



HAL
open science

Synthèse de nanoparticules contenant des métaux pour la catalyse assistée par des bases de Lewis en suspension colloïdale

Antoine Pesesse

► **To cite this version:**

Antoine Pesesse. Synthèse de nanoparticules contenant des métaux pour la catalyse assistée par des bases de Lewis en suspension colloïdale. Catalyse. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS530 . tel-04328126

HAL Id: tel-04328126

<https://theses.hal.science/tel-04328126v1>

Submitted on 7 Dec 2023

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.



Sorbonne Université

Ecole doctorale 397, Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)

Synthèse de nanoparticules contenant des métaux pour la catalyse assistée par des bases de Lewis en suspension colloïdale

Par **Antoine Pesesse**

Thèse de doctorat de Chimie de Sorbonne Université

Dirigée par Dr. Sophie CARENCO

Présentée et soutenue publiquement le 6 Décembre 2021

Devant un jury composé de :

PHILIPPOT Karine	Directrice de recherches – Laboratoire de Chimie de Coordination	Rapporteuse
PIQUEMAL Jean-Yves	Professeur – Université de Paris	Rapporteur
PETIT Christophe	Professeur – Sorbonne Université	Examineur
DRISKO Glenna	Chargée de recherches- Université de Bordeaux-Grenoble INP	Examinatrice
CARENCO Sophie	Chargée de recherches – Sorbonne Université	Directrice de thèse

Résumé

Dans ces travaux de thèses, nous avons synthétisé des nanoparticules contenant du cuivre et de l'or dans le but de créer une synergie avec une base de Lewis moléculaire lors de réactions catalytiques en suspension colloïdale. Une étude de la bibliographie, présentée au chapitre 1, a mis en lumière l'intérêt d'utiliser une base de Lewis forte et encombrée pour réaliser une interaction de type « Paire de Lewis Frustrée » avec la surface des nanoparticules. Des travaux antérieurs, décrits au chapitre 2, ont montré que la formation d'une couche d'oxyde lors du lavage à l'air pourrait être responsable de la lixiviation de nanoparticules de cuivre vis-à-vis de phosphines tertiaires. Pour empêcher la formation de cette couche d'oxyde, nous avons proposé dans le chapitre 3 un protocole de lavage sous atmosphère inerte après synthèse. De l'oxyde a tout de même été détecté et les nanoparticules sont sujettes à la lixiviation. L'étude du mécanisme de synthèse a révélé la formation de nombreux produits, dont de l'eau qui pourrait être responsable de la formation de l'oxyde. Au chapitre 4, nous avons développé un nouveau protocole de sulfuration de nanoparticules de cuivre, permettant d'obtenir plusieurs phases de sulfure de cuivre relativement pures au sens de la DRX. Ces nanoparticules se sont révélées instables vis-à-vis des phosphines tertiaires, probablement du fait de leurs ligands natifs faiblement coordinants. Au chapitre 5, une nouvelle synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-hétérocycliques, utilisant des précurseurs plus accessibles que dans la littérature et sans oxygène, a été proposée. Le mécanisme de cette synthèse a été étudié dans le détail. Avec ce protocole, nous avons obtenu des nanoparticules dépourvues d'oxyde et stabilisées par des ligands très forts, deux propriétés pertinentes pour la stabilité vis-à-vis des phosphines tertiaires. Dans le chapitre 6, l'influence de phosphines sur les propriétés catalytiques de l'or en solution colloïdale pour des réactions de réduction et d'hydrogénation a été évaluée. L'ajout de $P(n\text{-Bu})_3$ augmente l'activité des nanoparticules d'or pour l'hydrogénation du phénylacétylène. La nature exacte du mécanisme catalytique reste à élucider.

Remerciements

Pour commencer, je voudrais remercier ma directrice de thèse Sophie Carencu. Ce qui m'a frappé en arrivant au laboratoire c'est ta passion et ton enthousiasme communicatif pour la recherche que tu mènes. Ils m'ont poussé à te rejoindre pour ce travail de thèse. Avec un peu de recul aujourd'hui, c'est bien d'autres choses que je retiens en plus. Ton optimisme et ta capacité extraordinaire à voir le bon côté des choses, bien sûr, qui nous ont tant aidé à avancer dans ces travaux. Tu m'as dit cette fameuse phrase en première année : « La chimie expérimentale est une science collective » et ta posture en tant que directrice de thèse pendant ces trois années l'a bien illustré. La formation, le développement et le bien-être de tes collaborateurs et de tes collaboratrices sont ta priorité dans ton travail. Je te remercie du fond du cœur car c'est grâce à cela que j'ai pu apprendre et m'épanouir pendant ces trois années et demi.

Je remercie aussi Xavier Frogneux, mon « mentor » qui m'a encadré au quotidien et formé expérimentalement pendant mon stage de Master 2. Je retiens la complicité qui s'est très vite tissée entre nous. Je retiens aussi ta grande patience envers ton tête en l'air de stagiaire.

Je voudrais remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèses : Dr Karine Philippot du LCC, Pr. Jean-Yves Piquemal de l'ITODYS, Pr. Christophe Petit du MONARIS et Dr. Glenna Drisko de l'ICMCB.

Merci aux instances qui ont rendu possible cette thèse : l'Europe pour le financement ERC Starting Grant « NanoFLP » (Grant N° 758480), le CNRS, mon employeur, et Sorbonne Université et l'Ecole Doctorale 397 « Physique et Chimie des Matériaux » pour l'accompagnement.

Je voudrais remercier la direction du LCMCP, Florence Babonneau, Christian Bonhomme et François Ribot de m'avoir permis de réaliser mon stage de Master 2 et ma thèse au LCMCP. Je souhaite aussi remercier l'équipe administrative : Diana Lesueur, Nora Abdoul-Aribi et Simon Dadoun et particulièrement Hélais Gervais et Corinne Pozzo di Porgo. Je souhaite remercier tous les membres du laboratoire qui m'ont formé aux techniques d'analyses ou qui m'ont aidé à les réaliser : Patrick Le Griel (MET), Nora Abdoul-Aribi (ATG-MS), Isabelle Génois (MEB-EDX, XRF), Mohamed Selmane (DRX), David Portehault (Diffraction électronique) et bien sûr François Ribot (RMN).

Je souhaite remercier tous les membres du « NHC-breakfast » : Louis Fensterbank (IPCM), Corinne Chanéac (LCMCP), David Portehault (LCMCP), Clément Chauvier (LCMCP) pour les discussions et les conseils autour de la synthèse de nanoparticules stabilisées par des NHC. Particulièrement, Alexandre Porcheron (LCMCP, IPCM) qui m'a fourni et formé à la synthèse d'imidazolium, Denis Lesage (IPCM) qui m'a permis de réaliser des mesures de ESI-MS ainsi que pour tous les conseils et les discussions sur

l'interprétation des spectres de masses devant le spectromètre, Sébastien Blanchard (IPCM) qui m'a proposé de faire et avec qui j'ai réalisé les mesures de RPE, Dimitri Mercier (IRCP) qui a réalisé et interprété les précieuses analyses d'XPS sous atmosphère inerte et François Ribot pour ses conseils pour l'interprétation des spectres RMN.

Je voudrais remercier toutes les personnes extérieures avec qui j'ai eu l'opportunité de collaborer. Je commencerai par remercier Claire Goldmann (LPS) qui m'a accueilli avec beaucoup de simplicité et de gentillesse au Laboratoire de Physique des Solides pour me former et me conseiller pour la synthèse de nanoparticules d'or. Je reste impressionné par ta rigueur et tes qualités d'expérimentatrices. Je souhaite aussi remercier les scientifiques de lignes et les chercheurs qui m'ont accueilli au synchrotron SOLEIL : Andrea Zitolo (SAMBA), Benedikt Lassalle-Kaiser (LUCIA), Jean-Jacques Gallet et Fabrice Bournel (TEMPO B) ainsi que Valérie Briois et Laurent Barthe (ROCK). Je voudrais remercier Antoine Miche (LRS) pour la réalisation de mesures XPS.

Je souhaiterais remercier très chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à la relecture de ce manuscrit de thèse : mes parents et mes ami.e.s : Ines Basse, Marion Gabrié, Chiara Jeay-Bizot, Théo Mille-Charnay et Anouk Pilet.

J'ai fait des très belles rencontres pendant 3 ans et demi. Je souhaiterais remercier mes co-bureaux de stage M2 qui m'ont accueilli et avec qui j'ai découvert la super ambiance du laboratoire : Simon Delacroix, Lionel Tinat, Laura Ellezam, Minh Nguyen, Audrey et bien sûr Corentin Eschenbrenner (dit « Coco le collapso »). J'ai eu la chance d'avoir de merveilleux co-bureaux pendant ces 3 années de thèse. J'ai eu avec vous des discussions de sciences et de biens d'autres sujets passionnants. J'ai partagé avec vous beaucoup de rires et de bons moments au labo et ailleurs. C'est ces interactions avec vous qui ont rendues ces 3 années heureuses tout simplement. Rémi, mon solide et imperturbable compagnon de voyage. J'ai beaucoup appris de ton calme, de ta sagesse et de ton sens de la modération. Cyprien : On a eu milles idées farfelues et géniales ensemble, partagé une vision du monde et plein de questionnements. Alexy (dit « Aloxyde » ou l'inverse) Avec toi, on n'a jamais eu peur d'être fou et de naviguer dans les mers de l'absurde. Alberto, d'un flegme et d'une gentillesse incroyable. On gardera en tête tes mythiques blagues borderlines. Et, bien sûr, Anthony, mon cher apprenti, excellent pour ton dynamisme, ta curiosité et tes qualités « Yes Life » innées. J'ai fait plein d'autres belles rencontres au laboratoire, je pense à Camille Fuzier, Jeremy Sum, Florian Ambrosi et à bien d'autres.

Je voudrais remercier mes ami.e.s avec qui je partage tant de discussions, de passions, de goûts et de projets. Merci aux 10 personnes avec qui j'ai vécu l'aventure de la collocation pendant cette thèse.

Une pensée en particulière pour JB et Ben : des excellents compagnons de vie : tant par leur humour que leurs qualités de « gars surs » .

Pour finir, je souhaiterais remercier ma famille : mes parents, mes frères aînés, Lucie et Flo qui ont su me soutenir, me guider et m'écouter depuis toujours.

Table des matières

Résumé.....	3
Remerciements	5
Table des matières	9
Liste des abréviations	17
Introduction générale.....	19

Chapitre I : Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire	25
--	-----------

1 Les différentes stratégies de développement d'un catalyseur hétérogène métallique.	28
--	-----------

1.1 Utilisation d'un support	28
------------------------------------	----

1.2 Utilisation d'un support non innocent.....	28
--	----

1.3 Nano structuration du catalyseur	29
--	----

1.4 Inclusion de modificateurs (« promoteurs »)	30
---	----

2 Utilisation d'espèces moléculaires pour modifier la réactivité de surface	31
--	-----------

2.1 Un exemple classique d'amélioration d'un catalyseur hétérogène par ajout d'un additif moléculaire.....	31
--	----

2.2 Différentes stratégies d'amélioration de catalyseur hétérogène par ajout d'additifs moléculaires.....	33
---	----

2.2.1 Donation de densité électronique de l'additif moléculaire à la nanoparticule métallique.....	33
--	----

2.2.2 Réaction non concertée de l'additif moléculaire et de la nanoparticule métallique avec le substrat	34
--	----

2.2.3 Réaction concertée de l'additif moléculaire et de la nanoparticule métallique avec le substrat.....	34
---	----

3 Vers une réactivité de type « Paire de Lewis Frustrée » avec un partenaire dans la phase solide	36
3.1 Des mécanismes moléculaires faisant appel à l'action combinée d'un acide et d'une base de Lewis.....	36
3.1.1 Dissociation hétérolytique de H ₂ par des complexes organométalliques	36
3.1.2 La chimie des Paires de Lewis Frustrée moléculaires (FLP)	37
3.2 Une revue de la littérature des systèmes catalytiques utilisant la combinaison d'un partenaire dans la phase solide et d'un partenaire de Lewis.....	39
3.3 Une réactivité de type FLP avec un partenaire moléculaire et un partenaire dans la phase solide.....	44
4 Quelles sont les caractéristiques cruciales pour obtenir une interaction de type FLP homogène ou FLP semi-hétérogène ?	46
4.1 Une étude théorique sur les paramètres cruciaux à la réalisation d'une interaction FLP homogène.....	46
4.2 Les enseignements de l'étude du groupe de Papai pour la réalisation d'une interaction de type FLP semi-hétérogène ?.....	48
5 Comment prouver un mécanisme de type ABC semi-hétérogène et FLP semi-hétérogène ?	48
5.1 Les méthodes proposées dans la littérature pour caractériser un mécanisme FLP homogène	49
5.2 Les méthodes expérimentales pour caractériser un mécanisme FLP semi-hétérogène	51
5.3 Les apports de la modélisation pour prouver un mécanisme FLP semi-hétérogène	58
5.4 Bilan sur les mécanismes proposés ABC semi-hétérogène proposés dans la littérature.....	61
6 Le choix de la nature de la nanoparticule et des espèces moléculaires pour réaliser une réactivité de type FLP semi-hétérogène.....	62

6.1 L'intérêt de réaliser la synthèse des nanoparticules par la voie colloïdale	62
6.2 La nature des nanoparticules	62
6.3 La nature des ligands	64
6.4 La réactivité en solvant.....	64
7 Une brève revue de l'hydrogénation de substrats bases de Lewis catalysée par le cuivre.....	65
8 Méthodologie pour le développement d'un système nanoparticule/base de Lewis actif en catalyse via une interaction FLP semi-hétérogène.....	68
8.1 Synthétiser des nanoparticules de cœur inorganique, de surface inorganique et de surface organique de compositions contrôlées	68
8.2 Tester la stabilité de la nanoparticule lors de l'ajout de ligands	69
8.3 Obtenir une quantité de nanoparticules suffisantes pour effectuer des tests catalytiques.....	69
8.4 Réaliser une réaction catalysée par des nanoparticules seules en solution colloïdale.....	69
8.5 Réaliser une réaction catalysée par un couple : nanoparticule et base de Lewis	69
8.6 Réaliser une réaction catalysée par un couple : nanoparticule et base de Lewis via une interaction FLP semi-hétérogène.....	69
9 Annonce du plan.....	70
10 Références.....	71

Chapitre II : Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules de cuivre lavées à l'air	77
1 Le choix de la synthèse de nanoparticules	79
2 Caractérisation inorganique des nanoparticules obtenues	79

3 Caractérisation de la couche organique de surface des nanoparticules	80
4 Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence d'amines et de phosphines	82
4.1 Test d'activité des nanoparticules seules et en présence d'amines ou de phosphines.....	82
4.2 Test de stabilité des nanoparticules en contact avec des amines et des phosphines.....	83
4.3 Identification des espèces catalytiquement actives.....	84
4.4 Test d'activité et de stabilité des nanoparticules en contact avec des phosphines et des ligands azotés	85
4.5 Mécanisme de lixiviation des nanoparticules.....	89
5 Conclusion	90
6 Annexes	92
7 Partie expérimentale	92
8 Références.....	96

Chapitre III : Étude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines..... 97

1 Etude détaillée des synthèses de nanoparticules de cuivre à partir de Cu(OAc)₂ et Cu(acac)₂.....	101
1.1 Caractérisation des nanoparticules inorganiques	101
1.2 Identification des espèces moléculaires obtenues en fin de synthèses.....	105
1.3 Comparaison du bilan moléculaire avec le bilan obtenu dans l'étude préliminaire du Chapitre 2.....	109
1.4 Analyse semi-quantitative des co-produits de la synthèse A et B	110
1.5 Suivi de la formation des produits organiques au cours de la réaction	112

1.6 A propos de l'origine de l'oxyde de cuivre dans Cu_A	114
1.7 Transformation catalytique de l'oléylamine avec Cu_A et Cu_B	116
2 Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de phosphines	121
3 Conclusion	124
4 Annexes	125
5 Partie expérimentale	138
6 Références.....	141
Chapitre IV : Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines.....	143
1 Synthèse des nanoparticules de sulfure de cuivre	148
2 Etude de la répétabilité des synthèses.....	152
2.1 Répétabilité de la synthèse utilisant 0,5 équivalent de S.....	152
2.2 Répétabilité des synthèses utilisant 1 équivalent, 2 équivalents et 10 équivalents de S.....	154
3 Etude de la morphologie des nanoparticules de sulfure de cuivre obtenues	155
4 Modification des paramètres de sulfuration pour l'obtention de la phase Cu₂S pure	161
5 Bilan de la synthèse de nanoparticules	162
6 Caractérisation de la surface des nanoparticules.....	164
7 Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de phosphines	165
7.1 Tests d'activité des nanoparticules Cu_{1,8}S pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde avec et sans P(<i>n</i> -Bu) ₃	165

7.2 Evolution de la morphologie des nanoparticules en contact avec P(<i>n</i> -Bu) ₃ . Tests d'activité et d'identification des espèces lixiviées.	166
7.3 Comparaison de l'influence de l'ajout de P(<i>n</i> -Bu) ₃ sur Cu_{1,8}S avec la littérature	167
8 Synthèse de nanoparticules de cuivre avec une couche de sulfure de cuivre.....	171
9 Conclusion et perspectives	173
10 Annexes.....	174
11 Partie expérimentale	178
12 Références.....	181
Chapitre V : Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N hétérocycliques : mécanisme et caractérisation	183
1 Synthèse du précurseur de NHC	187
2 Synthèse avec 1, 2 et 3 équivalents	188
3 Etude du mécanisme de synthèse.....	192
3.1 Première étape : Réaction entre CuMes et l'ImidbisC ₁₂	193
3.2 Deuxième étape : Réaction avec NaH à température ambiante.....	195
3.3 Troisième étape : Chauffage du milieu réactionnel au reflux du toluène pendant une nuit	197
3.3.1 Etude de la réduction de Cu(+I) en Cu(0).....	197
3.3.2 Etude des mécanismes moléculaires	198
3.4 Bilan de l'étude mécanistique des synthèses Cu_NHC_1 et Cu_NHC_2	201
4 Caractérisation des nanoparticules par absorption des rayons X (XAS)	205
5 Conclusion et perspectives	207
6 Annexes	209

7 Partie expérimentale	219
8 Références.....	222
Chapitre VI : Synthèses de nanoparticules d'or et influence de bases de Lewis sur leur activité catalytique dans des réactions de réduction.....	225
1 Le choix de la synthèse de nanoparticules	228
1.1 Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par l'oléylamine.....	228
1.2 Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par la triphénylphosphine	231
1.3 Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol	233
1.3.1 La synthèse de Stucky	233
1.3.2 La synthèse de Brust	235
1.4 Comparaison des différentes synthèses utilisées.....	236
2 Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de P(<i>n</i>-Bu)₃	238
2.1 Transformation du phénylsilane.....	242
3 Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylamine par H₂.....	243
4 Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrogénation du phénylacétylène par H₂ en présence d'amines ou de phosphines	248
5 Conclusion et perspectives	252
6 Annexes	253
7 Partie expérimentale	255
8 Références.....	259
Conclusion et perspectives générales.....	261
Partie expérimentale générale.....	265

Liste des abréviations

9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1]nonane
ABC	Acide-base concerté
acac	Acétylacétonate
ATR	Réflectance totale atténuée
CuMes	Cuivre mésityl
DDT	Dodécane-thiol
DFT	Théorie de la densité fonctionnelle
dppe	1,2-bis(diphénylphosphino)éthane
DppBz	1,2-bis(diphénylphosphino)benzène
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie
EELS	Spectroscopie de perte d'énergie électronique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FLP	Paire de Lewis frustrée
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
ICP-MS	Spectrométrie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur
ImidbisC ₁₂	Bromure de 1,3-didodécylimidazolium
HOMO	Plus haute orbitale moléculaire occupée
MEB	Microscope électronique à balayage
MET	Microscopie électronique en transmission
NAP-XPS	Spectrophotométrie électronique X à des pressions proches de l'ambiante
NHC	Carbène N-hétérocyclique
NP	Nanoparticule
OAc	acétate
OAm	Oléylamine
PVPy	Polyvinylpyridine
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RPE	Résonance paramagnétique électronique
T.A.	Température ambiante
TBAB	Bromure de tertbutylamine borane
TOAB	Bromure de tétraoctylammonium
THF	Tétrahydrofurane
TMDS	Tétraméthylidisiloxane
Triphos	1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane
UV-vis	Spectroscopie ultraviolet-visible
PMHS	Polyméthylhydrosiloxane
TOAB	Bromure de tétraoctylammonium
TOP	Trioctylphosphine
TPR	Réduction en température programmée
SPO	Oxyde de phosphine secondaire
XANES	Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X
XAS	Spectroscopie d'absorption des rayons X

XPS

Spectrophotométrie électronique X

Introduction générale

Aujourd'hui, il existe une volonté politique en France de diminuer la part d'électricité produite par des centrales thermonucléaires et des centrales thermiques utilisant des ressources fossiles. Les raisons sous-jacentes sont les suivantes : diminuer les risques d'accidents nucléaires du fait notamment du vieillissement du parc des centrales pour les centrales thermonucléaires et limiter les émissions de gaz à effet de serre, responsables du changement climatique, pour les centrales thermiques. Cette ambition est affichée dans la programmation pluriannuelle de l'énergie. Ce document rédigé par le ministère de la transition écologique et solidaire définit la stratégie énergétique et climatique du gouvernement français. Concrètement, il est prévu que les quatre dernières centrales thermiques à charbon françaises soient fermées d'ici 2022 et que 14 réacteurs nucléaires soient fermés d'ici 2035 de sorte que la part d'électricité provenant du nucléaire atteigne 50 % de la production totale.¹

Le gouvernement prévoit une consommation constante d'énergie. Il préconise donc une augmentation de la production d'électricité à partir d'énergie renouvelable pour maintenir une production stable. La capacité installée devrait passer de 48,6 GW en 2017 à 73,5 GW en 2023 et entre 101 à 113 GW en 2028. Pour cela, un développement de l'éolien terrestre, de l'éolien en mer et du solaire photovoltaïque est attendu. Les augmentations de production prévues ont été publiées en janvier 2020 dans une synthèse de la programmation pluriannuelle de l'énergie.¹ (Table 1)

	2023	2028
Hydroélectricité	25,7	26,4-26,7
Eolien terrestre	24,1	33,2-34,7
Eolien en mer	2,4	5,2-6,2
Photovoltaïque	20,1	35,1-44,0
Biomasse solide	0,8	0,8
Biogaz-Méthanisation	0,27	0,34-0,41
Géothermie	0,024	0,025
Total	73,5	101 à 113

Table 1 : Objectifs de la programmation pluriannuel de l'énergie en matière de production d'électricité renouvelable par filière en (GW)¹

Contrairement à l'énergie thermique et à l'énergie nucléaire, ces sources d'électricité sont par nature intermittentes. Il est donc indispensable de développer des infrastructures pour stocker l'énergie électrique entre l'instant où elle est produite et l'instant où elle est utilisée. Il existe de nombreux moyens de stocker de l'énergie. Nous pouvons les classer en deux catégories : le stockage d'électricité sous forme physique ou sous forme chimique.

Le stockage d'électricité à grande échelle sous forme physique peut se faire sous forme d'énergie potentielle de pesanteur via des stations de pompage-turbinage ou sous forme de calorie en chauffant de l'eau ou un sel fondu à haute température.

