Li, J.-J. Chen, J.-H. Zeng, H.-T. Tang, Y.-J. Ding and Z.-P. Zhan, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, **359**, 2280–2287.
- 298 Z.-C. Ding, C.-Y. Li, J.-J. Chen, J.-H. Zeng, H.-T. Tang, Y.-J. Ding and Z.-P. Zhan, *Adv. Synth. Catal.*, 2017, **359**, 2280–2287.
- 299 M. Shokouhimehr, J. E. Lee, S. I. Han and T. Hyeon, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4779–4781.
- 300 E. Kim, H. S. Jeong and B. M. Kim, *Catal. Commun.*, 2014, **45**, 25–29.