Deux types de stockage d'électricité sous forme chimique existent. Le premier est le stockage sous forme électrochimique. L'avantage de cette méthode est le bon rendement de conversion énergétique. Elle nécessite cependant une quantité importante de métaux et d'alcalins et des infrastructures complexes ce qui limite son application à large échelle. Le second est le stockage d'énergie par production de molécules énergétiques. Ces procédés prennent le nom de Power to Gaz ou Power to Fuel selon que la molécule produite soit gazeuse ou liquide. L'énergie est stockée ici sous la forme de liaisons chimiques.

Une façon simple de réaliser cette forme de stockage est de réaliser l'électrolyse de l'eau, pour produire une molécule énergétique : le dihydrogène. Le dihydrogène peut être ensuite utilisé dans une pile à combustible ou brûlé pour obtenir de nouveau de l'énergie électrique. Cependant, le stockage direct de l'hydrogène est difficile. Le dihydrogène est une molécule de petite taille. De nombreux matériaux sont donc poreux vis-à-vis de cette molécule. De plus, pour obtenir une densité énergétique correcte il est nécessaire de compresser l'hydrogène à des pressions de l'ordre de quelques centaines de bar ou de le liquéfier. D'une part, cela rend le stockage du dihydrogène plus dangereux et d'autre part ces étapes de compression ou de liquéfaction sont très coûteuses énergétiquement.

Pour surmonter cette difficulté, le dihydrogène peut être stocké en le faisant réagir pour former des hydrures métalliques ou des molécules organiques. Le stockage du dihydrogène par réaction avec le dioxyde de carbone est une piste intéressante. Elle permet de produire une grande variété de molécules organiques : l'acide formique, le méthanol, le méthane (réaction de Sabatier) ou des hydrocarbures à plus longues chaînes (réaction de Fischer-Tropsch). La faisabilité de certaines de ces réactions a déjà été testée à l'échelle industrielle. Par exemple, le projet Helmeth a réalisé le stockage d'énergie électrique par électrolyse de l'eau pour former du dihydrogène. Celui-ci est ensuite utilisé pour réduire du CO₂ en méthane par la réaction de Sabatier.

Dans cette introduction, nous allons nous intéresser plus particulièrement à la synthèse du méthanol à partir du dioxyde de carbone pour le stockage d'énergie (Figure 1). Le méthanol est un composé intéressant pour cette application car il est liquide et a une bonne densité énergétique, d'environ 20 MJ.kg⁻¹, ce qui est environ la moitié de l'essence. De plus, l'énergie stockée sous forme de méthanol peut être convertie en énergie électrique par plusieurs moyens.

Le premier est de faire réagir le méthanol avec de l'eau pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. C'est l'exacte réaction inverse de celle qui a permis la production du méthanol à partir de dioxyde de carbone. L'hydrogène peut ensuite être utilisé dans une pile à combustible. Certaines voitures électriques fonctionnent de cette manière.

Le second est d'utiliser le méthanol dans une pile à combustible à méthanol direct. C'est une pile à combustible à membrane échangeuse de protons dans laquelle le méthanol est directement oxydé par le dioxygène. Cette pile, facilement miniaturisable, a notamment été utilisée par la NASA dans des

applications en aéronautique. Son utilisation a été envisagée pour alimenter des équipements portables.²

Le troisième est d'utiliser le méthanol comme combustible pour le fonctionnement d'une centrale thermique. Des tests, à l'échelle pilote, réalisés par une joint-venture entre l'entreprise Dor Chemicals et l'Israel Electric Corporation montrent des performances comparables à un système alimenté par du fioul. Les émissions d'oxyde d'azote et d'oxyde de soufre sont aussi plus faibles en utilisant le méthanol.³ Enfin, il est aussi possible d'utiliser le méthanol comme carburant de moteur à explosion pur ou en mélange avec d'autres carburants.

Le méthanol peut être produit à partir du dioxyde de carbone (Figure 1). Ce procédé a été mis en place à l'échelle industrielle par la société Carbon Recycling International en Islande dans l'usine : « George Olah's renewable methanol plant » (Figure 2). Cette usine produit 4000 tonnes de méthanol par an à partir d'un flux de CO₂ issue d'une centrale géothermique voisine et d'hydrogène produit sur site par électrolyse de l'eau.⁴

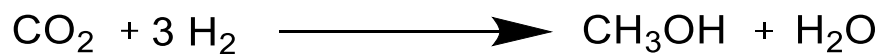


Figure 1 : Réaction de réduction du dioxyde de carbone en méthanol



Figure 2 : Vue aérienne de la George Olah's renewable methanol plant, Reykjavic, Islande⁴

La réaction est réalisée à 250°C sous une pression de 100 bar de H₂(g). Un catalyseur hétérogène à base d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc est utilisé comme pré-catalyseur pour cette réaction.⁵

Les conditions de réactions drastiques, hautes température et pression, nécessaires à la synthèse du méthanol, entraînent d'importants coûts énergétiques. De plus, des calculs thermodynamiques

réalisés par Jiang et al. (Figure 3), montre que la formation de méthanol à l'équilibre lors de cette réaction est favorisée à basse température.⁶ Cela tient au fait que cette réaction est exothermique.

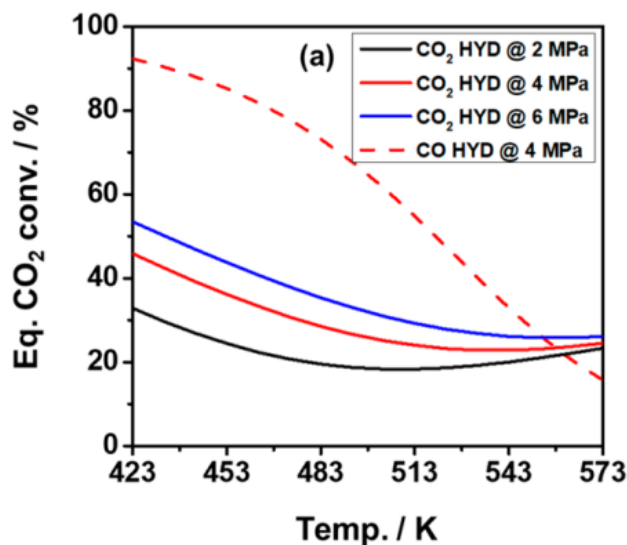


Figure 3 : Conversion de CO₂ et de CO en méthanol à l'équilibre pour des pressions de H₂ différentes en fonctions de la température. Figure extraite des travaux de Jiang et al.⁶

Ces deux raisons montrent que le développement de catalyseurs plus actifs, c'est-à-dire fonctionnant à des pressions de H₂(g) plus faible et surtout à des températures plus faibles, pour la conversion du CO₂ en méthanol est une voie prometteuse pour faciliter l'industrialisation de cette synthèse.

Ce raisonnement peut être généralisé à bien d'autres réactions mettant en jeu des petites molécules. En effet, l'utilisation de conditions de réactions plus douces est toujours un avantage d'un point de vue énergétique. De plus, elles permettent d'accéder à des produits moins stables puisque des conditions drastiques favorise la formation des espèces les plus stables thermodynamiquement. Ces espèces moins stables, c'est-à-dire plus réactives sont, en général, plus intéressantes pour l'industrie chimique.

C'est pourquoi, dans le cadre de ces travaux de thèse nous nous sommes intéressés au développement de catalyseurs hétérogènes plus actifs pour transformer des petites molécules dans des conditions douces.

Références

- (1) Ministère de la transition écologique et solidaire. *Stratégie Française Pour l'énergie et Le Climat : Programmation Pluriannuelle de l'énergie*; 2020.
- (2) Kamarudin, S. K.; Achmad, F.; Daud, W. R. W. Overview on the Application of Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) for Portable Electronic Devices. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34* (16), 6902–6916. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.013>.
- (3) Dor Chemicals et Israel Electric Corporation. *Methanol as a Low Cost Alternative Fuel for Emission Reduction in Gas Turbines*; 2012.
- (4) Carbon Recycling International. Projects <https://www.carbonrecycling.is/projects#project-goplant>.
- (5) Extance, A. Carbon dioxide-to-methanol catalyst ignites 'fuel from air' debate <https://www.chemistryworld.com/news/carbon-dioxide-to-methanol-catalyst-ignites-fuel-from-air-debate/9339.article>.
- (6) Jiang, X.; Nie, X.; Guo, X.; Song, C.; Chen, J. G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>.

Chapitre I : Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

Table des matières

1	Les différentes stratégies de développement d'un catalyseur hétérogène métallique.	28
1.1	Utilisation d'un support	28
1.2	Utilisation d'un support non innocent	28
1.3	Nano structuration du catalyseur	29
1.4	Inclusion de modificateurs (« promoters »)	30
2	Utilisation d'espèces moléculaires pour modifier la réactivité de surface	31
2.1	Un exemple classique d'amélioration d'un catalyseur hétérogène par ajout d'un additif moléculaire	31
2.2	Différentes stratégies d'amélioration de catalyseur hétérogène par ajout d'additifs moléculaires	33
2.2.1	Donation de densité électronique de l'additif moléculaire à la nanoparticule métallique.	33
2.2.2	Réaction non concertée de l'additif moléculaire et de la nanoparticule métallique avec le substrat.....	34
2.2.3	Réaction concertée de l'additif moléculaire et de la nanoparticule métallique avec le substrat	35
3	Vers une réactivité de type « Paire de Lewis Frustrée » avec un partenaire dans la phase solide	36
3.1	Des mécanismes moléculaires faisant appel à l'action combinée d'un acide et d'une base de Lewis	36
3.1.1	Dissociation hétérolytique de H ₂ par des complexes organométalliques.....	36
3.1.2	La chimie des Paires de Lewis Frustrée moléculaires (FLP).....	37
3.2	Une revue de la littérature des systèmes catalytiques utilisant la combinaison d'un partenaire dans la phase solide et d'un partenaire de Lewis	39
3.3	Une réactivité de type FLP avec un partenaire moléculaire et un partenaire dans la phase solide.	44
4	Quelles sont les caractéristiques cruciales pour obtenir une interaction de type FLP homogène ou FLP semi-hétérogène ?	46
4.1	Une étude théorique sur les paramètres cruciaux à la réalisation d'une interaction FLP homogène	46

4.2	Les enseignements de l'étude du groupe de Papai pour la réalisation d'une interaction de type FLP semi-hétérogène ?	48
5	Comment prouver un mécanisme de type ABC semi-hétérogène et FLP semi-hétérogène ?	48
5.1	Les méthodes proposées dans la littérature pour caractériser un mécanisme FLP homogène	49
5.2	Les méthodes expérimentales pour caractériser un mécanisme FLP semi-hétérogène	51
5.3	Les apports de la modélisation pour prouver un mécanisme FLP semi-hétérogène	59
5.4	Bilan sur les mécanismes proposés ABC semi-hétérogène proposées dans la littérature.	61
6	Le choix de la nature de la nanoparticule et des espèces moléculaires pour réaliser une réactivité de type FLP semi-hétérogène.....	62
6.1	L'intérêt de réaliser la synthèse des nanoparticules par la voie colloïdale	62
6.2	La nature des nanoparticules	63
6.3	La nature des ligands	64
6.4	La réactivité en solvant	64
7	Une brève revue de l'hydrogénation de substrats base de Lewis catalysée par le cuivre.....	65
8	Méthodologie pour le développement d'un système nanoparticule/base de Lewis actif en catalyse via une interaction FLP semi-hétérogène	68
8.1	Synthétiser des nanoparticules de cœur inorganique, de surface inorganique et de surface organique de compositions contrôlées	68
8.2	Tester la stabilité de la nanoparticule lors de l'ajout de ligands	68
8.3	Obtenir une quantité de nanoparticules suffisantes pour effectuer des tests catalytiques	69
8.4	Réaliser une réaction catalysée par des nanoparticules seules en solution colloïdale	69
8.5	Réaliser une réaction catalysée par un couple : nanoparticule et base de Lewis	69
8.6	Réaliser une réaction catalysée par un couple : nanoparticule et base de Lewis via une interaction FLP semi-hétérogène	69
9	Annonce du plan.....	69
10	Références.....	71

Notre objectif dans ces travaux de thèses est de développer un catalyseur hétérogène métallique actif pour l'activation de petites molécules dans des conditions douces.

1 Les différentes stratégies de développement d'un catalyseur hétérogène métallique.

Nous décrivons dans cette partie les stratégies mises en œuvre pour l'amélioration de catalyseurs dont la phase active est métallique. Avant de commencer, je souhaiterais insister sur un point. Il n'est pas question ici de faire une revue exhaustive de la littérature mais plutôt de discuter quelques concepts et travaux utiles à l'interprétation des résultats des chapitres qui suivront.

1.1 Utilisation d'un support

Une stratégie classique en catalyse hétérogène est de déposer la phase active d'un catalyseur sur un support qui est souvent un oxyde ou un matériau à base de carbone. L'utilisation du support permet de disperser la phase active pour en augmenter la surface spécifique et donc l'activité. Dans le cas où la phase active est de dimension nanométrique, l'utilisation du support qui a une plus grande taille facilitera la récupération de la phase active pour sa réutilisation.

L'utilisation d'un support limite la variété des compositions chimiques de la phase active lorsque celle-ci est préparée directement sur le support, par imprégnation d'un précurseur puis transformation (calcination, réduction, etc.). En effet, bien plus de compositions chimiques différentes sont accessibles en utilisant une synthèse colloïdale dans laquelle la stœchiométrie des réactifs, le choix des solvants, l'adjonction de ligands, etc. sont libres.

1.2 Utilisation d'un support non innocent

Au-delà de son rôle dans la dispersion de la phase active, la nature du support peut dans certains cas jouer un rôle sur l'activité catalytique et la stabilité du catalyseur. On parle dans ce cas de « strong-metal-support-interaction ». La nature du support peut influencer les propriétés électroniques de la phase active et sa géométrie et donc sa stabilité. De plus, à l'interface, la transformation des réactifs peut être induite par une action coopérative des deux phases.

Un exemple classique est le rôle de ZnO dans le catalyseur Cu/ZnO pour l'hydrogénation CO₂ et de CO en méthanol (Figure 1). Une étude menée par Klier montre qu'un catalyseur à base de Cu(0) seul a une activité spécifique inférieure à 10⁻⁸ kg.m⁻².h⁻¹ tandis qu'un catalyseur Cu(0)/ZnO a une activité de 3,63 x 10⁻⁵ kg.m⁻².h⁻¹ pour un mélange CO/CO₂/H₂ = 24/6/70 à 75 bar et 250 °C.¹

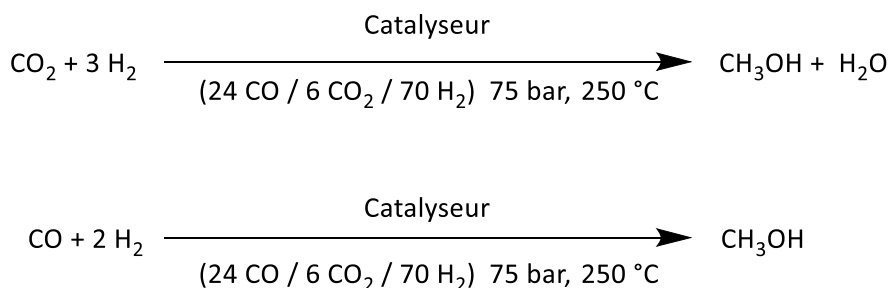


Figure 1: Réactions d'hydrogénations du monoxyde et du dioxyde de carbone par le dihydrogène et conditions réactionnelles décrites dans l'étude de Klier¹

Le rôle exact joué par l'oxyde de zinc est encore discuté. Deux hypothèses prévalent. Soit la réactivité se produirait à l'interface entre Cu(0) et ZnO, soit un alliage de Cu et de Zn formé à l'interface des deux phases serait responsable de la réactivité.²

1.3 Nano structuration du catalyseur

Une façon classique d'augmenter l'activité catalytique d'un catalyseur est d'en augmenter le nombre de sites actifs. Pour cela, on peut nanostructurer le catalyseur pour augmenter sa surface spécifique. C'est la raison même qui pousse à utiliser des nanoparticules en tant que catalyseur.

Cette stratégie se heurte à deux limitations principales. La première est que la nanostructuration du catalyseur en diminue la stabilité. En effet, des nanoparticules de petite taille vont avoir tendance à s'agréger lors des étapes de catalyse diminuant ainsi le nombre d'atomes disponibles pour l'action catalytique. La seconde est que la surface spécifique d'un catalyseur n'est pas le seul paramètre gouvernant la réactivité d'un catalyseur. Lorsque la taille de la phase active descend en dessous de 10 nm, d'autres effets apparaissent, comme un changement de la nature électronique de la nanoparticule, une réorganisation de la surface ou enfin des effets de rayon de courbures.

Un exemple soulignant ce point a été proposé par Herranz et *al.* Ces travaux montrent que l'activité de nanoparticules de cobalt sur un support de silice pour la réduction de CO par H₂ en CH₄ augmente avec leur taille (Figure 2). Pour expliquer ce résultat surprenant, les auteurs supposent que la dissociation de H₂, étape limitante, nécessite le concours d'un nombre d'atome de cobalt supérieur à 4. De tels sites sont présents dans des quantités moindres pour les petites nanoparticules car elles ont un plus petit rayon de courbure.³

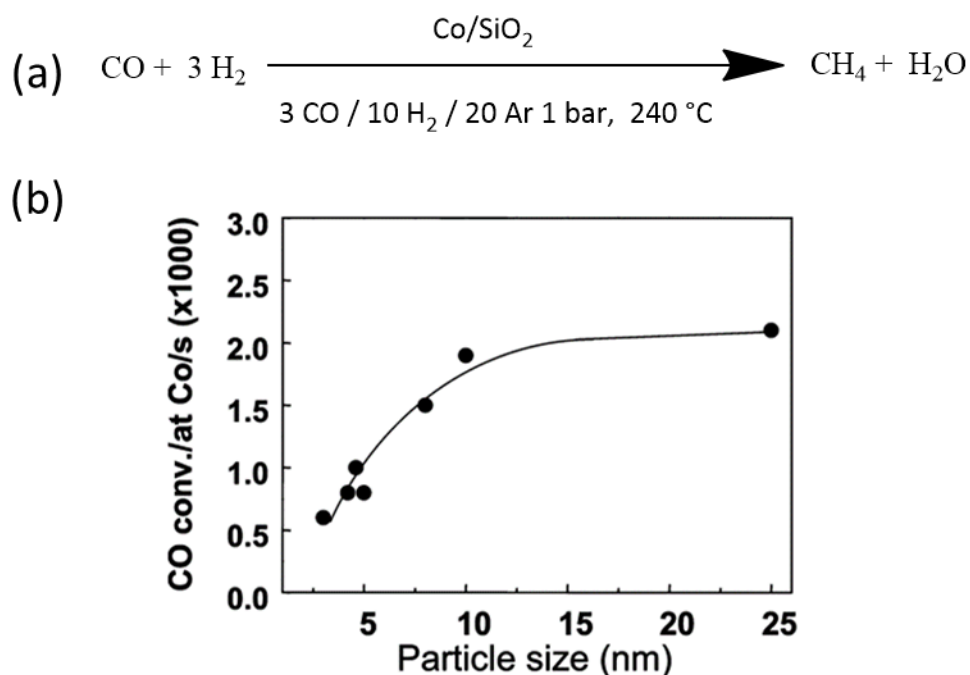


Figure 2 : (a) Bilan réactionnel de la réduction du monoxyde de carbone en méthane par le dihydrogène catalysée par des nanoparticules de cobalt sur un support de silice, (b) Evolution de la conversion de CO normalisée par la quantité d'atomes de cobalt pour des catalyseurs ayant une phase active de Co de taille variable. Figure (b) extraire de l'article³

1.4 Inclusion de modificateurs (« promoteurs »)

Il est possible d'optimiser les performances d'un catalyseur supporté en ajoutant un modificateur après synthèse. Dans une étude réalisée par Bansode et al., un catalyseur de cuivre supporté sur de l'alumine pour la réduction du CO_2 en méthanol est amélioré par ajout de barium.⁴ Dans le catalyseur, le barium se trouve en majorité sous la forme de carbonate de barium nanocristallin sur le support d'aluminium. Sa présence a deux effets (Figure 3). Premièrement, la sélectivité de la réaction pour le méthanol augmente de 46,6 % à 62,2 %. Le barium diminue l'acidité de Lewis et l'accessibilité de l'alumine, entraînant une chute de la formation de diméthyléther. Deuxièmement, la conversion du CO_2 augmente de 2,4 % à 3,6 %. Ce résultat est expliqué par des expériences de désorption programmée du CO_2 sous atmosphère de H_2 qui montrent la plus grande capacité de fixation de CO_2 du catalyseur modifié. Ces analyses montrent que les quantités de formiates et de carbonates sont plus importantes pour le catalyseur modifié.

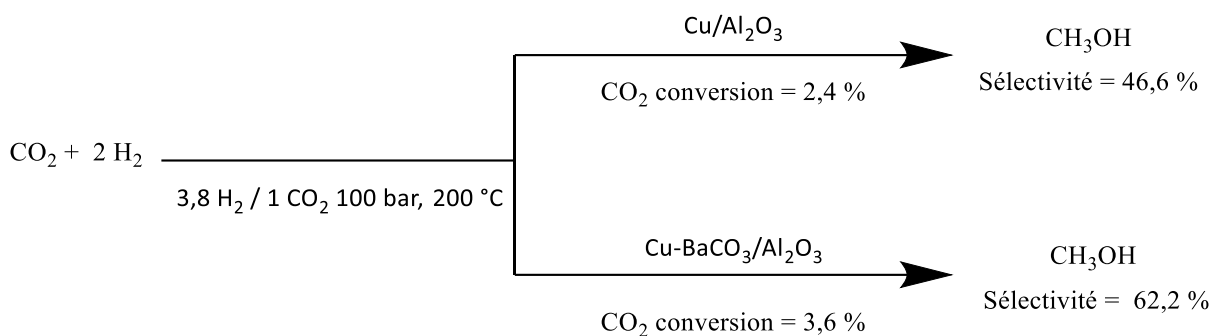


Figure 3 : Réaction de formation du méthanol à partir du dioxyde de carbone et du dihydrogène, conversion du dioxyde de carbone et sélectivité pour le méthanol lors de la catalyse par des nanoparticules de cuivre sur un support d'alumine sans et avec addition d'un modificateur à base de barium.

En complément des stratégies décrites ci-dessus, il est possible d'ajouter des espèces moléculaires pour modifier la réactivité de surface. Dans ces travaux de thèse, c'est cette stratégie que nous allons explorer.

2 Utilisation d'espèces moléculaires pour modifier la réactivité de surface

2.1 Un exemple classique d'amélioration d'un catalyseur hétérogène par ajout d'un additif moléculaire

L'idée d'utiliser des additifs moléculaires pour modifier des catalyseurs hétérogènes a été exploitée dès les années 1950. Lindlar a développé un catalyseur à base de palladium déposé sur un carbonate de calcium et modifié par ajout d'acétate de plomb pour l'hydrogénation sélective des alcynes en alcènes. L'ajout de quinoléine dans le milieu réactionnel augmente la sélectivité de la réaction vers la formation de l'alcène.⁵

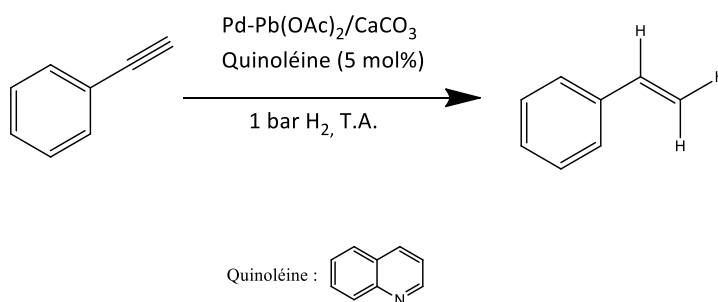


Figure 4 : Réaction d'hydrogénation du phénylacétylène en styrène par un catalyseur de palladium déposé sur du carbonate de calcium empoisonné par de l'acétate de plomb et de la quinoléine

Deux explications ont été données pour expliquer ce phénomène. La première, proposée par Spencer et *al.*, est que la quinoléine se lie moins fortement que l'alcyne mais plus fortement que l'alcène aux sites d'hydrogénation.⁶ De ce fait, l'hydrogénation s'arrête à l'alcène car celui-ci ne peut pas se coordonner à la surface du catalyseur. La seconde, proposée par Cooke et *al.*, est que la quinoléine

donne de la densité électronique au palladium en s'y coordonnant. Ainsi, de la densité électronique est transmise aux hydrures de surfaces, les rendant plus nucléophiles. Sachant que les alcynes sont plus réactifs que les alcènes vis-à-vis d'une addition nucléophile, l'ajout de quinoléine favorise la réaction de l'alcyne.⁷

Malheureusement, dans de nombreux cas, l'ajout d'un additif moléculaire a aussi pour conséquence de diminuer l'activité du catalyseur hétérogène.⁸ Par exemple, l'ajout de thiol ou d'une amine tertiaire, la N-méthylproline, sur des clusters de platine a pour conséquence de diminuer leur activité pour l'hydrogénation de composés carbonylés.⁹ Le même effet a été démontré sur cette réaction sur des nanoparticules de platine supportées sur de l'alumine lors de l'ajout de thiol.¹⁰ Les molécules ajoutées se lient de manière forte et neutralisent les sites actifs de la nanoparticule, ce qui diminue le nombre de sites disponibles pour l'acte catalytique. D'autres exemples d'un tel effet avec des catalyseurs à base de cuivre et d'or seront donnés dans la partie suivante.

Pour contourner ce problème, des groupes de recherche se sont attelés à étudier finement les effets des ligands et de la nature du catalyseur hétérogène pour obtenir des systèmes plus actifs. Plusieurs modes d'activation d'un catalyseur ont été décrits dans la littérature. Chacune des sections suivantes décrira l'un de ces modes.

2.2.2 Réaction non concertée de l'additif moléculaire et de la nanoparticule métallique avec le substrat

L'additif moléculaire peut aussi réagir directement avec le substrat avant que le catalyseur hétérogène n'intervienne. Un tel mécanisme a été proposé par le groupe de Rossi pour l'activation de l'acide formique par un système composé de nanoparticules d'or supportées sur de la silice et d'amines tertiaires basiques ($pK_a > 10$). En utilisant ce système, ils parviennent à réaliser l'hydrogénation d'alcyne ou l'amination réductive de composés carbonylés par un composé nitroaromatique (Figure 6a).¹³ Le mécanisme est schématisé en Figure 6b.

La première étape consiste en la déprotonation de l'acide formique par l'amine. L'ion formate formé réagit ensuite avec la nanoparticule d'or pour donner un hydruure de surface et du CO_2 . L'hydruure et le proton porté par l'ion ammonium sont ensuite transférés sur le substrat à hydrogéner. Des expériences réalisées avec des acides formiques deutérés confirment que le mécanisme n'est pas concerté. En effet, les réactions réalisées avec $DCOOH$ et $DCOOD$ conduisent à un effet isotopique de valeur proche, de 5,2 et 5,5 respectivement. Cela montre que la formation de l'hydruure de surface, l'étape cinétiquement déterminante n'implique pas le proton acide de l'acide formique. La déprotonation de l'acide formique et la formation de l'hydruure adviennent séparément. Un tel mécanisme avait été suggéré auparavant pour la réduction d'alcynes et d'amines hétéroaromatiques par des nanoparticules d'or supportées respectivement par TiO_2 ou par de la silice greffée par des groupements amines.^{14,15}

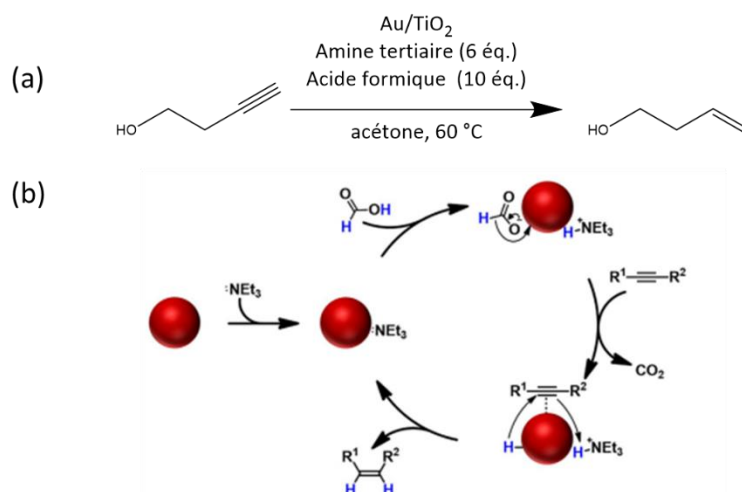


Figure 6 : (a) Schéma réactionnel et (b) mécanisme de l'hydrogénation du 3-butyn-1-ol avec des nanoparticules d'or supportées par de la silice modifiée. Figure (b) extraite de l'article¹³.

2.2.3 Réaction concertée de l'additif moléculaire et de la nanoparticule métallique avec le substrat

L'additif moléculaire et la nanoparticule peuvent aussi réagir de manière concertée pour activer une petite molécule. Un cas de ce type a été proposé par Ren et *al.*⁸ Il s'agit de l'hydrogénation de la quinoléine et de composés dérivés par différents catalyseurs de métaux précieux supportés par TiO₂. Dans le seul cas du catalyseur Au/TiO₂, la quinoléine et ses produits d'hydrogénation catalysent l'hydrogénation de la quinoléine elle-même.

Le clivage du dihydrogène est l'étape cinétiquement déterminante dans ce type de réaction. Pour clarifier le rôle de la quinoléine, des tests d'échange hydrogène-deutérium ont donc été réalisés avec un mélange de H₂ et de D₂. Sur l'or, ils montrent que la vitesse d'échange hydrogène-deutérium est supérieure en présence de quinoléine alors qu'elle est diminuée sur d'autres métaux nobles comme le palladium, le platine et le ruthénium (Figure 7).

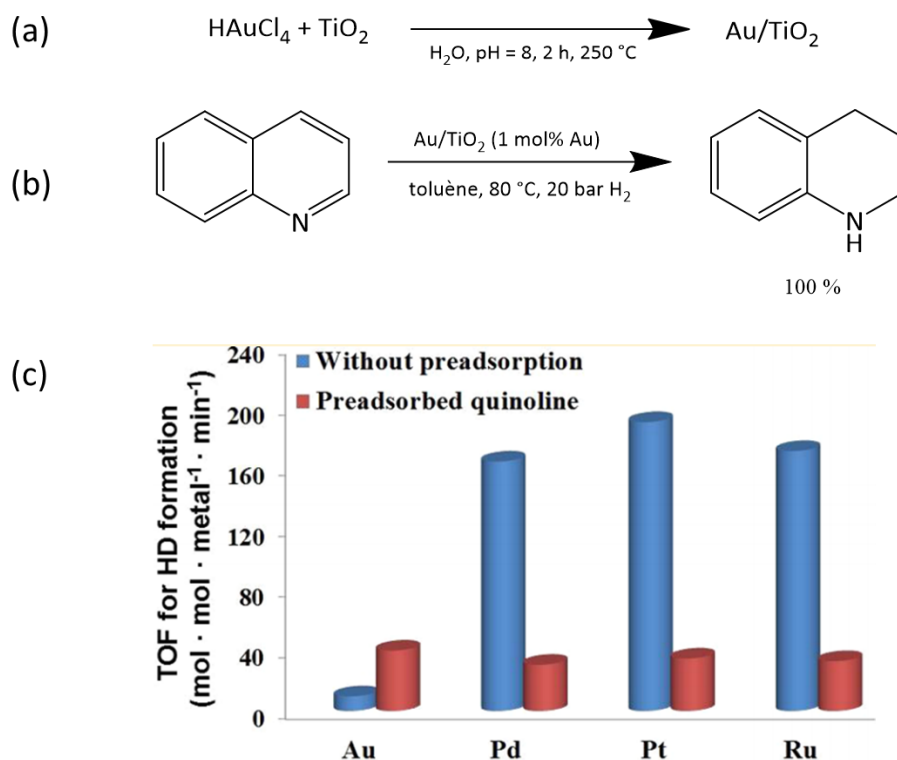


Figure 7 : (a) Procédure de synthèse du catalyseur de nanoparticules d'or supportées par du dioxyde de titane, (b) Réduction de la quinoléine catalysée par le catalyseur à base d'or, (c) Vitesse de formation de H-D par mole de métal avec et sans préadsorption de la quinoléine. Figure (b) extraite de l'article ⁸.

Pour expliquer ce résultat, les auteurs proposent que l'azote de la quinoléine pourrait jouer le rôle de base de Lewis pour favoriser la dissociation de H₂. Ce résultat est confirmé par des calculs théoriques utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) montrant que l'adsorption de la quinoléine est bien moins favorisée sur l'or que sur le platine par exemple. L'énergie d'adsorption de la quinoléine en configuration plane sur une surface plane d'or serait de 7 kcal.mol⁻¹ pour Au et de 40 kcal.mol⁻¹ pour

Pt.^{8,16} Le doublet non liant de l'azote serait donc plus libre d'interagir avec H₂ pour le dissocier dans le cas de Au que dans le cas de Pt.

L'idée de s'appuyer sur l'utilisation concertée de deux partenaires, un acide de Lewis, comme une nanoparticule d'or, et une base de Lewis, comme la quinoléine, est une voie séduisante pour augmenter la réactivité des catalyseurs. Ce moyen a en fait été l'objet d'études plus approfondies en chimie moléculaire. Il nous semble pertinent à ce stade de s'attarder sur ce domaine plus mûr afin d'en tirer des enseignements pour le développement de catalyseurs hétérogènes activés par des additifs moléculaires.

3 Vers une réactivité de type « Paire de Lewis Frustrée » avec un partenaire dans la phase solide

3.1 Des mécanismes moléculaires faisant appel à l'action combinée d'un acide et d'une base de Lewis

3.1.1 Dissociation hétérolytique de H₂ par des complexes organométalliques

Des mécanismes mettant en jeu l'action concertée d'une base et d'un acide de Lewis ont été démontrés pour expliquer la réactivité de complexes de métaux de transition, notamment dans le cas de l'hydrogénation d'imine et de dérivés carbonylés. La dissociation hétérolytique du dihydrogène est assistée, soit par un ligand lié au centre métallique, soit par le solvant, soit par le substrat à hydrogéner. Le centre métallique réagit en tant qu'acide de Lewis pour former une liaison métal hydrure et l'espèce assistante capture le proton de manière concertée. Ce type de mécanisme a été démontré pour des complexes d'or, de manganèse et de ruthénium.^{17,18} Nous développerons dans le détail l'exemple de l'hydrogénation de cétones par deux complexes de ruthénium : Ru(PPh₃)(H)(NH₂CMe₂CMe₂NH) (**[A]**) et Ru(binap)(H)(NH₂CMe₂CMe₂NH) (binap : 2,2'-bis(diphénylphosphino)-1,1'-binaphtyle) (**[B]**).¹⁹ Les structures de ces complexes, le bilan et le mécanisme de la réaction sont donnés en Figure 8a. La première étape consiste en la liaison non dissociative de H₂ avec le centre de ruthénium. H₂ réagit ensuite pour former un hydrure sur le centre métallique et un proton sur le groupement amine secondaire directement lié à l'atome de ruthénium. L'hydrure et le proton sont ensuite transférés de manière concertée sur la double liaison du groupement cétone.

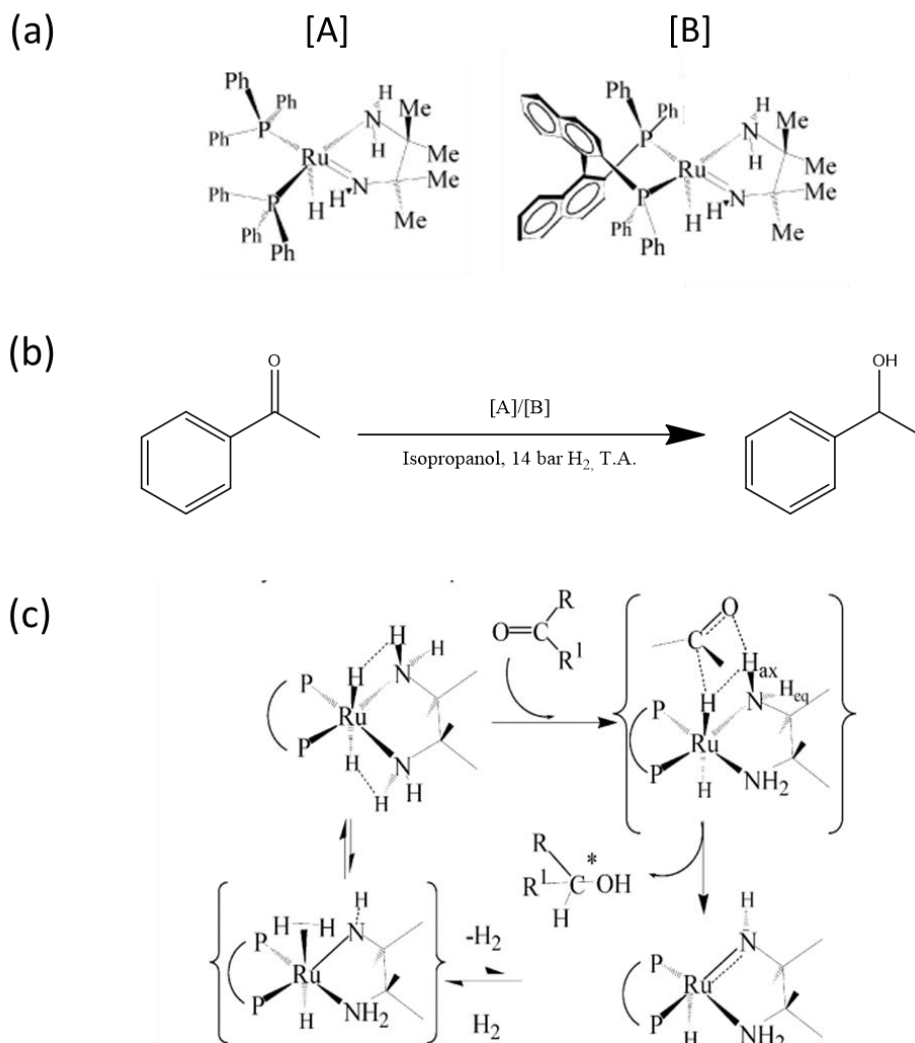


Figure 8 (a) Structure des complexes [A] et [B], (b) bilan réactionnel et (c) mécanisme de l'hydrogénation de la phénylacétone catalysée par les complexes [A] et [B]. Figure (a) et (c) extraite de l'article ¹⁹.

3.1.2 La chimie des Paires de Lewis Frustrée moléculaires (FLP)

Bien qu'il existe des exemples antérieurs, la chimie des Paires de Lewis Frustrées (FLP) moléculaires a été développée à partir de 2006, principalement par les groupes de Gerhard Erker et Douglas Stephan. Il s'agit de la combinaison d'un acide et d'une base de Lewis stériquement encombrés. Ceux-ci forment un adduit de Lewis lâche dans lequel une petite molécule peut être insérée et réagir de manière concertée en tant qu'acide de Lewis avec la base de Lewis et en tant que base de Lewis avec l'acide de Lewis. Cette étape peut conduire à dissocier la molécule, c'est le cas lorsque H₂ réagit, ou non, quand CO₂ réagit. Cette étape forme donc un ou deux produits. Le ou les produits de cette réaction sont plus réactifs que la molécule initiale. La chimie des FLP permet donc d'activer des petites molécules. Le point clef qui fait l'intérêt de la chimie des FLP est l'encombrement autour de l'acide et la base de

Lewis. Celui-ci permet de stabiliser ces deux sites très réactifs qui sont de plus susceptibles de réagir de manière complémentaire.

La réactivité de nombreuses molécules comme H_2 , CO_2 , des alcènes, des diènes, des alcynes et des boranes a été explorée. Un exemple classique de la chimie des FLP est la dissociation hétérolytique du dihydrogène par la combinaison d'une phosphine encombrée et d'un borane encombré, l'une très fortement basique, et l'autre, très fortement acide. La tri-tertbutylphosphine (tBu_3P) et le trispentafluorophénylborane $B(C_6F_5)_3$ permettent de cliver H_2 sous une pression de 1 bar et à température ambiante (Figure 9).²⁰

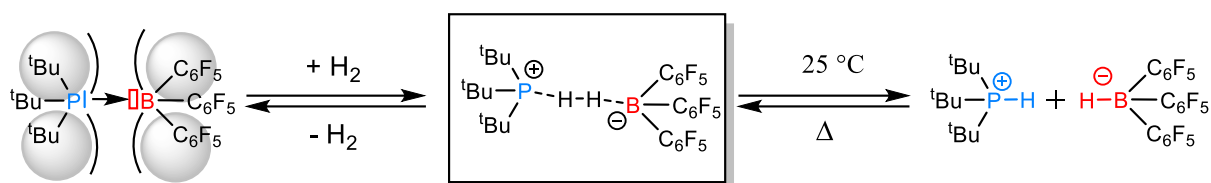


Figure 9 : Schéma réactionnel du clivage du dihydrogène par la tri-tertbutylphosphine et le trispentafluorophénylborane

Une fois le dihydrogène activé, l'hydrure et le proton formés peuvent être transférés pour réduire des molécules. Par exemple, un système composé d'une paire de Lewis frustrée intramoléculaire : $(C_6H_2Me_3)_2P(C_6F_4)B(C_6F_5)_2$ a été utilisé pour la réduction catalytique d'imines encombrées dans des conditions de températures comprises entre 80 et 120 °C et de pressions comprises entre 1 et 5 bar.²¹

Le transfert de l'hydrure et du proton depuis l'acide et la base de Lewis sur un substrat plus difficilement réductible comme CO_2 est plus délicat. Le groupe de O'Hare a tout de même réussi à réaliser la réduction sélective du CO_2 en méthanol avec un rendement de 20-25 % en utilisant une paire de Lewis frustrée composée de la tétraméthylpiperidine et du trispentafluorophénylborane. Les conditions sont relativement plus drastiques : 6 jours, 160 °C sous une pression de 1 à 2 bar.²² Un seul autre exemple de système homogène d'hydrogénation du CO_2 par H_2 sans métaux de transition a été développé. Il utilise aussi une réactivité de type FLP.²³

En organocatalyse, les réactions d'hydrogénation n'utilisant pas de système FLP sont rares et utilisent des conditions dures. A titre de comparaison, Stephan présente comme un des rares exemples d'hydrogénation par H_2 sans métaux de transition, l'hydrogénation de la benzophénone par H_2 développée Walling et Bollyky. Pour ce substrat relativement réactif, les conditions de réactions sont extrêmement dures : 0,2 équivalent de $KOtBu$, 200 °C et une pression de H_2 supérieure à 100 bar.^{24,25}

Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

Ces deux exemples montrent que la réactivité FLP permet de réaliser des réactions dans des conditions bien plus douces que pour les systèmes d'organocatalyse classique, voir même des réactions autrement inenvisageables.

3.2 Une revue de la littérature des systèmes catalytiques utilisant la combinaison d'un partenaire dans la phase solide et d'un partenaire de Lewis

Nous venons de voir comment l'action concertée entre acide et base de Lewis a été utilisée en catalyse homogène. Regardons maintenant ce qu'il en est dans le cas de la catalyse hétérogène. Nous définissons un mécanisme ABC (acide-base de Lewis concerté) semi-hétérogène comme un mécanisme catalytique mettant en jeu l'action concertée d'un acide ou d'une base de Lewis qui est un atome de surface d'un solide avec respectivement une base ou un acide de Lewis moléculaire. Dans cette partie, nous décrirons les travaux proposant une réactivité ABC semi-hétérogène. La Table 1 contient les caractéristiques des systèmes catalytiques trouvés dans la littérature pour lequel un tel mécanisme a été proposé.

Entrée	Catalyseur hétérogène	Base de Lewis	Base de Lewis différente du substrat	Base de Lewis ancrée sur la nanoparticule	Substrat	Phase de la réaction	Température (°C)	Pression H ₂ (bar)	Tailles des nanoparticules (nm)	Etude mécanistique	Etude DFT	Réf.
1	Au/TiO ₂	Quinoléines et dérivées	Non	Non	/	Toluène	60	20	2	Non	Non	⁸
2	Au	N-benzylidéneméthylamine et Benzonitrile	Non	Non	/	Benzonitrile	50	20	> 50	Non	Oui ²⁶	²⁶
4	Ag/SiO ₂	Propyne	Non	Non	/	Gaz (Flux)	100-250	0,625	2,5	Oui	Oui ²⁷	²⁷
5	Au/SiO ₂	Benzaldéhyde	Non	Non	/	Isopropanol	100	6	2,5	Non	Non	²⁸
6	Au ₂₅ (SR) ₁₈	Aldéhydes et cétones conjuguées	Non	Non	/	Toluène et éthanol	T.A.	20	1	Non	Oui ²⁹	³⁰
7	Au	Pyridine	Oui	Non	Nitrobenzaldéhyde	Eau	80	20	25 ± 5	Non	Non	
8	Au/TiO ₂	Triéthylamine	Oui	Non	CO ₂	Triéthylamine	40	20 et 20 bar CO ₂	2-3	Non	Oui ³¹	³²
9	Au/SiO ₂	Amines hétéroaromatiques	Oui	Oui	Aldéhydes	Isopropanol	100	6	2,5	Oui	Non	²⁸
10	Au/SiO ₂	Amines bidentes	Oui	Oui	Alcynes	Ethanol	80	6	2,5	Oui	Oui ³³	³³
11	Pt/Al ₂ O ₃	Proline et 6-aminocyclohexanol	Oui	Oui	Acétophénone	Cyclohexane	T.A.	20	1,2	Oui	Non	³⁴
12	Ru/PVP	Polyvinylpyrrolidone (groupe pyridine)	Oui	Oui	Amines cycliques aromatiques	THF	120-150	10-50	3,1	Oui	Non	³⁵
13	Au/SiO ₂	Oxydes de phosphine secondaire	Oui	Oui	Aldéhydes	THF	60	40	1,2-2,2	Non	Oui ³⁶	^{37,38}

Table 1 : Tableau recensant les caractéristiques principales des systèmes catalytiques à base de nanoparticules métalliques qui fonctionneraient via un mécanisme ABC semi-hétérogène.

Nous constatons premièrement que tous les mécanismes de type ABC semi-hétérogène proposés à ce jour mettent en jeu des nanoparticules métalliques combinées avec des bases de Lewis dans le but de réaliser la dissociation hétérolytique de H_2 . Des nanoparticules composées de métaux précieux, Ag et Au et des métaux du groupe du platine : Ru et Pt ont été utilisées. Ces derniers sont connus pour leur capacité intrinsèque à réaliser des réactions d'hydrogénation. L'ajout d'un additif moléculaire permet donc de donner des propriétés catalytiques pour l'hydrogénation à l'or et à l'argent qui en ont peu intrinsèquement.

Nous pouvons classer les exemples de la littérature selon la provenance, la situation et le devenir de la base de Lewis ajoutée pour réaliser l'interaction ABC semi-hétérogène. Pour les entrées 1 à 6, la base de Lewis et le substrat à hydrogéner sont la même molécule. Nous avons déjà décrit dans le détail l'exemple de l'hydrogénation de la quinoléine et de ses dérivées proposées par Ren et *al.* dans la section précédente.⁸ Il est intéressant de noter que d'autres bases de Lewis ont été utilisées : imine, aldéhyde, nitrile et alcyne. La limite de ces exemples est que le nombre de substrats possibles est réduit.

Cette limite a été contournée par de nombreux groupes : entrées 6 à 13. Dans ce cas, la base de Lewis et le métal réalisent la dissociation hétérolytique du dihydrogène conduisant à la formation de la base de Lewis protonée et d'un hydrure de surface. Le proton et l'hydrure sont ensuite transférés sur le substrat à hydrogéner, régénérant ainsi la base de Lewis et libérant l'atome de surface de la nanoparticule métallique.

Dans ces exemples, on peut distinguer trois cas. Nous discuterons chacun de ces cas dans un des paragraphes suivants.

Premier cas : la base de Lewis est ajoutée après synthèse du matériau et est « libre » dans le milieu réactionnel. Le groupe de Fachinetti a réalisé l'hydrogénation du dioxyde de carbone en acide formique dans la triéthylamine avec un catalyseur d'or supporté sur TiO_2 (Figure 10a).³² Dans une étude de modélisation DFT, le groupe de Guo a proposé que la réaction suivait un mécanisme ABC semi-hétérogène en modélisant la triéthylamine par l'ammoniac (Figure 10b).²⁶ La triéthylamine, en plus de jouer le rôle de base de Lewis, réagit avec l'acide formique produit, déplaçant ainsi l'équilibre chimique dans le sens de sa formation.

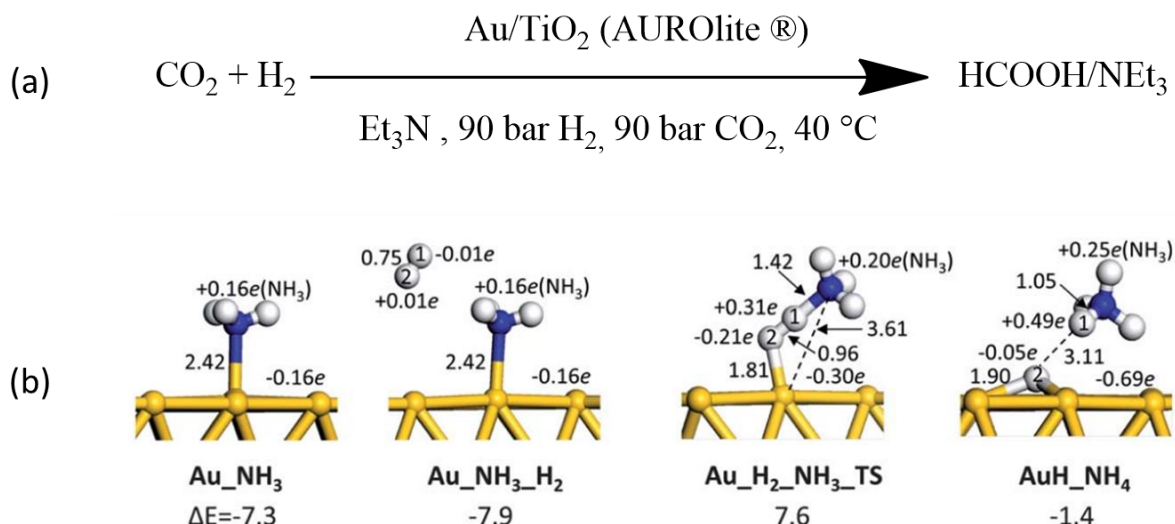


Figure 10 : (a) Bilan réactionnel de la réduction du dioxyde de carbone par le dihydrogène assistée par la triéthylamine (b) Mécanisme de dissociation hétérolytique de H₂ proposé par Guo. La triéthylamine est modélisée par l'ammoniac. Figure (b) extraite de l'article.²⁶

Second cas : la base de Lewis est ajoutée après synthèse du matériau et peut s'ancrer à celui-ci par un site coordonnant. Une telle configuration a été réalisée pour la semi-hydrogénation d'alcynes en alcènes Z catalysée par un système Au/TiO₂ combiné avec des ligands azotés par le groupe de Rossi et *al.*³³ Le catalyseur hétérogène est obtenu par la réduction par NaBH₄ d'un sel d'or, HAuCl₄, en présence d'urée dans l'eau (Figure 11a). L'activité catalytique de diamines aliphatiques et hétéroaromatiques a été testée. Par exemple, pour l'hydrogénation du phénylacétylène, une conversion supérieure à 99 % est obtenue pour la pipérazine tandis qu'une activité de 1 % est obtenue pour un catalyseur d'or seul (Figure 11b).

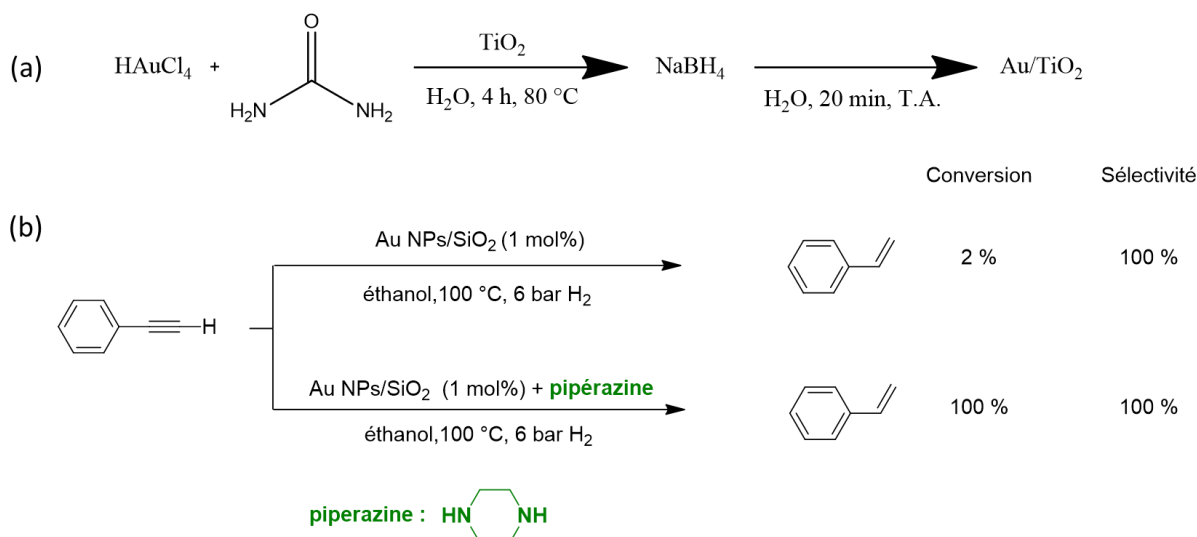


Figure 11 : (a) Bilan réactionnel de l'hydrogénation du phénylacétylène catalysée par des nanoparticules d'or supportées sur de la silice avec et sans pipérazine (b) Mécanisme proposé pour l'hydrogénation des alcynes en alcènes Z catalysée par la pipérazine et Au/TiO₂ via une interaction ABC semi-hétérogène. Figure (b) extraite de l'article.³³

Troisième cas : la base de Lewis est ancrée sur la surface métallique car c'est le ligand utilisé pendant la synthèse pour stabiliser les nanoparticules. Le groupe de Van Leeuwen a par exemple réalisé l'hydrogénation d'aldéhydes conjugués en leur alcools allyliques correspondant en utilisant des nanoparticules d'or stabilisées par des oxydes de phosphine secondaire (SPO), comme l'oxyde de tert-butyl(naphthalen-1-yl)phosphine (Figure 12b). Les nanoparticules sont obtenues par réduction du complexe Au(+I)(SPO)Cl par NaBH₄ dans un mélange de THF et d'eau (Figure 12a).^{37,38} Par exemple, le cinnamaldéhyde est réduit quantitativement en l'alcool allylique correspondant avec ce catalyseur alors qu'aucune conversion est obtenue pour des nanoparticules stabilisées par le tétrahydrothiophène (THT), un thioéther cyclique. Le ligand joue donc un rôle déterminant. Les oxydes de phosphine secondaire stabilisent la nanoparticule par une liaison P-Au. L'oxygène est donc libre pour activer le dihydrogène de manière concertée avec un atome d'or de surface de la nanoparticule comme schématisé en Figure 12c.

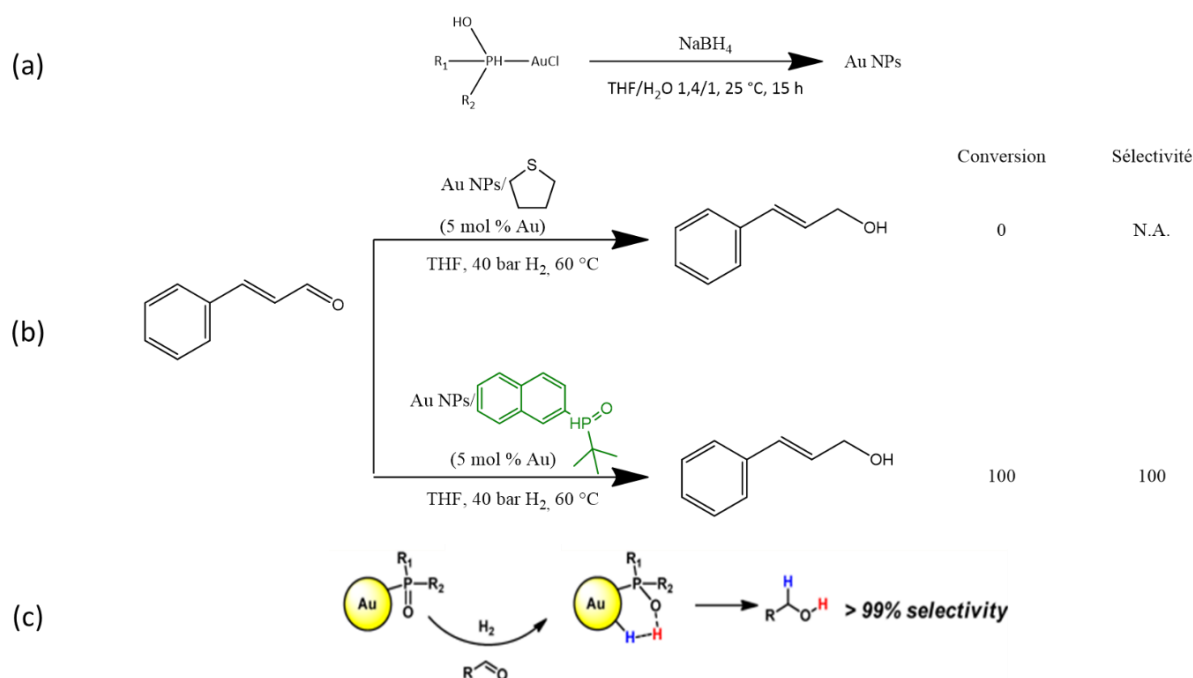


Figure 12 : (a) Bilan réactionnel pour la synthèse des nanoparticules d'or stabilisées par des oxydes de phosphine secondaire (b) Bilan réactionnel pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde des nanoparticules d'or stabilisées par le THT et stabilisées par une SPO : l'oxyde de tert-butyl(naphthalen-1-yl)phosphine (c) Mécanisme de dissociation hétérolytique du dihydrogène selon une interaction ABC semi-hétérogène par un atome d'or de surface d'une nanoparticule d'or et un oxyde de phosphine secondaire coordonnée à la nanoparticule proposé par le groupe de Van Leeuwen. Figure (c) extraite de l'article.³⁷

3.3 Une réactivité de type FLP avec un partenaire moléculaire et un partenaire dans la phase solide.

Nous avons vu dans la partie précédente que les mécanismes ABC semi-hétérogène ont permis d'obtenir des propriétés catalytiques très intéressantes. **Dans le cadre de ces travaux de thèse, nous souhaitons obtenir de tels systèmes catalytiques. Nous souhaitons aller plus loin en réalisant une interaction FLP semi-hétérogène. Il s'agit d'un mécanisme ABC semi-hétérogène où intervient la notion de frustration stérique de la FLP moléculaire. Ainsi, nous nommerons un mécanisme FLP semi-hétérogène, un mécanisme ABC semi-hétérogène où l'acide et base de Lewis ne réagissent pas ensemble du fait de l'encombrement stérique autour des centres de Lewis.** Pour l'espèce moléculaire, l'encombrement provient des chaînes carbonées autour du centre de Lewis, pour l'atome de surface il provient des autres atomes et des ligands éventuels stabilisant le solide. Le mécanisme FLP semi-hétérogène n'est qu'un cas particulier de mécanisme ABC semi-hétérogène.

Reprenons l'analogie avec la chimie des paires de Lewis frustrées moléculaires pour décrire le mécanisme de FLP semi-hétérogène. La Figure 13 schématise les différents cas de figure lors de l'interaction entre une phosphine tertiaire et un borane tertiaire selon leur encombrement dans sa partie gauche et les différents cas de figure selon l'encombrement d'une phosphine tertiaire en interaction avec une surface d'or dans sa partie droite pour l'activation de H₂.

Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

Dans le cas des paires de Lewis frustrées moléculaires, si l'encombrement est trop important, les deux centres de Lewis ne peuvent pas s'approcher à une distance qui permettrait l'activation de H₂ (Figure 13a). Si l'encombrement de l'acide et de la base de Lewis est trop faible, un adduit de Lewis non réactif est formé (Figure 13c). Si l'encombrement est adapté, la distance entre les deux centres permet l'activation de H₂ par un mécanisme FLP (Figure 13b).

Par analogie, dans le cas d'un partenaire moléculaire et d'un partenaire dans la phase solide, si la base de Lewis est trop encombrée, elle ne peut accéder à la surface du solide, à cause de la répulsion stérique avec la surface (Figure 13d). Si la base de Lewis est trop peu encombrée, elle se coordonne au site de surface ce qui donne un système inactif (Figure 13f). Si l'encombrement est adapté, la base de Lewis peut s'approcher de la surface d'or sans toutefois pouvoir s'y coordonner, la distance entre les deux centres permet l'activation de H₂ par un mécanisme FLP (Figure 13e).

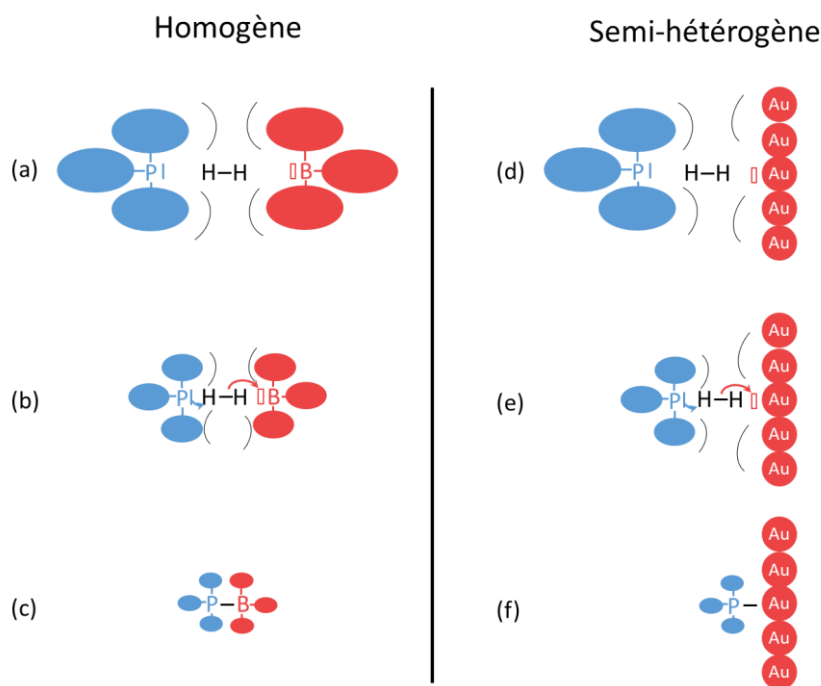


Figure 13 : Différents cas de figure se présentant lors de l'interaction entre une phosphine tertiaire et un borane tertiaire (gauche) et dans le cas de l'interaction d'une phosphine tertiaire et d'une surface d'or (droite) pour l'activation de H₂ par un mécanisme FLP semi-hétérogène

Il existe un avantage principal à mettre en place un mécanisme FLP semi-hétérogène vis-à-vis d'un système ABC semi-hétérogène : l'encombrement autour de la base nous permet d'en utiliser une ayant un très fort caractère de Lewis. Rappelons que les extraordinaires réactivités obtenues grâce à la FLP moléculaire tient au fait qu'elle permet d'utiliser des acides et des bases très fortes conjointement. L'utilisation d'une base de Lewis forte nous permet donc d'envisager un gain d'activité comparé au cas ABC semi-hétérogène classique.

Dans la partie 4, nous décrivons la décomposition thermodynamique proposée par le groupe de Papai pour la dissociation hétérolytique de H_2 par une FLP moléculaire. Nous verrons que cette décomposition permet d'identifier les leviers cruciaux pour réaliser une FLP moléculaire. Nous en tirerons des enseignements pour le système que nous voulons développer en adaptant cette approche à une FLP semi-hétérogène.

Nous discuterons dans la partie 5 les travaux proposant des preuves du mécanisme ABC semi-hétérogène dans la littérature et nous verrons si les mécanismes peuvent être qualifiés de FLP semi-hétérogène. Nous verrons que pour certains travaux la question n'est pas tranchée. Si l'on met de côté cet aspect mécanistique, nous pouvons dire que tous les travaux trouvés dans la littérature n'utilisent que des bases de Lewis relativement faibles : amines, N-hétérocycles, imines, nitriles, alcynes, aldéhydes, cétone et oxydes de phosphine secondaire. L'utilisation d'une base de Lewis forte, qui, selon nous, fait le potentiel du mécanisme FLP semi-hétérogène, n'est pas exploitée.

4 Quelles sont les caractéristiques cruciales pour obtenir une interaction de type FLP homogène ou FLP semi-hétérogène ?

4.1 Une étude théorique sur les paramètres cruciaux à la réalisation d'une interaction FLP homogène

Pour répondre à cette question, nous allons nous appuyer sur une étude théorique utilisant la DFT se focalisant sur l'activation du dihydrogène, développée par Papai et al.³⁹ Dans ces travaux, les auteurs proposent de décomposer l'enthalpie de dissociation hétérolytique du dihydrogène par une FLP moléculaire en l'enthalpie de cinq étapes réactionnelles : la préparation de la FLP, c'est-à-dire, l'énergie à fournir pour surmonter l'éventuelle interaction préexistante entre base et acide de Lewis du couple, la réaction du proton avec la base de Lewis, la réaction de l'hydrure avec l'acide de Lewis et enfin le réarrangement des produits formés. Cette décomposition permet d'identifier les facteurs clés influençant la réactivité d'une FLP. Celle-ci est présentée sous la forme d'un diagramme d'enthalpie libre dans la Figure 14.

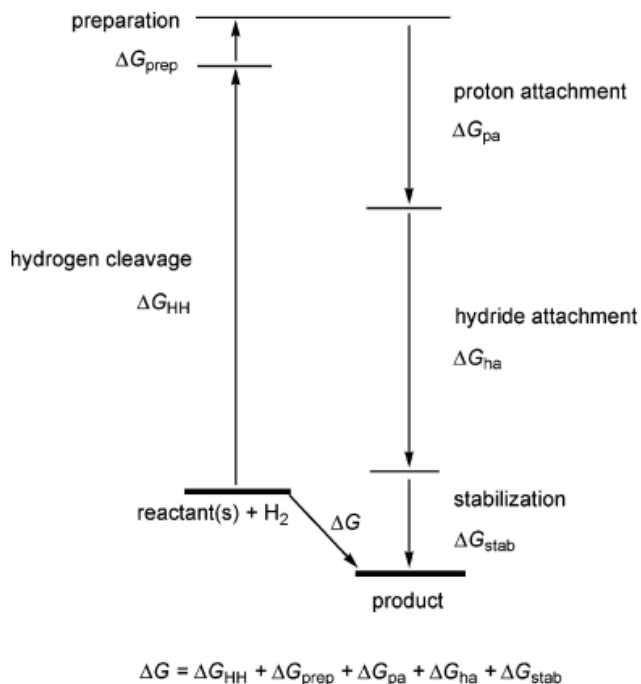


Figure 14 : Décomposition de l'enthalpie libre de la dissociation hétérolytique du dihydrogène par une FLP moléculaire proposée par le groupe de Papai. Figure extraite de l'article.³⁹

Pour analyser cette décomposition, nous irons des paramètres les moins significatifs aux plus significatifs. Mettons d'abord de côté l'enthalpie libre du clivage du dihydrogène, paramètre constant pour un solvant donné.

Du fait des structures proches des produits de la réaction, de type paires d'ions, les enthalpies libres de réarrangement des différents systèmes sont proches, de 14 kcal.mol⁻¹ à 24 kcal.mol⁻¹. La facilité de réarrangement des produits n'est donc pas un facteur clef.

Pour une très grande majorité des couples étudiés, l'enthalpie libre de préparation est quasiment nulle. Nous avons donc affaire à un effet de seuil. Il faut un encombrement suffisant autour du site acide ou basique de Lewis pour que l'enthalpie de préparation soit nulle. Au-delà, tout encombrement stérique supplémentaire n'a pas d'influence significative sur l'enthalpie de réaction.

Ce sont donc les acidités et les basicités respectives des partenaires de l'interaction FLP qui ont la plus grande influence sur la réactivité du système. Papai et *al.* montrent que les systèmes pour lesquels la somme des enthalpies libres de réaction du proton avec la base de Lewis et de réaction de l'hydrure avec l'acide de Lewis est inférieure à -85 kcal.mol⁻¹ sont les seuls à être actifs. L'utilisation d'une base et d'un acide de Lewis aussi forts que possible favorise donc la réactivité FLP.

En résumé, pour réaliser un système FLP catalytique pour une réaction d'hydrogénation par exemple, il faut donc sonder des partenaires acide et base de Lewis encombrés, d'acidité et basicité variant dans une gamme allant d'une force importante à très importante.

4.2 Les enseignements de l'étude du groupe de Papai pour la réalisation d'une interaction de type FLP semi-hétérogène

Reprenons la décomposition en enthalpie libre de la dissociation du dihydrogène proposée par Papai et *al.* analysée dans la section précédente.³⁹ Voyons ce qui change pour une FLP semi-hétérogène, comparée à une FLP moléculaire.

L'enthalpie libre de dissociation du dihydrogène reste une constante dans un solvant donné.

Pour ce qui est de l'acidité et de la basicité de Lewis de la nanoparticule ou de l'espèce moléculaire, un point change comparé à la FLP moléculaire. Dans le cas de la FLP moléculaire, acidité ou basicité de Lewis et encombrement stérique sont intrinsèquement corrélés car ceux-ci dépendent tous deux de la nature des substituants portés par le centre de Lewis. Dans le cas de la FLP semi-hétérogène, il est possible de faire varier ces paramètres de manière plus indépendante. On peut par exemple modifier seulement la force de Lewis en changeant la nature de la nanoparticule. On peut aussi changer seulement l'encombrement stérique en augmentant ou en diminuant la quantité de ligands stabilisant la nanoparticule.

Considérons maintenant l'enthalpie de préparation. Dans le cas de la FLP moléculaire, il faut éviter que les deux partenaires de l'interaction FLP forment un adduit moléculaire. C'est aussi vrai pour une FLP semi-hétérogène. Il ne faut pas que le partenaire moléculaire se lie de manière irréversible à la surface de la nanoparticule. Il faut aussi que le partenaire moléculaire et la nanoparticule se rencontrent. La couronne de ligands de la nanoparticule doit donc être assez peu dense pour permettre l'approche du partenaire moléculaire. La quantité de ligands stabilisant la nanoparticule sera donc un paramètre à prendre en considération lors de la conception d'un système FLP semi-hétérogène

5 Comment prouver un mécanisme de type ABC semi-hétérogène et FLP semi-hétérogène ?

Rappelons les trois points qui font qu'un mécanisme réactionnel peut-être dit ABC semi-hétérogène. Il faut que la présence de la base et de l'acide de Lewis soit nécessaire à la réaction, qu'ils réagissent tous deux directement avec la molécule à activer et enfin qu'ils le fassent de manière concertée. Pour que le mécanisme réactionnel soit FLP semi-hétérogène tel que nous l'avons défini, il faut qu'il y ait

Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

une frustration stérique entre l'acide et la base de Lewis. C'est-à-dire que la présence de l'encombrement autour des sites réactifs empêche la réaction entre l'acide et la base qui serait sinon spontanée. Chacun de ces points nécessite démonstration. Voyons maintenant quelles preuves expérimentales ont été proposées dans la littérature. Commençons par la littérature des FLP moléculaires.

5.1 Les méthodes proposées dans la littérature pour caractériser un mécanisme FLP homogène

Prenons pour exemple l'activation de H_2 par la paire de Lewis frustrée moléculaire : tBu_3P et $B(C_6F_5)_3$.⁴⁰ Les auteurs ont réussi à isoler le produit issu du clivage hétérolytique du dihydrogène et à déterminer sa structure par diffraction des rayons X d'un monocristal (DRX) (Figure 15). De cette manière, ils prouvent que la présence de l'acide de Lewis et de la base de Lewis est nécessaire et qu'ils réagissent directement avec le dihydrogène. Les auteurs ont montré que l'acide seul et la base seule ne réagissent pas avec H_2 . Si l'acide réagit seul avec le dihydrogène, un proton sera formé en solution. Si la base réagit seule avec le dihydrogène un hydrure sera formé en solution. Ces deux espèces sont instables dans le toluène. Cela confirme donc que le mécanisme est concerté. Le caractère frustré dans l'interaction entre tBu_3P et $B(C_6F_5)_3$ est relativement facile à démontrer. Les analogues non substitués de tBu_3P et $B(C_6F_5)_3$ sont PH_3 , qui est moins basique de Lewis que tBu_3P , et BH_3 qui est moins acide de Lewis que $B(C_6F_5)_3$. Ceux-ci réagissent ensemble pour former un adduit stable.⁴¹ Les substituants de tBu_3P et de $B(C_6F_5)_3$ empêchent donc la formation d'un adduit stable.

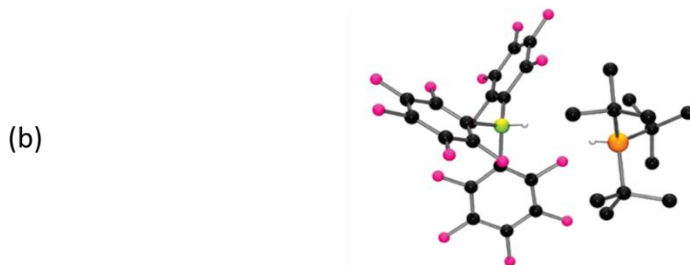
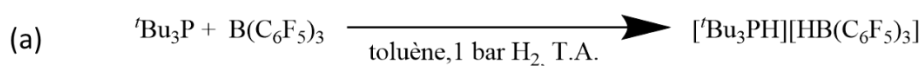


Figure 15 : (a) Réaction de la dissociation hétérolytique du dihydrogène par la paire de Lewis frustrée moléculaire $t\text{Bu}_3\text{P}$ et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ (b) Structure du produit obtenu par DRX d'un monocristal. Figure extraite de l'article.⁴⁰ Code couleur : carbone en noir, fluor en rose, bore en jaune, phosphore en orange. Seuls les atomes d'hydrogène en blanc, liés au bore et au phosphore, sont représentés.

Dans une étude très élégante antérieure au concept de FLP homogène, le groupe de Piers a reporté la réaction du triphénylsilane avec des dérivés carbonylés catalysée par $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. (Figure 16a).⁴² L'étude mécanistique montre que la liaison Si-H du triphénylsilane (Ph_3SiH) est activée par un mécanisme concerté où $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ joue le rôle d'acide et où le dérivé carbonylé lui-même joue le rôle de base. Une méthode différente, s'intéressant à la cinétique de la réaction a été utilisée pour prouver ce mécanisme.

Classiquement, les dérivés carbonylés sont activés par formation d'un adduit de Lewis avec $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Nous nous attendons donc à ce que les substrats basiques soit les plus réactifs. C'est l'inverse qui est observé : pour le benzaldéhyde, plus basique, la constante de vitesse vaut $k = 19 \text{ hr}^{-1}$ tandis que pour l'acétophénone, moins basique, elle vaut $k = 45 \text{ hr}^{-1}$. Une seconde observation est en contradiction avec le mécanisme classique : la vitesse de réaction diminue quand la quantité de substrat augmente. Un autre mécanisme est donc à l'œuvre.

L'augmentation de la quantité de base de Lewis ou de la force de la base de Lewis utilisée conduit à la fois à la diminution de la présence de $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ libre et diminue la vitesse de la réaction. L'explication la plus simple est donc que $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ soit le catalyseur de la réaction. Deux mécanismes sont alors possibles. Soit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ active seul Ph_3SiH puis l'hydrure est transféré au dérivé carbonylé, soit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ et le dérivé carbonylé activent le silane de manière concertée et l'hydrure est directement transféré au dérivé carbonylé comme dans le mécanisme donné en Figure 16b. Les auteurs ont montré que Ph_3SiH et $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ne réagissent pas ensemble (en l'absence de dérivé carbonylé) par RMN ^1H d'une part et d'autre part que la vitesse de réaction diminue en réalisant la réaction dans un solvant plus polaire, le dichlorométhane, qui favoriserait la stabilisation de l'adduit $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{-Ph}_3\text{SiH}$. Le mécanisme

Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

de la réaction est donc le mécanisme concerté. La question de la nature frustrée de l'interaction entre le benzaldéhyde et $B(C_6F_5)_3$ n'est pas abordée dans cette étude.

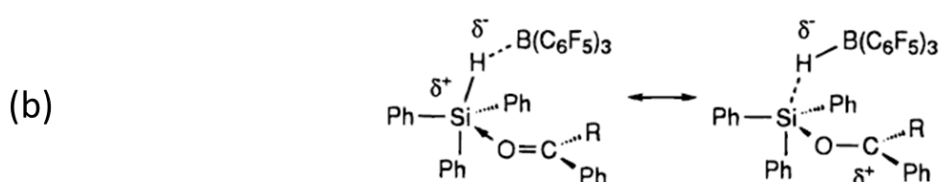
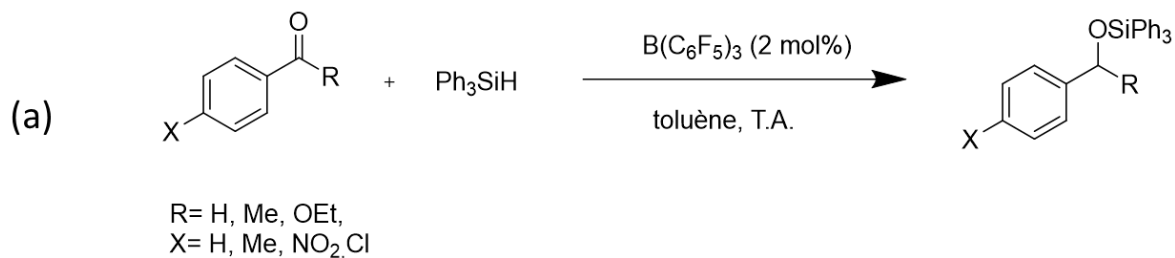


Figure 16 : (a) Bilan réactionnel de l'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par $B(C_6F_5)_3$ (b) Mécanisme de l'activation FLP de Ph_3SiH par l'action concertée de $B(C_6F_5)_3$ et du benzaldéhyde. Figure (b) extraite de l'article.⁴²

5.2 Les méthodes expérimentales pour caractériser un mécanisme FLP semi-hétérogène

Parmi les travaux de la littérature proposant un mécanisme ABC semi-hétérogène, seuls cinq s'attachent à le démontrer. Nous verrons dans cette partie quelles sont les preuves expérimentales proposées dans ce but. Nous discuterons du caractère frustré du mécanisme dans chaque cas.

La réaction de la dissociation du dihydrogène par une surface acide de Lewis et une molécule base de Lewis forme un hydrure de surface et une espèce protonée. Ces espèces n'ont pu être détectées dans aucune de ces études. Il n'y a donc pas de preuve aussi directe du mécanisme ABC semi-hétérogène qu'en chimie moléculaire.

Le premier test réalisé est souvent l'étude de la vitesse de la réaction de dissociation hétérolytique de H_2 avec et sans base de Lewis.^{8,43} L'ajout de la base de Lewis augmente toujours la vitesse de la réaction. Cela confirme que la base est impliquée dans la réaction mais n'explique pas de quelle façon. Il est possible que la base modifie simplement la densité électronique du substrat ou qu'elle agisse par un autre mécanisme.

Des expériences complémentaires ont été proposées pour prouver l'action directe de la base de Lewis. Ces expériences mécanistiques sont de natures variées selon les études. C'est pourquoi nous prendrons le temps de toutes les décrire dans le détail.

Pérez-Ramírez et *al.* ont étudié la réaction d'hydrogénation du propyne par des nanoparticules d'argent sur un support de silice en phase gaz (Figure 17a).²⁷ Des mesures cinétiques montrent que l'ordre de réaction est positif à la fois pour le dihydrogène et le propyne. Ce résultat est en accord avec une activation de H₂ par l'argent et le propyne de manière concertée (Figure 17b). L'activation de H₂ par l'argent seul n'est pas cohérente avec ce résultat. En effet, si c'était le cas, comme le propyne peut s'adsorber de manière compétitive avec H₂ sur la surface d'argent l'ordre de réaction devrait être négatif pour le propyne. Le mécanisme ABC semi-hétérogène est donc démontré. L'influence de l'encombrement autour de l'alcyne n'a pas été étudiée. Cependant, au vu du faible encombrement dû à la présence du groupement méthyl, nous pouvons raisonnablement affirmer qu'il n'y a pas de caractère frustré dans l'activation de H₂ par ce système.

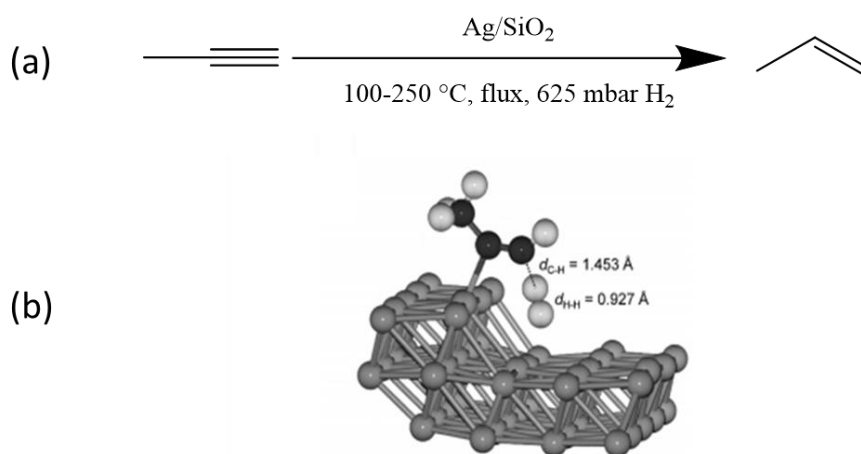


Figure 17 : (a) Réaction et (b) état de transition de l'activation du dihydrogène sur une marche d'une surface (211) d'argent assistée par le propyne proposé par le groupe de Perez-Ramirez. Figure (b) extraite de l'article.²⁷

Le groupe de Delgado a proposé que l'hydrogénation de la quinoléine avec des nanoparticules de ruthénium stabilisées par la polyvinylpyridine (PVPy) suivait un mécanisme ABC semi-hétérogène.³⁵ Dans l'étude mécanistique, les auteurs envisagent deux mécanismes : soit la dissociation hétérolytique de H₂ a lieu entre un atome de Ru et l'atome d'azote d'un groupement pyridine de la PVPy assistée par la quinoléine (Figure 18), soit la dissociation (dans ce cas, homolytique) est réalisée par la surface de ruthénium seule. Ils montrent que la vitesse de réaction est croissante avec la polarité du solvant, ce qui est en faveur du mécanisme hétérolytique. Ils remarquent ensuite que la vitesse de réaction augmente de 66 à 120 h⁻¹ en ajoutant 10 équivalents de Et₃N et de 66 à 180 h⁻¹ en ajoutant 10 équivalents d'acide tétrafluoroborique (HBF₄). L'effet de l'ajout d'une base supplémentaire est facilement explicable. En effet, elle peut jouer le même rôle de base de Lewis pour l'activation concertée de H₂ avec le ruthénium. Pour l'effet de l'ajout de HBF₄, les auteurs supposent que HBF₄ va protoner l'azote du groupement pyridine de PVPy ou l'azote de la quinoléine. Cette explication est de notre point de vue peu convaincante car elle ne tient pas compte de l'activation du dihydrogène, l'étape cinétiquement déterminante dans cette réaction. Certes la protonation de la quinoléine ou de la pyridine va dans le sens de la formation du produit hydrogéné mais elle est délétère pour l'activation du dihydrogène. Selon nous, si la PVPy ou la quinoléine est protonée, cela veut dire qu'il y a moins d'atomes d'azote portant un doublet libre pour réaliser l'activation de H₂ de manière concertée avec la surface. Ceci est en contradiction avec l'activation concertée du dihydrogène. L'influence de l'encombrement stérique autour de l'azote réalisant l'activation de H₂ n'a pas été testée : seule la réactivité de la quinoléine a été évaluée. Nous ne pouvons donc conclure sur le caractère frustré de l'interaction ABC semi-hétérogène ici.

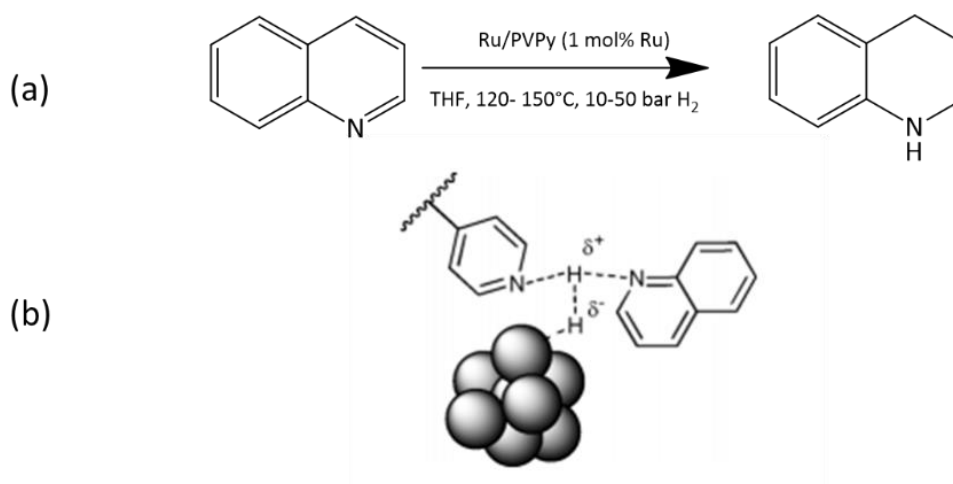


Figure 18 : (a) Bilan réactionnel et (b) état de transition de l'activation du dihydrogène assistée de manière concertée par un atome de ruthénium d'une part et par l'action de la quinoléine et du groupement pyridine de la polyvinylpyridine stabilisant la nanoparticule d'autre part. Figure (b) extraite de l'article.³⁵

Dans un exemple déjà abordé précédemment, le groupe de Rossi a comparé l'activité catalytique de ligands azotés monodentes et bidentes de structure similaire en combinaison avec des nanoparticules d'or supportées par de la silice.³³ Pour l'hydrogénation du phénylacétylène, une conversion supérieure à 99 % est obtenue pour la pipérazine, une diamine cyclique tandis qu'une conversion inférieure à 1 % pour la pipéridine, qui possède la même structure à la différence qu'un des atomes d'azote est remplacé par un atome de carbone (Figure 19a). Selon les auteurs, le premier azote de la molécule pourrait jouer le rôle d'ancre en se liant à la nanoparticule d'or. Ainsi, le second azote reste proche de la surface de la nanoparticule et peut facilement réaliser l'activation du dihydrogène puis le transfert de proton vers l'alcyne (Figure 19b). Ceci est bien plus difficile dans le cas de l'amine primaire. Elle n'est pas liée à la surface d'or et peut donc s'éloigner de la surface après activation de H₂. Selon les auteurs, la déstabilisation de cet intermédiaire réactionnel explique la différence de réactivité entre amine monodente et amine bidente et justifie le mécanisme ABC semi-hétérogène. Il est difficile de statuer sur le caractère frustré de l'activation de l'atome de H₂ dans ce système. L'activité dépend d'une part de la capacité des ligands à s'ancrer sur la nanoparticule et de leur capacité à réaliser l'activation de H₂ par le second azote. Les ligands azotés utilisés par le groupe de Rossi sont de natures différentes : amines primaire, secondaire ou tertiaire, N-hétérocyclique, et ont des encombrements très variés. Selon nous, trop de paramètres varient entre chacun des ligands azotés bidentes utilisés pour conclure sur l'effet de la frustration stérique autour de l'atome d'azote sur l'activation de H₂.

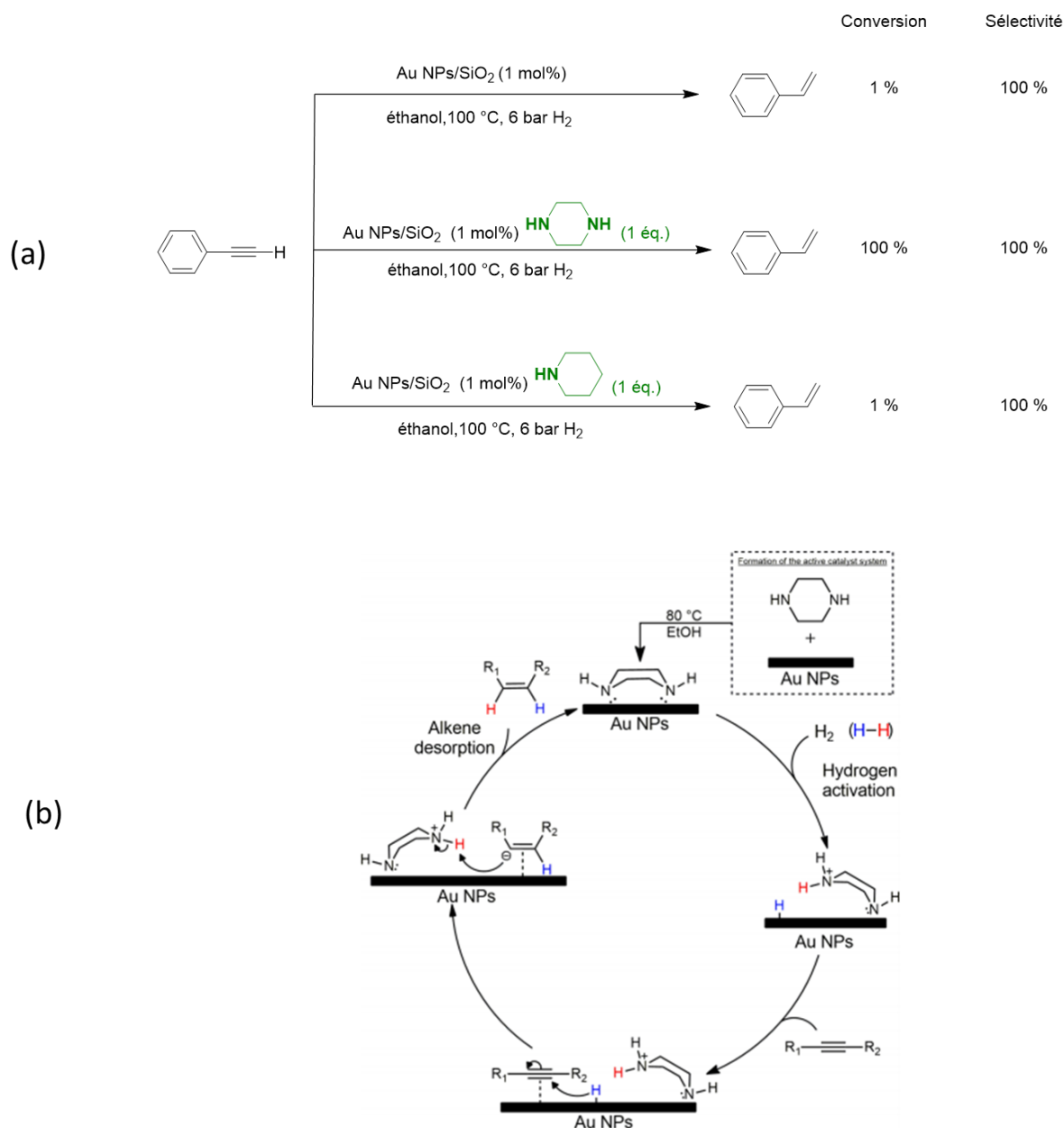


Figure 19 : (a) Bilan réactionnel de l'hydrogénation du phénylacétylène catalysée par des nanoparticules d'or supportées par un oxyde de titane seul (en haut), en présence de pipérazine (au milieu) et en présence de pipéridine (en bas) (b) Mécanisme proposé pour l'hydrogénation des alcynes en alcènes Z catalysée par la pipérazine et Au/TiO₂ via une interaction FLP semi-hétérogène. Figure (b) extraite de l'article.³³

Dans un exemple déjà présenté dans la section précédente, le groupe de Van Leeuwen a noté une différence d'activité catalytique pour des nanoparticules d'or stabilisées par des oxydes de phosphine secondaire portant des substituants soit aliphatiques soit aromatiques (Figure 20).³⁷ Pour comprendre cette différence, les auteurs ont étudié le degré d'oxydation de l'or par des mesures de spectrophotométrie X (XPS), la spéciation des ligands par des mesures de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier utilisant la technique de réflectance totale atténuée (ATR-FTIR) et la polarisation de leur liaison P-O par RMN ³¹P du solide. Dans le cas des substituants aromatiques, les ligands sont sous la forme ionique R₂P=O⁻. Les ligands prélèvent donc un électron à la nanoparticule

en s'y liant. Les atomes d'or de surface sont donc à un degré d'oxydation compris entre Au(0) et Au(I), que nous noterons Au(δ^+). Ceci a été confirmé par les mesures XPS qui montrent que le pic 4f de l'or de ces nanoparticules est à une énergie comprise entre celles de références de Au(0) et Au(+I). Ces nanoparticules montrent une sélectivité pour la réduction des liaisons C=O. Dans le cas des substituants aliphatiques, ceux-ci étant plus donneur d'électrons, la liaison phosphore-oxygène est moins polarisée et les oxydes de phosphine secondaires sont majoritairement sous la forme R₂POH et minoritairement sous la forme R₂PO. Les ligands R₂POH sont neutres. Les atomes d'or de surface sont donc majoritairement au degré d'oxydation Au(0), ce qui est confirmé par XPS. Ces nanoparticules montrent une sélectivité pour la réduction du groupe NO₂, typique d'un catalyseur de Au(0). Selon les auteurs, le couple Au(δ^+) et P=O est plus à même de réaliser la dissociation hétérolytique du dihydrogène que le couple Au(0) et P-OH car Au(+I) et l'oxygène de la liaison P=O sont respectivement plus acide et base de Lewis que Au(0) et l'oxygène du groupement P-OH, ce qui explique pourquoi celui-ci est plus actif pour l'hydrogénation de la liaison C=O. L'hydrogénation du groupement nitro se ferait par dissociation de H₂ sur la nanoparticule d'or (Figure 20). L'hypothèse alternative selon laquelle la modification du degré d'oxydation de l'or depuis Au(0) à Au(δ^+) suffit à expliquer la différence d'activité n'a pas été explorée. Selon nous, il n'y a pas de caractère frustré dans l'interaction ABC semi-hétérogène proposée. Il n'y a pas d'encombrement stérique autour de l'atome d'oxygène qui l'empêcherait d'interagir fortement avec les atomes d'or de surface. Ce qui fait la particularité et l'activité de ce système, c'est que les atomes d'or de surface et l'atome d'oxygène des SPO sont à une bonne distance pour réaliser l'activation de H₂. Dans le cas d'un mécanisme FLP semi-hétérogène, c'est la frustration stérique entre acide et base de Lewis qui permet qu'ils soient à la bonne distance. Ici c'est l'ancrage à la nanoparticule de la SPO par l'atome de phosphore qui le permet.

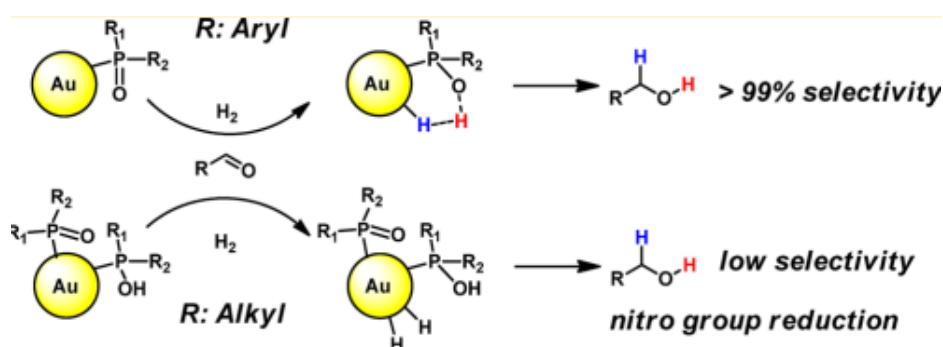


Figure 20 : Mécanisme du clivage de H₂ par des nanoparticules d'or stabilisées par des oxydes de phosphine secondaire possédant des substituants aromatiques (en haut) ou aliphatiques (en bas) et conséquence sur la sélectivité de la réduction de la liaison C=O ou du groupement N₂O d'aldéhydes conjugués. Figure extraite de l'article.³⁷

Le groupe de Kunz a comparé l'activité catalytique de nanoparticules de Pt, faiblement stabilisées par de l'éthylène glycol, par la L-prolyne ou la N-méthylprolyne (Figure 21a).³⁴ L'activité pour

l'hydrogénation de l'acétophénone en phényl-1-éthanol par atome de platine de surface libre est de 60 hr^{-1} pour les nanoparticules faiblement stabilisées par de l'éthylène glycol tandis qu'elle est de 80 hr^{-1} pour celle stabilisée par L-proline mais est de 30 hr^{-1} pour la N-méthylproline. Seules les nanoparticules stabilisées par la L-proline ont une sélectivité totale pour l'hydrogénation de la liaison C=O. Le ligand a donc un effet important sur l'activité catalytique des nanoparticules. Les auteurs se sont attachés à identifier le rôle de la L-proline. Ils ont d'abord écarté un effet de donation électronique. Pour cela, ils font référence à des travaux qui montre que le pic XPS 4f du Pt est peu déplacé lors de l'ajout d'alkylamines.⁴⁴ Ils citent aussi une autre étude qui montre que l'ajout d'amine n'a pas d'influence sur la vitesse de réaction d'oxydation de CO par O₂, une réaction fortement dépendante de la densité électronique du métal.⁴⁵

Les auteurs ont souhaité tester l'éventualité où la L-proline se détacherait des nanoparticules de platine et accélérerait la réaction en activant les dérivés carbonylés. Pour cela, des tests catalytiques ont été réalisés avec une solution de nanoparticules de platine faiblement stabilisées par de l'éthylène glycol dans laquelle a été ajoutée de la L-proline. Ce système a montré une sélectivité bien plus faible que celui avec des nanoparticules de platine stabilisées par la L-proline. Ce mécanisme a donc pu être écarté.

Selon les auteurs, La L-proline liée à la nanoparticule de Pt peut réagir en tant que base de Lewis de manière concertée avec un atome de platine pour réaliser la dissociation hétérolytique du dihydrogène (cf. étape 4 de la Figure 21b). Ce mécanisme n'est pas possible pour la N-méthylproline qui n'a pas de doublet liant sur l'azote ce qui explique sa faible activité. Comme aucun autre mécanisme crédible n'est envisageable : il s'agit donc, selon les auteurs, de la preuve de l'action directe de la L-proline pour la dissociation hétérolytique de H₂. Il n'y a pas selon nous de caractère frustré dans l'interaction entre la L-proline et le platine dans l'activation H₂ ici. En effet, la réaction entre la L-proline et la surface de platine forme un adduit fort, responsable de la stabilisation de la nanoparticule. Nous sommes dans un cas d'activation proche de celui décrit par Van Leeuwen et *al.* pour les nanoparticules d'or stabilisées par des oxydes de phosphine secondaire.³⁸ C'est l'ancrage du ligand à la nanoparticule et le mode de liaison qui permet à l'atome d'azote d'avoir un doublet non liant libre à la bonne distance de la surface de platine pour réaliser l'activation concertée de H₂.

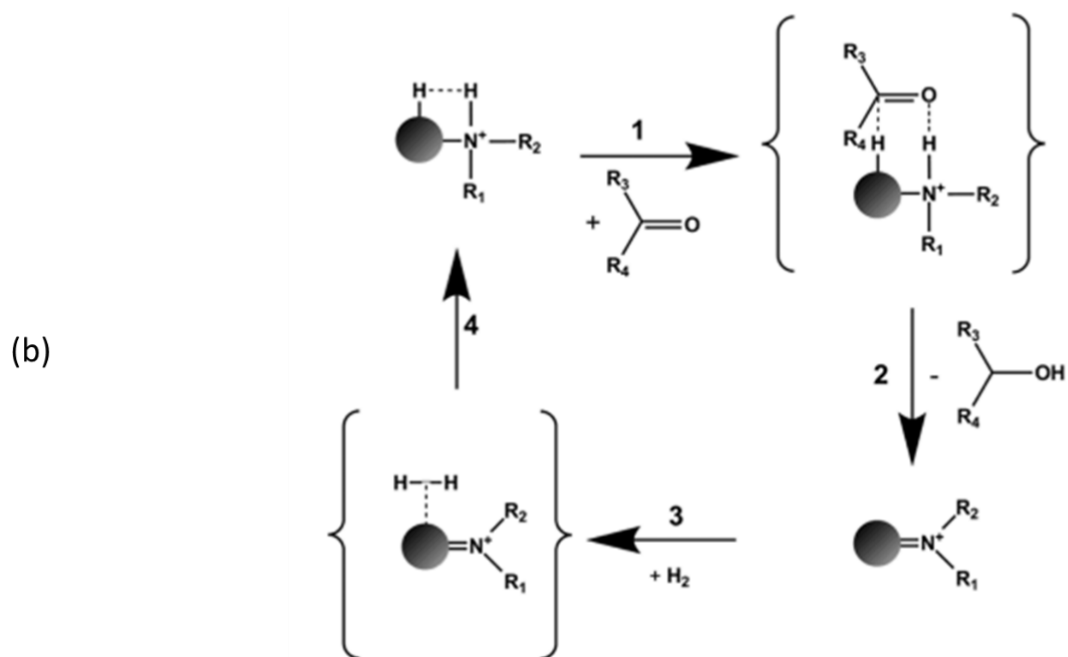
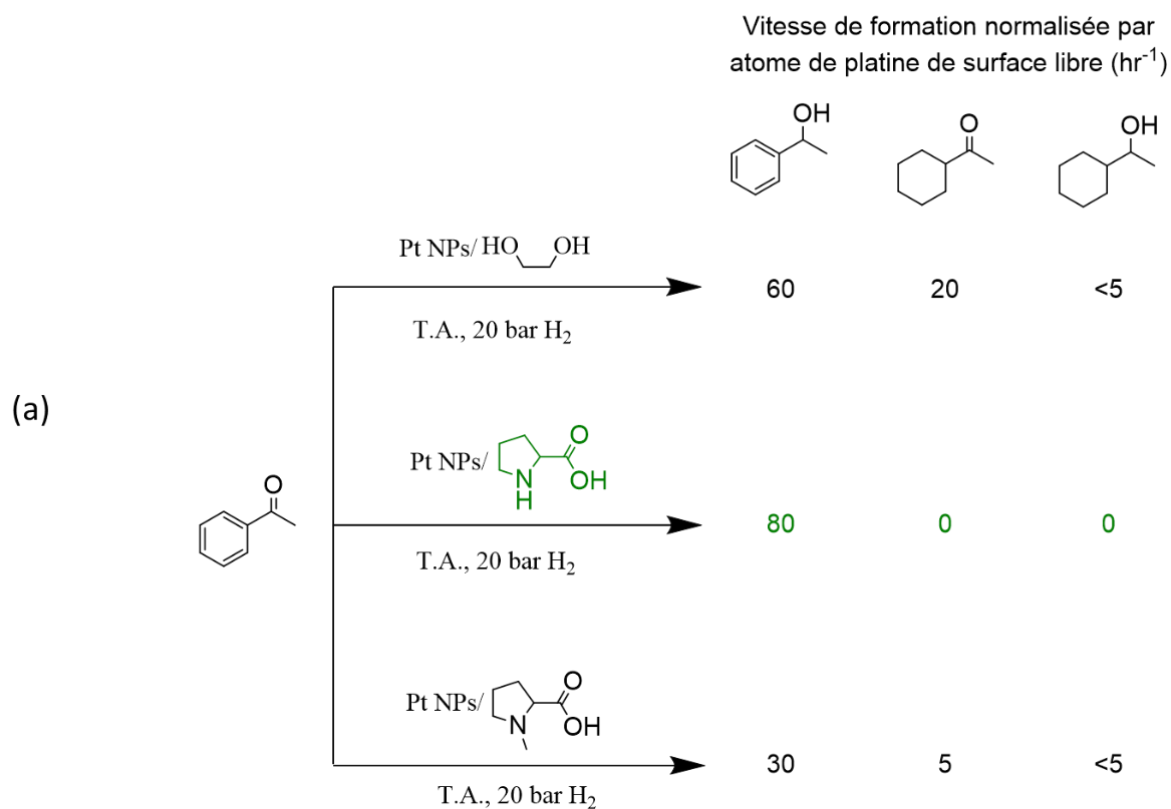


Figure 21 : (a) Bilan réactionnel et (b) Mécanisme FLP proposé par le groupe de Kunz pour l'hydrogénation du benzaldéhyde par l'action concertée d'un atome de platine de surface et de l'atome d'azote de la L-proline liée à la nanoparticule. Figure (b) extraite de l'article.³⁴

5.3 Les apports de la modélisation pour prouver un mécanisme FLP semi-hétérogène

Pour renforcer les preuves expérimentales, des études DFT ont été réalisées dans certains cas. Elles se sont intéressées à des systèmes utilisant un catalyseur hétérogène d'or ou d'argent. Elles partent du constat que ces deux métaux ont des barrières énergétiques très haute pour la dissociation hétérolytique de H_2 , respectivement de 27,2 kcal/mol pour l'or et de 27,8 kcal/mol pour l'argent (calculées pour une surface (111)), ce qui ne permet pas de réaliser la réaction dans des conditions relativement douces.²⁶ Nous allons décrire dans le détail deux de ces études.

Le groupe de Guo a réalisé l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylimine et du benzonitrile avec une poudre d'or commerciale, à une pression de 20 bar de H_2 et à 50 °C (Figure 22a).²⁶ Une étude approfondie par DFT est faite pour expliquer les résultats obtenus. L'imine et le nitrile sont respectivement modélisés par la diméthylimine et l'acide cyanhydrique pour réduire les coûts de calcul. Détaillons les résultats obtenus avec la diméthylimine. Le mécanisme calculé par les auteurs est présenté en Figure 22b. Selon les auteurs, c'est la répulsion entre le doublet non liant de l'imine et la bande d remplie de l'or qui empêche la formation d'un adduit de Lewis classique entre l'imine et la surface. Ici la frustration vient d'un effet électronique alors que dans le cas de la chimie des paires de Lewis frustrées moléculaires, la frustration était d'origine stérique. L'énergie de stabilisation est faible, 5,2 kcal/mol, encore plus que celle du couple moléculaire classique de la chimie FLP la tri-tertbutylphosphine et trispentafluorophénylborane, qui est de 11,45 kcal/mol.

Dès lors, l'intercalation de H_2 entre l'atome d'or, acide de Lewis, et l'atome d'azote de l'imine, base de Lewis, est possible. Elle forme un hydrure de surface lié à deux atomes d'or et un ion imminium.

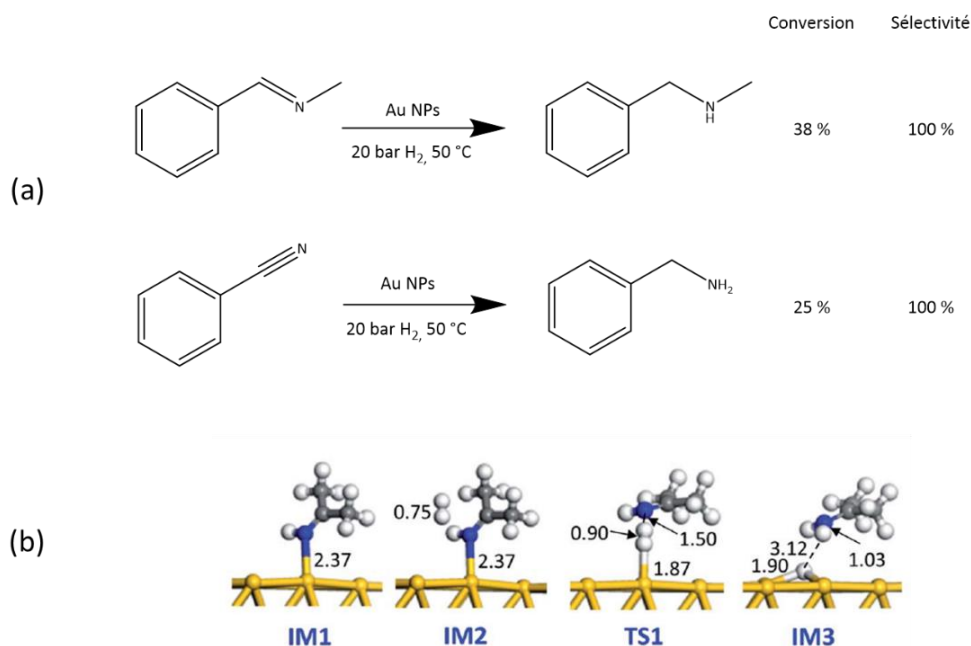


Figure 22 : (a) Bilan réactionnel de l'hydrogénation de la N-benzylidène-N-méthylamine et du benzonitrile par H_2 catalysée par une poudre d'or commerciale. (b) Mécanisme de dissociation hétérolytique du dihydrogène par Au et la diméthylimine selon une interaction FLP semi-hétérogène calculé par le groupe de Guo.²⁶ Code couleur : jaune : or, bleu : azote, gris : carbone et blanc : hydrogène.

Les seconds travaux que nous allons détailler ont été réalisés par le groupe de Lopez pour justifier le mécanisme proposé par le groupe de Van Leeuwen pour l'hydrogénation sélective de dérivés carbonyles conjugués en l'alcool allylique correspondant.³⁶ Cet exemple a été détaillé dans la section précédente. Les nanoparticules d'or utilisées par Van Leeuwen ont été modélisées par un cluster Au_{55} stabilisé par 27 oxydes de phosphine secondaire. L'étude compare dans un premier temps les chemins réactionnels pour la dissociation hétérolytique de H_2 par le cluster Au_{55} seul, en présence d'acétone, d'acroléine ou stabilisé par des oxydes de phosphine secondaire (Figure 23a). La présence d'une espèce moléculaire réduit fortement l'énergie d'activation de H_2 : on passe de 75 kJ.mol^{-1} à environ 50 kJ.mol^{-1} . Ces calculs ne montrent pas d'effet particulier de l'ajout des oxydes de phosphine secondaire comparés à l'acétone ou l'acroléine. L'amélioration de l'activité dans le cas des oxydes de phosphine secondaire serait due à une perte de densité électronique de l'or comme montré par les mesures XPS dans l'étude expérimentale de Van Leeuwen.

Dans un second temps, les auteurs calculent le profil énergétique pour la réduction de la liaison C=C ou de la liaison C=O. L'hydrogénation de la liaison C=C se produit en deux étapes avec une barrière d'activation de 60 kJ.mol^{-1} pour le transfert du proton qui est l'étape cinétiquement déterminante. L'hydrogénation de la liaison C=O se produit quant à elle de manière concertée, en passant par un état de transition contenant un cycle à 4 atomes, avec une barrière d'activation de 52 kJ.mol^{-1} (Figure 23b). Ces calculs justifient la réduction sélective de la liaison C=O observée expérimentalement.

Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

Enfin, les auteurs trouvent une corrélation entre la conversion des aldéhydes et un descripteur dépendant de deux paramètres. Le premier est la différence d'énergie entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) du ligand et la HOMO du substrat à hydrogéner. Ce paramètre thermodynamique décrit donc la propension du ligand à transférer un proton au substrat. Le second critère caractérise la quantité d'atomes d'or de surface ne pouvant pas participer à la réaction (Figure 23c). Une telle corrélation avec un critère propre à la basicité de Lewis du ligand donne beaucoup de crédit au mécanisme ABC semi-hétérogène proposé par Van Leeuwen. Le caractère frustré du mécanisme n'est pas discuté.

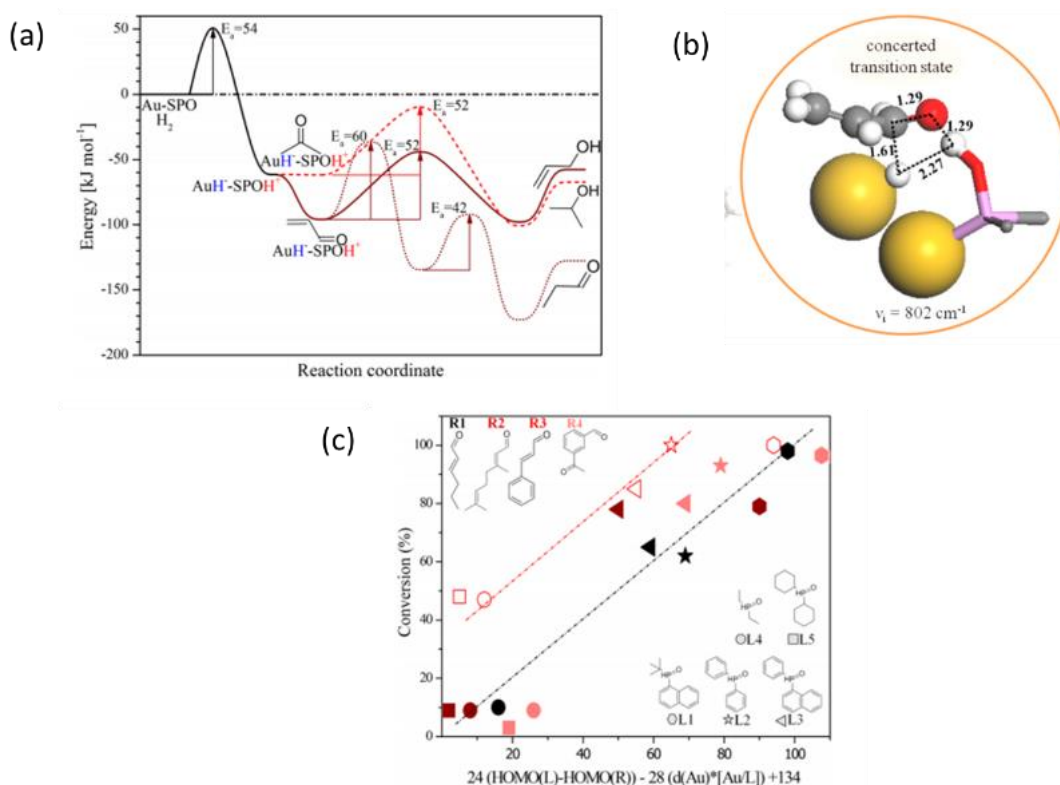


Figure 23 : (a) Profil énergétique de l'hydrogénation de l'acétone, de la liaison C=C et de la liaison C=O de l'acroléine par les nanoparticules d'or stabilisées par des oxydes de phosphine secondaire (SPO est l'abréviation d'oxyde de phosphine secondaire en anglais). (b) Etat de transition proposé pour le transfert concerté du proton et de l'hydrure à l'acroléine. (c) Conversion de différents aldéhydes conjugués en fonction d'un descripteur à deux variables : HOMO(L)-HOMO(R) qui caractérise la différence de basicité de Lewis entre ligands et substrats et $d(\text{Au})^2 \text{ Au/L}$ où $d(\text{Au})$ est le diamètre des nanoparticules d'or et Au/L la fraction entre atomes d'or de surface et ligands qui quantifie le nombre d'atomes de surface d'or ne pouvant pas participer à la réaction. Figures extraites de l'article.³⁶

5.4 Bilan sur les mécanismes ABC semi-hétérogène proposés dans la littérature.

Dans chacune de ces parties des preuves du mécanisme ABC semi-hétérogène ont été proposées. Pour réaliser cette interaction, il faut que la base de Lewis moléculaire puisse atteindre la surface et reste sous forme de base de Lewis pour réaliser l'activation de H₂. Ces conditions ont été remplies de trois manières différentes dans les exemples :

- Soit la base de Lewis est introduite en excès et ses propriétés font qu'elle ne peut réagir en tant que base de Lewis avec les atomes de surface acide de Lewis de la nanoparticule de manière forte. La grande quantité de base introduite fait que certaines molécules peuvent approcher la surface et réaliser l'activation concertée de H₂.
- Soit le ligand des nanoparticules porte deux fonctions réactionnelles : une lui permettant de se lier au solide et une autre ayant des propriétés de base de Lewis. La conformation du ligand ou son faible caractère de base de Lewis fait qu'il ne forme pas de liaison forte avec la nanoparticule. Le ligand possède donc un doublet non liant permettant de réaliser l'activation concertée de H₂.
- Soit il s'agit de la combinaison des deux effets précédents comme proposés par le groupe de Delgado.³⁵

Cette brève étude nous a montré que les méthodologies pour prouver un mécanisme ABC semi-hétérogène, tant expérimentales que par la modélisation, sont très variées et dépendantes du système utilisé. Si l'un des systèmes que nous développons dans cette thèse est actif, il conviendra de revenir à cette partie pour trouver une méthodologie adaptée.

6 Le choix de la nature de la nanoparticule et des espèces moléculaires pour réaliser une réactivité de type FLP semi-hétérogène

Nous avons vu quels systèmes ABC semi-hétérogène avaient été reportés dans la littérature, comment ces mécanismes ont été prouvés et quels sont les leviers pertinents pour obtenir une réactivité FLP semi-hétérogène. Nous allons maintenant justifier les différentes caractéristiques des systèmes étudiés dans ces travaux de thèse.

6.1 L'intérêt de réaliser la synthèse des nanoparticules par la voie colloïdale

La synthèse des nanoparticules par voie colloïdale est une approche intéressante pour plusieurs raisons. Elle permet de faire varier la nature et la quantité des ligands stabilisant la nanoparticule et d'accéder à des nanoparticules de compositions chimiques très variées comparées aux systèmes supportés. Par exemple, l'insertion d'éléments légers comme l'oxygène, le soufre et le phosphore dans certaines nanoparticules métalliques est possible, ce qui nous intéresse pour obtenir des nanoparticules ayant une acidité de Lewis de surface variable. D'autre part, le support peut avoir une influence importante sur les réactions que nous étudieront. En utilisant des nanoparticules non supportées, nous supprimons ce paramètre et nous pouvons nous concentrer sur l'interaction entre la phase active et les additifs moléculaires qui est le cœur de notre sujet de thèse.

6.2 La nature des nanoparticules

Nous avons fait le choix de travailler avec des nanoparticules métalliques. Celles-ci sont des acides de Lewis sans être des acides de Brønsted. C'est un avantage car une nanoparticule acide de Brønsted pourrait réagir avec une base de Lewis qui est forcément base de Brønsted, ce qui rendrait l'interaction FLP impossible.

Parmi les nombreux métaux de la classification périodique, nous avons choisi l'or et le cuivre. L'or, car comme nous l'avons vu dans la Partie 3, il s'agit du métal pour lequel une réactivité de type ABC semi-hétérogène a été le plus proposée. Le cuivre car c'est un métal dont les propriétés sont proches de celles de l'or mais qui est plus abondant et moins coûteux. Dans la publication déjà étudiée plus haut, le groupe de Guo a montré le potentiel du cuivre pour réaliser une réactivité ABC semi-hétérogène en comparant les potentiels catalytiques d'une surface d'or, d'argent ou de cuivre (111) combinée avec la diméthylimine, l'ammoniac ou l'acétone pour la dissociation hétérolytique de H₂.²⁶ Les énergies des états de transition (E_{TS}) et de réaction (E_{PR}) pour ces réactions sont données en Figure 24. Ces calculs montrent que les propriétés à la fois de base et d'acide de Lewis du cuivre lui confèrent un potentiel intrinsèque pour cette réaction. La valeur de E_{TS} pour la dissociation hétérolytique de H₂ est faible : 11,8 kcal.mol⁻¹ contre 27,8 kcal.mol⁻¹ pour l'argent et 27,2 kcal.mol⁻¹ pour l'or. L'ajout d'une faible base de Lewis a un effet moins significatif sur le cuivre que sur l'or et l'argent du fait des propriétés intrinsèques de base de Lewis du cuivre. Néanmoins, quand une base plus forte de que le cuivre est ajouté, les E_{TS} pour la dissociation de H₂ sont comparables voir plus faibles que pour l'or : pour NH₃ $E_{TS}Cu = 8,0$ kcal.mol⁻¹ contre $E_{TSAu} = 7,2$ kcal.mol⁻¹ et pour la diméthylimine $E_{TSCu} = -1,4$ kcal.mol⁻¹ contre $E_{TSAu} = 3,8$ kcal.mol⁻¹. Ces résultats concernent des surfaces planes, il conviendra donc d'être vigilant en les extrapolant à la réactivité de nanoparticules.

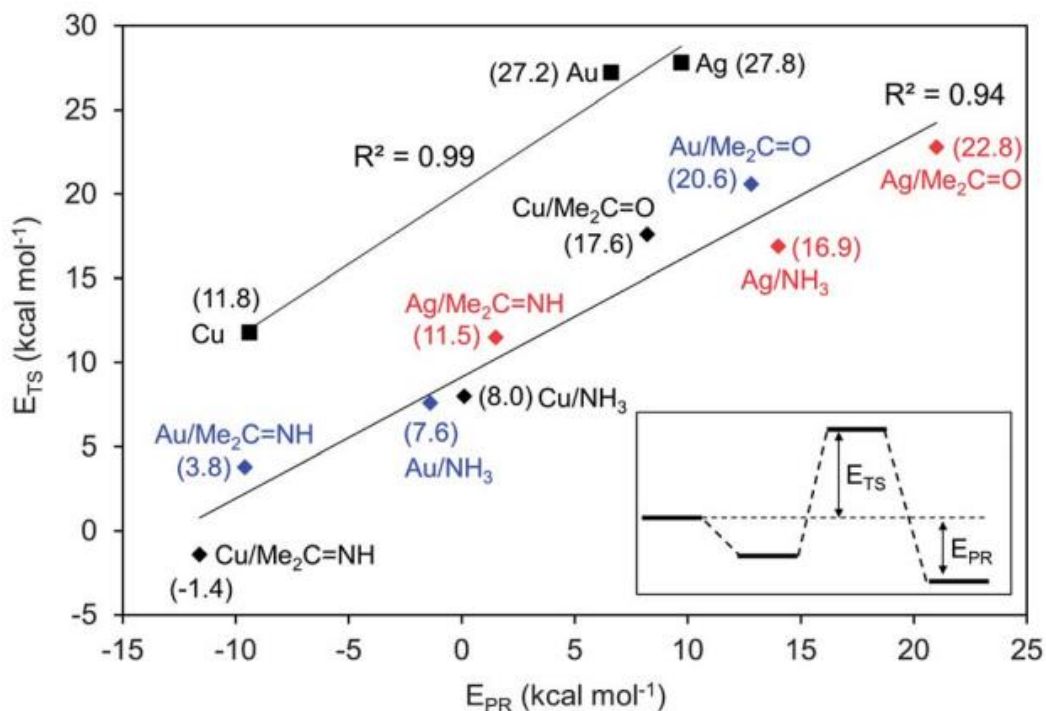


Figure 24 : Relation entre les énergies des états de transitions (E_{TS}) et les énergies de réactions pour l'activation de H_2 par des surfaces $M(111)$ ($M=Cu, Ag$ et Au) propres et des surfaces $M(111)$ couplées à des bases de Lewis : diméthylimine, ammoniac et acétone. Les valeurs entre parenthèses sont celles des énergies des états de transitions (E_{TS}). Figure extraite de l'article.²⁶

Le cuivre métallique est un acide de Lewis relativement faible. Nous avons vu qu'utiliser des acides de Lewis forts favorisait les mécanismes FLP dans la Partie 3. C'est pourquoi nous nous intéresserons à l'insertion d'éléments légers pour obtenir des surfaces de nanoparticules dans lesquelles le cuivre est plus acide de Lewis.

6.3 La nature des ligands

Nous avons décidé de travailler avec des ligands basiques de Lewis de force importante et d'encombrement modéré à important. Les phosphines tertiaires sont d'intéressants candidats commerciaux remplissant ces critères. Les amines tertiaires sont de bons seconds candidats.

6.4 La réactivité en solvant

Pour réaliser une réactivité de type FLP semi-hétérogène, il est nécessaire que le substrat puisse s'insérer entre la nanoparticule et les ligands. Pour cela, la solution la plus simple est de réaliser la réactivité en solution pour rendre les ligands mobiles et permettre l'intercalation du substrat.

7 Une brève revue de l'hydrogénation de substrats base de Lewis catalysée par le cuivre

Nous avons réalisé une brève étude de littérature des réactions d'hydrogénation avec des catalyseurs de cuivre. Nous nous sommes intéressés aux substrats base de Lewis ayant déjà montré une réactivité ABC semi-hétérogène avec de l'or : alcynes, nitriles, aldéhydes conjugués et imines.

L'hydrogénation des alcynes a été étudiée par plusieurs groupes. Le groupe de Cant a reporté l'hydrogénation du 1-butyne et du 1-butène-3-yne par des nanoparticules de cuivre supportées par de la silice. Une étude cinétique montre un ordre de réaction nul vis-à-vis du 1-butyne et nul vis-à-vis du 1-butène-3-yne.⁴⁶ L'activation du dihydrogène étant l'étape cinétiquement déterminante pour cette réaction, ce résultat exclu un mécanisme coopératif entre le cuivre et l'alcyne pour l'activation de H₂. Ce résultat est en accord avec l'étude de Guo présentée dans la partie précédente qui montrait que le mécanisme coopératif entre la base de Lewis et le cuivre n'était pas favorisé lorsque la base de Lewis n'était pas assez forte.

Si l'on poursuit ce raisonnement, l'étape naturelle suivante est de rajouter une base de Lewis plus forte. Il est possible que ce soit ce qui ait motivé l'étude de Federov et *al.* que nous avons présenté dans la partie 2.¹¹ Les auteurs y ont étudié l'ajout de phosphines, de dérivés de phosphines, d'amines et de carbènes sur l'activité de nanoparticules de Cu supportées sur de la silice pour l'hydrogénation d'alcyne. Une modeste amélioration de l'activité par site de surface libre du catalyseur a été obtenue. Ils proposent en caractérisant le matériau avec et sans phosphine que l'activation est due à un effet de donation électronique de la phosphine au Cu(0). Peut-être que les bases de Lewis ajoutées se lient de manière trop forte avec la surface de cuivre métallique pour que l'interaction FLP semi-hétérogène soit possible. Le scope de phosphines utilisées par le groupe de Fedorov est limité à PCy₃ et PPh₃. Il serait intéressant d'étudier l'influence d'un scope de phosphines ayant une plus grande variété d'encombrement sur un catalyseur de Cu(0).

Il existe aussi quelques exemples d'hydrogénation de nitrile catalysée par des nanoparticules de cuivre supportées. Le groupe d'Apesteguía a reporté l'hydrogénation du butyronitrile par un catalyseur de cuivre supporté par de la silice.⁴⁷ Le rendement de la réaction est seulement de 13 %. Selon les auteurs, le produit principal de la réaction, la dibutylamine, empoisonne le catalyseur en s'y coordonnant. Dans un autre article, le groupe d'Apesteguía a reporté l'hydrogénation sélective de la fonction nitrile du cinnamionitrile.⁴⁷

La réduction d'aldéhydes conjugués avec des nanoparticules de cuivre supportées a donné des résultats différents selon la nature du support. Elle conduit à l'hydrogénation de liaison C=C ou de la

liaison C=O (Figure 25). Un système où le cuivre est supporté sur de la silice mésoporeuse via des polyethers montre une sélectivité pour la liaison C=C. Les auteurs ont augmenté le ratio Cu(+I)/Cu(0) par un cycle d'oxydation et de réduction du catalyseur. Lorsque la quantité de Cu(+I) augmente, la sélectivité du catalyseur pour la liaison C=O augmente et son activité diminue. Pour expliquer ce résultat, les auteurs proposent que le cuivre métallique réalise l'activation de H₂ tandis que le Cu(+I) active la liaison C=O grâce à ses propriétés d'acide de Lewis.⁴⁸ L'hydrogénation de ces substrats par du cuivre supporté par de la silice a conduit à la transformation C=C tandis que celle de nanoparticules de cuivre sur un support de cérine a conduit à la transformation de la liaison C=O.^{49,50}

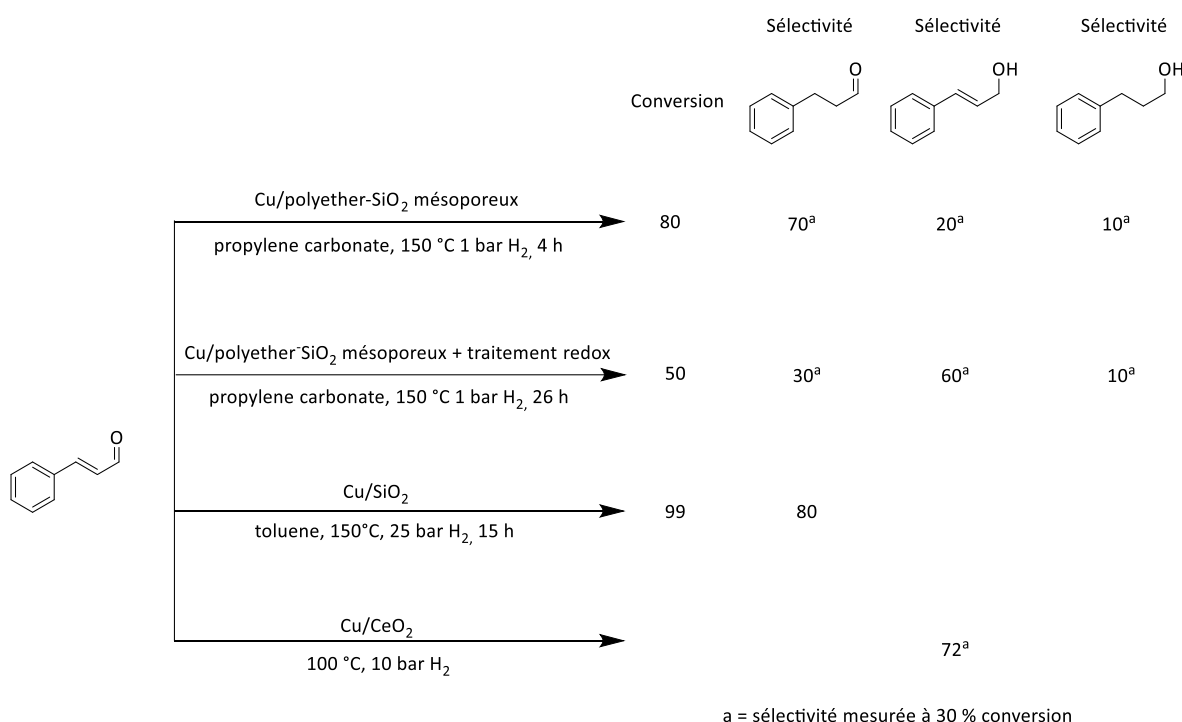


Figure 25 : Conditions, conversion et sélectivité pour l'hydrogénation du cinnamaldéhyde par différents catalyseurs composés de cuivre supporté

Ces exemples montrent que le support et le degré d'oxydation du cuivre joue un rôle important dans la sélectivité du catalyseur. Cela justifie de nouveau l'intérêt d'utiliser des catalyseurs sans support. Ces résultats nous encouragent aussi à obtenir des nanoparticules de cuivre pour lesquelles le degré d'oxydation des atomes de surface est bien défini.

Pour ce qui est des nanoparticules non supportées, le groupe de Volpe a réalisé cette réaction et obtenu une hydrogénation sélective de la liaison C=O (b).⁵⁰ Dans cet article, les auteurs qualifient la surface de ces nanoparticules de « nue ». Cette qualification est cependant à nuancer, selon nous. La synthèse des nanoparticules est composée de deux étapes. La synthèse elle-même où aucun ligand n'est ajouté puis une seconde étape où de l'isopropanol est ajouté pour neutraliser le lithium introduit

Stratégie de développement de catalyseurs hétérogènes en combinaison avec un additif moléculaire

en excès (Figure 26a). Il est très probable que le l'isopropanol interagit avec la surface de cuivre qui est jusque-là dépourvu de ligands et donc très réactive.

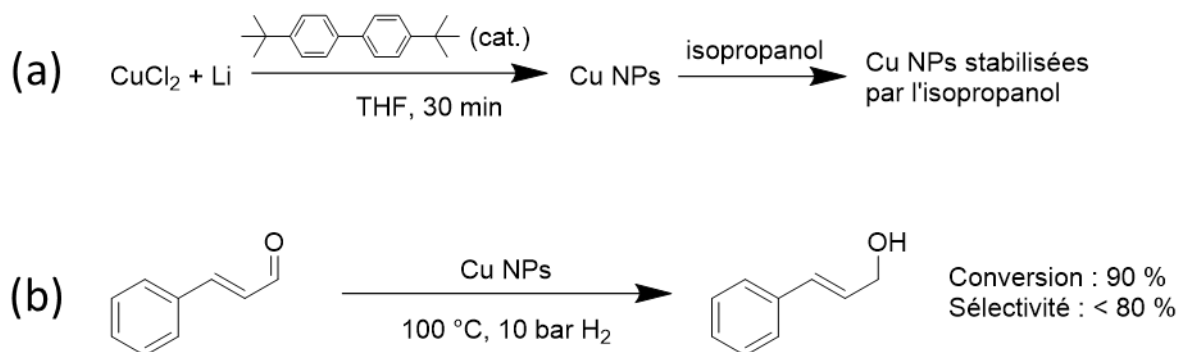


Figure 26 : (a) Procédure de synthèse des nanoparticules de cuivre (b) Bilan réactionnel de l'hydrogénation du cinnamaldéhyde catalysée par les nanoparticules de cuivre.

Dans ces études, le potentiel rôle dans l'activation de H₂ de l'ajout d'une base de Lewis supplémentaire n'a pas été investigué. Il serait intéressant de s'y intéresser dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le seul exemple d'hydrogénation des imines par H₂ catalysée par un catalyseur hétérogène à base de cuivre a été reporté par le groupe de Beller.⁵¹ Dans cette étude, l'hydrogénation de nombreux substrats base de Lewis : imines dont des dérivés de la quinoléine, alcynes et cétones par un catalyseur à base d'oxyde de cuivre supporté sur de l'alumine est reporté. A titre d'exemple, le bilan réactionnel de l'hydrogénation de la quinoléine est donné en Figure 27. Les auteurs montrent que la phase active pour ce catalyseur est Cu₂O en réalisant une mesure XPS après réaction. Ce résultat peut être remis en question. En effet, la réaction est réalisée à 80 °C et 50 bar de H₂. Dans ces conditions il est possible que la surface, voire l'intégralité de la phase d'oxyde, soit réduite en Cu(0). Il est possible que la phase de Cu₂O soit formée par contact avec l'air avant la mesure XPS. Nous ne pouvons pas trancher car les auteurs ne précisent pas si les échantillons ont été transférés sous atmosphère inerte dans l'appareil XPS. Il serait intéressant de tenter de reproduire ces résultats avec un catalyseur à base de nanoparticules de cuivre métallique, puis si cela fonctionne, de voir si l'activité catalytique est due à un mécanisme FLP semi-hétérogène.

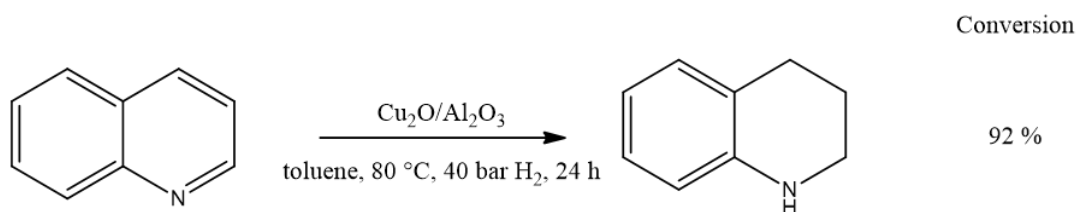


Figure 27 : Bilan réactionnel de l'hydrogénation de la quinoléine catalysée par des nanoparticules de Cu₂O supporté sur de l'alumine proposé par le groupe de Beller.

Au bilan, ce bref aperçu de la littérature de l'hydrogénation utilisant des catalyseurs à base de cuivre montre que l'effet d'ajout de base de Lewis a été peu étudié. La réaction d'hydrogénation des nitriles

est peu prometteuse car elle produit des amines qui empoisonnent le catalyseur. L'étude des réactions d'hydrogénation des groupements imines et aldéhydes en présence de base de Lewis n'a pas été étudié. L'hydrogénation des alcynes a été étudié en présence de PCy_3 et PPh_3 par le groupe de Fedorov. Nous pouvons tout de même envisager d'étudier cette réaction en présence d'un scope de phosphines ayant une gamme d'encombrement plus étendue.

8 Méthodologie pour le développement d'un système nanoparticule/base de Lewis actif en catalyse via une interaction FLP semi-hétérogène

Dans le but de réaliser expérimentalement un système nanoparticule/base de Lewis actif en catalyse grâce à une interaction FLP semi-hétérogène, nous avons développé une méthodologie. Celle-ci contient les jalons les plus importants pour développer ce type de réactivité pour un système de nanoparticules données.

8.1 Synthétiser des nanoparticules de cœur inorganique, de surface inorganique et de surface organique de compositions contrôlées

Les deux premières étapes sont la synthèse et la caractérisation des nanoparticules. La caractérisation est délicate car une nanoparticule est un objet complexe fait d'un cœur organique, d'une surface inorganique et d'une couche de ligands organiques. Des techniques de caractérisation différentes devront donc être mises en œuvre pour chaque aspect de la nanoparticule. La caractérisation de la couche organique native permettra de savoir si une interaction semi-hétérogène avec les ligands natifs est envisageable. Elle permettra aussi d'évaluer la force de la liaison métal-ligands. Cette information sera importante pour évaluer la propension des ligands à être déplacés par des base de Lewis ajoutées pour réaliser l'interaction FLP semi-hétérogène. Enfin, l'identification de la phase composant le cœur de la nanoparticule est importante car sa nature jouera sur la réactivité des atomes de surface. Il sera évidemment nécessaire de vérifier la répétabilité de cette synthèse.

8.2 Tester la stabilité de la nanoparticule lors de l'ajout de ligands

L'ajout d'une base de Lewis sur une nanoparticule n'est pas anodin. Elle peut favoriser la stabilité colloïdale de la suspension des nanoparticules mais peut aussi changer la nature de la surface des nanoparticules, voir solubiliser partiellement ou totalement les nanoparticules. Nous sélectionnerons les systèmes dans lequel la solubilisation des nanoparticules n'a pas lieu. En effet, si cela se produit, un mélange d'espèces moléculaires et d'espèces hétérogènes sera présent dans le milieu réactionnel ce qui compliquera l'identification de l'espèce active en catalyse.

8.3 Obtenir une quantité de nanoparticules suffisantes pour effectuer des tests catalytiques

Il est nécessaire de produire les nanoparticules en quantité suffisante, au moins de l'ordre de 100 mg, pour pouvoir réaliser des tests catalytiques de manière rigoureuse. Cette étape expérimentale n'est pas triviale car nombreuses sont les synthèses où les caractéristiques des nanoparticules obtenues varient sensiblement selon la quantité de réactifs introduite même à proportions constantes.

8.4 Réaliser une réaction catalysée par des nanoparticules seules en solution colloïdale

Nous réaliserons d'abord des tests sans base de Lewis ajoutée. Cette étape permettra de vérifier la stabilité de la nanoparticule en solution colloïdale. Elle permettra aussi de voir si la couverture native de ligands n'est pas trop dense et permet à des substrats d'accéder à la nanoparticule. Enfin, elle permettra de savoir si le système nanoparticules/ligands natifs est déjà actif.

8.5 Réaliser une réaction catalysée par un couple nanoparticule/base de Lewis

Des tests catalytiques seront ensuite effectués avec des bases de Lewis de forces et d'encombrement variable. Nous sélectionnerons les systèmes où l'activité catalytique du couple nanoparticule et base de Lewis est supérieure à celle des nanoparticules et base de Lewis séparément.

8.6 Réaliser une réaction catalysée par un couple : nanoparticule et base de Lewis via une interaction FLP semi-hétérogène

Le but de cette dernière étape sera de voir si la réactivité obtenue à l'étape précédente est de type FLP semi-hétérogène ou non. Nous nous appuierons pour cela sur l'étude bibliographique réalisée dans la partie 4 de ce chapitre.

9 Annonce du plan

Ces travaux de thèse font suite à une étude préliminaire utilisant des nanoparticules de cuivre ayant une couche d'oxyde dans le but de réaliser une interaction FLP semi-hétérogène. Nous décrirons brièvement dans le chapitre 2 les résultats obtenus et les limites de ces travaux.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons préparés de nouveaux systèmes dans l'objectif de surmonter les limites du système décrit au chapitre 2.

Nous avons modifié la synthèse décrite au chapitre 2 pour obtenir des nanoparticules plus stables. Dans le chapitre 3, nous adapterons le traitement des nanoparticules pour obtenir des nanoparticules

Chapitre I

de cuivre ayant un caractère métallique de surface. Dans le chapitre 4 nous transformerons les nanoparticules pour obtenir des sulfures de cuivre.

Dans le chapitre 5, nous proposerons une nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-hétérocycliques dans le but d'obtenir une chimie de surface différente.

Enfin dans le chapitre 6, nous nous intéressons à un système à base de nanoparticules d'or, pour obtenir des nanoparticules plus cohésive et ayant une acidité de Lewis de surface différente. La synthèse de ces objets est bien connue et donne des nanoparticules dont l'état de surface est bien contrôlé.

10 Références

- (1) Klier, K. Methanol Synthesis. *Adv. Catal.* **1982**, *31*.
- (2) Jiang, X.; Nie, X.; Guo, X.; Song, C.; Chen, J. G. Recent Advances in Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol via Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00723>.
- (3) Herranz, T.; Deng, X.; Cabot, A.; Guo, J.; Salmeron, M.; Sciences, M.; Di, V.; Berkeley, L.; Ad, V.; Source, L. Influence of the Cobalt Particle Size in the CO Hydrogenation Reaction Studied by In Situ X-Ray Absorption Spectroscopy. **2009**, *2*, 10721–10727. <https://doi.org/10.1021/jp901602s>.
- (4) Atul Bansode, Bruno Tidona, Philipp Rudolf von Rohr, A. U. Catalysis Science & Technology. **2013**, 767–778. <https://doi.org/10.1039/c2cy20604h>.
- (5) Lindlar, H. Ein Neuer Katalysator Für Selektive Hydrierungen. *Helvetica Chim. Acta.* **1952**, *1* (3), 446–450.
- (6) Yu, J.; Spencer, J. B. Discovery That Quinoline and Triphenylphosphine Alter the Electronic Properties of Hydrogenation Catalysts. *Chem. Commun.* **1998**, No. 10, 1103–1104. <https://doi.org/10.1039/a800629f>.
- (7) Manning, P.; Cooke, J. Effect of Metal Loading and Triphenylphosphine on Product Selectivities in the Hydrogenation of Di-Tert -Butylacetylene and 3-Hexyne over Palladium/ Alumina. *J. Org. Chem.* **1986**, No. 51, 1638–1640.
- (8) Ren, D.; He, L.; Yu, L.; Ding, R.; Liu, Y.; Cao, Y.; He, H.; Fan, K. An Unusual Chemoselective Hydrogenation of Quinoline Compounds Using Supported Gold Catalysts. **2012**.
- (9) Kunz, S. Supported, Ligand-Functionalized Nanoparticles: An Attempt to Rationalize the Application and Potential of Ligands in Heterogeneous Catalysis. *Top. Catal.* **2016**, *59* (19–20), 1671–1685. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0687-7>.
- (10) Kunz, S.; Schreiber, P.; Ludwig, M.; Maturi, M. M.; Ackermann, O.; Tschurl, M.; Heiz, U. Rational Design, Characterization and Catalytic Application of Metal Clusters Functionalized with Hydrophilic, Chiral Ligands: A Proof of Principle Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (44), 19253–19261. <https://doi.org/10.1039/c3cp53626b>.
- (11) Fedorov, A.; Liu, H. J.; Lo, H. K.; Copéret, C. Silica-Supported Cu Nanoparticle Catalysts for Alkyne

- Semihydrogenation: Effect of Ligands on Rates and Selectivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (50), 16502–16507. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b10817>.
- (12) Gonzalez-Galvez, D.; Lara, P.; Rivada-Wheelaghan, O.; Conejero, S.; Chaudret, B.; Philippot, K.; Van Leeuwen, P. W. N. M. NHC-Stabilized Ruthenium Nanoparticles as New Catalysts for the Hydrogenation of Aromatics. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (1), 99–105. <https://doi.org/10.1039/c2cy20561k>.
- (13) Fiorio, J. L.; Araújo, T. P.; Barbosa, E. C. M.; Quiroz, J.; Camargo, P. H. C.; Rudolph, M.; Hashmi, A. S. K.; Rossi, L. M. Gold-Amine Cooperative Catalysis for Reductions and Reductive Aminations Using Formic Acid as Hydrogen Source. *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *267* (August 2019), 118728. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118728>.
- (14) Li, S. S.; Tao, L.; Wang, F. Z. R.; Liu, Y. M.; Cao, Y. Heterogeneous Gold-Catalyzed Selective Semireduction of Alkynes Using Formic Acid as Hydrogen Source. *Adv. Synth. Catal.* **2016**, *358* (9), 1410–1416. <https://doi.org/10.1002/adsc.201501183>.
- (15) Vilhanová, B.; van Bokhoven, J. A.; Ranocchiari, M. Gold Particles Supported on Amino-Functionalized Silica Catalyze Transfer Hydrogenation of N-Heterocyclic Compounds. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359* (4), 677–686. <https://doi.org/10.1002/adsc.201601147>.
- (16) Ferri, D.; Biirgi, T.; Baiker, A. Pt and Pt/Al₂O₃ Thin Films for Investigation of Catalytic Solid-Liquid Interfaces by ATR-IR Spectroscopy: CO Adsorption, Ha-Induced Reconstruction and Surface-Enhanced Absorption. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (16), 3187–3195. <https://doi.org/10.1021/jp002268i>.
- (17) Wang, Y.; Zhu, L.; Shao, Z.; Li, G.; Lan, Y.; Liu, Q. Unmasking the Ligand Effect in Manganese-Catalyzed Hydrogenation: Mechanistic Insight and Catalytic Application. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (43), 17337–17349. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09038>.
- (18) Fryzuk, M. D.; MacNeil, P. A. Stereoselective Formation of Iridium(III) Amides and Ligand-Assisted Heterolytic Splitting of Dihydrogen. *Organometallics* **1983**, *2* (5), 682–684. <https://doi.org/10.1021/om00077a020>.
- (19) Abdur-Rashid, K.; Clapham, S. E.; Hadzovic, A.; Harvey, J. N.; Lough, A. J.; Morris, R. H. Mechanism of the Hydrogenation of Ketones Catalyzed by Trans-Dihydrido(Diamine)Ruthenium(II) Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (50), 15104–15118. <https://doi.org/10.1021/ja016817p>.

- (20) Welch, G. C.; Stephan, D. W. Facile Heterolytic Cleavage of Dihydrogen by Phosphines and Boranes. **2007**, 1880–1881.
- (21) Chase, P. A.; Welch, G. C.; Jurca, T.; Stephan, D. W. Metal-Free Catalytic Hydrogenation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**, *46* (42), 8050–8053. <https://doi.org/10.1002/anie.200702908>.
- (22) Ashley, A. E.; Thompson, A. L.; Hare, D. O. Non-Metal-Mediated Homogeneous Hydrogenation of CO₂. **2009**, 9839–9843. <https://doi.org/10.1002/anie.200905466>.
- (23) Courtemanche, M. A.; Pulis, A. P.; Rochette, É.; Légaré, M. A.; Stephan, D. W.; Fontaine, F. G. Intramolecular B/N Frustrated Lewis Pairs and the Hydrogenation of Carbon Dioxide. *Chem. Commun.* **2015**, *51* (48), 9797–9800. <https://doi.org/10.1039/c5cc03072b>.
- (24) Stephan, D. W.; Stephan, D. W. “ Frustrated Lewis Pairs ”: A Concept for New Reactivity and Catalysis. **2008**, No. January, 1535–1539. <https://doi.org/10.1039/b802575b>.
- (25) Walling, L. Bollykky. Homogeneous Hydrogenation in the Absence of Transition-Metal Catalysts'. **1962**, *8* (2), 3750–3752.
- (26) Lu, G.; Zhang, P.; Sun, D.; Wang, L.; Zhou, K.; Wang, Z.-X.; Guo, G.-C. Gold Catalyzed Hydrogenations of Small Imines and Nitriles: Enhanced Reactivity of Au Surface toward H₂ via Collaboration with a Lewis Base. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (3), 1082. <https://doi.org/10.1039/c3sc52851k>.
- (27) Vilé, G.; Baudouin, D.; Remediakis, I. N.; Copéret, C.; López, N.; Pérez-Ramírez, J. Silver Nanoparticles for Olefin Production: New Insights into the Mechanistic Description of Propyne Hydrogenation. *ChemCatChem* **2013**, *5* (12), 3750–3759. <https://doi.org/10.1002/cctc.201300569>.
- (28) Silva, R. J. M.; Fiorio, J. L.; Vidinha, P.; Rossi, L. M. Gold Catalysis for Selective Hydrogenation of Aldehydes and Valorization of Bio-Based Chemical Building Blocks. **2019**, *00* (00), 1–8.
- (29) Ouyang, R.; Jiang, D. E. Understanding Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones to Unsaturated Alcohols on the Au₂₅(SR)₁₈ Cluster. *ACS Catal.* **2015**, *5* (11), 6624–6629. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01521>.
- (30) Zhu, Y.; Qian, H.; Drake, B. A.; Jin, R. Atomically Precise Au₂₅(SR)₁₈ Nanoparticles as Catalysts for the Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Ketones and Aldehydes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49* (7), 1295–1298. <https://doi.org/10.1002/anie.200906249>.

- (31) Lv, X.; Lu, G.; Wang, Z. Q.; Xu, Z. N.; Guo, G. C. Computational Evidence for Lewis Base-Promoted CO₂ Hydrogenation to Formic Acid on Gold Surfaces. *ACS Catal.* **2017**, *7* (7), 4519–4526. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00277>.
- (32) Preti, D.; Resta, C.; Squarzialupi, S.; Fachinetti, G. Carbon Dioxide Hydrogenation to Formic Acid by Using a Heterogeneous Gold Catalyst. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2011**, *50* (52), 12551–12554. <https://doi.org/10.1002/anie.201105481>.
- (33) Fiorio, J. L.; López, N.; Rossi, L. M. Gold-Ligand-Catalyzed Selective Hydrogenation of Alkynes into Cis-Alkenes via H₂ Heterolytic Activation by Frustrated Lewis Pairs. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2973–2980. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03441>.
- (34) Schrader, I.; Warneke, J.; Backenko, J.; Kunz, S. Functionalization of Platinum Nanoparticles with L - Proline : Simultaneous Enhancements of Catalytic Activity and Selectivity. <https://doi.org/10.1021/ja511349p>.
- (35) Fang, M.; Machalaba, N.; Sánchez-Delgado, R. A. Hydrogenation of Arenes and N-Heteroaromatic Compounds over Ruthenium Nanoparticles on Poly(4-Vinylpyridine): A Versatile Catalyst Operating by a Substrate-Dependent Dual Site Mechanism. *Dalt. Trans.* **2011**, *40* (40), 10621. <https://doi.org/10.1039/c1dt10801h>.
- (36) Almora-Barrios, N.; Cano, I.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; López, N. Concerted Chemoselective Hydrogenation of Acrolein on Secondary Phosphine Oxide Decorated Gold Nanoparticles. *ACS Catal.* **2017**, *7* (6), 3949–3954. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00355>.
- (37) Cano, I.; Huertos, M. A.; Chapman, A. M.; Buntkowsky, G.; Gutmann, T.; Groszewicz, P. B.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides as Catalyst for the Chemoselective Hydrogenation of Substituted Aldehydes: A Remarkable Ligand Effect. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (24), 7718–7727. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02802>.
- (38) Cano, I.; Chapman, A. M.; Urakawa, A.; Van Leeuwen, P. W. N. M. Air-Stable Gold Nanoparticles Ligated by Secondary Phosphine Oxides for the Chemoselective Hydrogenation of Aldehydes: Crucial Role of the Ligand. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (6), 2520–2528. <https://doi.org/10.1021/ja411202h>.
- (39) Sumerin, V.; Schulz, F.; Nieger, M.; Atsumi, M.; Wang, C.; Leskelä, M.; Pyykkö, P.; Repo, T.; Rieger, B. Experimental and Theoretical Treatment of Hydrogen Splitting and Storage in Boron-Nitrogen Systems. *Journal of Organometallic Chemistry.* 2009, pp 2654–2660. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2009.03.023>.

- (40) Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. Reversible, Metal-Free Hydrogen Activation. *Science* (80-.). **2006**, *314* (5802), 1124–1126. <https://doi.org/10.1126/science.1134230>.
- (41) Staubitz, A.; Robertson, A. P. M.; Sloan, M. E.; Manners, I. Amine-and Phosphine-Borane Adducts: New Interest in Old Molecules. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (7), 4023–4078. <https://doi.org/10.1021/cr100105a>.
- (42) Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(Pentafluorophenyl)Boron-Catalyzed Hydrosilation of Aromatic Aldehydes, Ketones, and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (39), 9440–9441. <https://doi.org/10.1021/ja961536g>.
- (43) Fiorio, J. L.; López, N.; Rossi, L. M. Gold-Ligand-Catalyzed Selective Hydrogenation of Alkynes into Cis-Alkenes via H₂ Heterolytic Activation by Frustrated Lewis Pairs. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2973–2980. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03441>.
- (44) Fu, X.; Wang, Y.; Wu, N.; Gui, L.; Tang, Y. Surface Modification of Small Platinum Nanoclusters with Alkylamine and Alkylthiol: An XPS Study on the Influence of Organic Ligands on the Pt 4f Binding Energies of Small Platinum Nanoclusters. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243* (2), 326–330. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7861>.
- (45) Park, J. Y.; Aliaga, C.; Renzas, J. R.; Lee, H.; Somorjai, G. A. The Role of Organic Capping Layers of Platinum Nanoparticles in Catalytic Activity of CO Oxidation. *Catal. Letters* **2009**, *129* (1–2), 1–6. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9871-8>.
- (46) Koepfel, R. A.; Wehrli, J. T.; Wainwright, M. S.; Trimma, D. L.; Cant, N. W. Selective Hydrogenation of C₄-Alkynes over a Copper on Silica Catalyst. *Appl. Catal. A Gen.* **1994**, *120* (1), 163–177. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80340-4](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80340-4).
- (47) Segobia, D. J.; Trasarti, A. F.; Apesteguía, C. R. Hydrogenation of Nitriles to Primary Amines on Metal-Supported Catalysts: Highly Selective Conversion of Butyronitrile to n-Butylamine. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *445–446*, 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.08.006>.
- (48) Li, W.; Fan, G.; Yang, L.; Li, F. Surface Lewis Acid-Promoted Copper-Based Nanocatalysts for Highly Efficient and Chemoselective Hydrogenation of Citral to Unsaturated Allylic Alcohols. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (7), 2337–2348. <https://doi.org/10.1039/c5cy01084e>.
- (49) Mendes-Burak, J.; Ghaffari, B.; Copéret, C. Selective Hydrogenation of α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds on Silica-Supported Copper Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (2),

179–181. <https://doi.org/10.1039/c8cc08457b>.

- (50) Gutiérrez, V.; Nador, F.; Radivoy, G.; Volpe, M. A. Highly Selective Copper Nanoparticles for the Hydrogenation of α,β -Unsaturated Aldehydes in Liquid Phase. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *464–465*, 109–115. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.05.028>.
- (51) Li, W.; Cui, X.; Junge, K.; Surkus, A. E.; Kreyenschulte, C.; Bartling, S.; Beller, M. General and Chemoselective Copper Oxide Catalysts for Hydrogenation Reactions. *ACS Catal.* **2019**, *9* (5), 4302–4307. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04807>.

Chapitre II : Résultats
antérieurs concernant
l'activité catalytique en
présence de base de Lewis de
nanoparticules de cuivre
lavées à l'air

Table des matières

1	Le choix de la synthèse de nanoparticules.....	79
2	Caractérisation inorganique des nanoparticules obtenues	79
3	Caractérisation de la couche organique de surface des nanoparticules.....	80
4	Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence d'amines et de phosphines.....	82
4.1	Test d'activité des nanoparticules seules et en présence d'amines ou de phosphines	82
4.2	Test de stabilité des nanoparticules en contact avec des amines et des phosphines	83
4.3	Identification des espèces catalytiquement actives	84
4.4	Test d'activité et de stabilité des nanoparticules en contact avec des phosphines et des ligands azotés	85
4.5	Mécanisme de lixiviation des nanoparticules	89
5	Conclusion	90
6	Annexe.....	92
7	Partie expérimentale.....	93
8	Références.....	95

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

Les résultats décrits dans cette partie sont issus des travaux de Dr. Xavier Frogneux et *coll.* Pour la plupart, ils ont été publiés dans l'article « Surprisingly high sensitivity of copper nanoparticles toward coordinating ligands: conséquences for the hydride reduction of benzaldehyde. »¹

L'objectif de ces travaux est de réaliser une interaction FLP semi-hétérogène entre les atomes de surface de nanoparticules de cuivre lavées à l'air et des ligands azotés ou des phosphines comme base de Lewis.

1 Le choix de la synthèse de nanoparticules

Les nanoparticules de cuivre ont été synthétisées en adaptant une synthèse de la littérature.² 1 éq. de diacétylacétonate de cuivre ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) sont mélangés avec 10 éq. d'oléylamine (OAm) dégazés. Le milieu réactionnel est porté à 250 °C pendant 2 h sous atmosphère inerte. Les nanoparticules sont isolées par centrifugation et lavage sous air avec de l'hexane et de l'éthanol (voir détails dans la partie expérimentale). Cette synthèse a deux principaux avantages. Elle est simple et utilise deux réactifs peu chers. Nous ferons référence à l'échantillon issu de cette synthèse avec l'abréviation **Cu_B2_air** dans la suite.

2 Caractérisation inorganique des nanoparticules obtenues

Les nanoparticules isolées ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique en transmission (MET) (Figure 1). L'analyse DRX confirme que la phase majoritaire obtenue est du cuivre cubique avec une taille moyenne des cristallites de 13 nm, d'après la formule de Scherrer. Un pic large d'intensité faible caractéristique de la formation de la phase Cu_2O est présent à un angle de 37°. Sa présence révèle que la surface des nanoparticules a été oxydée, vraisemblablement par l'oxygène de l'air lors des étapes de lavage. L'analyse MET montre que les nanoparticules formées sont polydisperses et ont un diamètre de 35 ± 10 nm. La taille des nanoparticules observées au MET est plus grande que la taille de Scherrer des cristallites. Les nanoparticules formées sont donc polycristallines.

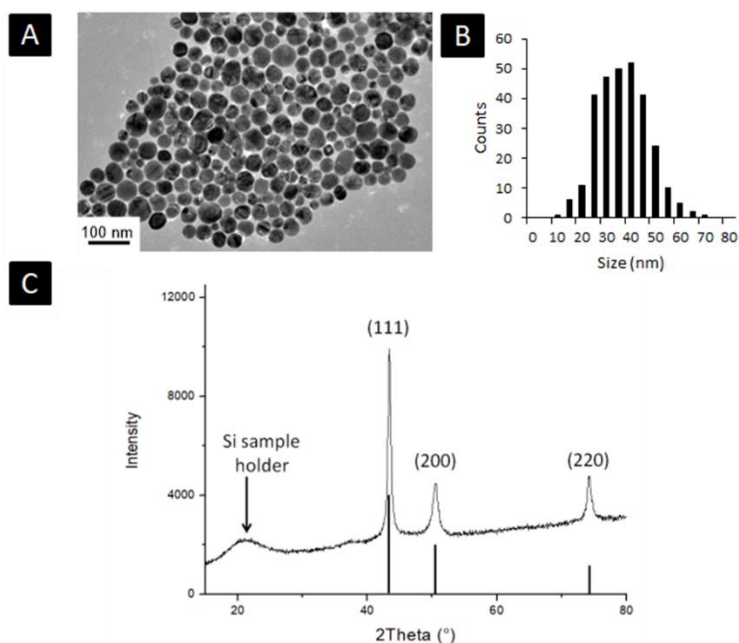


Figure 1 : (A) Clichés MET, (B) Histogramme de distribution des diamètres et (C) Diffractogramme RX des nanoparticules après lavage à l'air. Les barres verticales dans le diffractogramme correspondent à une référence de cuivre métallique.

3 Caractérisation de la couche organique de surface des nanoparticules

Dans cette partie, nous cherchons à caractériser les espèces composant la couche organique native des nanoparticules. Dans ce but, la première étape est d'identifier les espèces présentes en fin de synthèse : ce sont les espèces susceptibles de se lier à la surface des nanoparticules. Le brut de synthèse a été caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).

Les spectres RMN ^1H de l'oléylamine et du brut de synthèse sont présentés en Figure 2. L'absence de pic correspondant à l'oléylamine en RMN ^1H indique qu'elle a été complètement consommée pendant la synthèse. Deux produits se forment pendant la synthèse. Leur structure est donnée dans la partie basse de la Figure 2 : l'olélanitrile caractérisé par un triplet à 2,32 ppm, un quintuplet à 1,65 ppm en RMN ^1H et un pic à 263 m/z en GC-MS, et le N-oléylacetamide caractérisé par un quadruplet à 3,22 ppm, un signal large à 2,60 ppm, un singulet à 2,32 ppm en RMN ^1H ainsi qu'un pic à 309 m/z en GC-MS. On interprète le signal large à 2,60 ppm comme correspondant au proton porté par l'azote de l'amide. Nous verrons dans le chapitre suivant que cette interprétation peut être remise en question. Au terme de cette interprétation, un point important reste incompris. L'intégration du spectre RMN ^1H montre que 10 équivalents d'oléylamine ont été consommés lors de la synthèse alors que seulement 4 éq. de produits sont formés. Il nous manque donc 6 éq. dans notre bilan de matière.

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

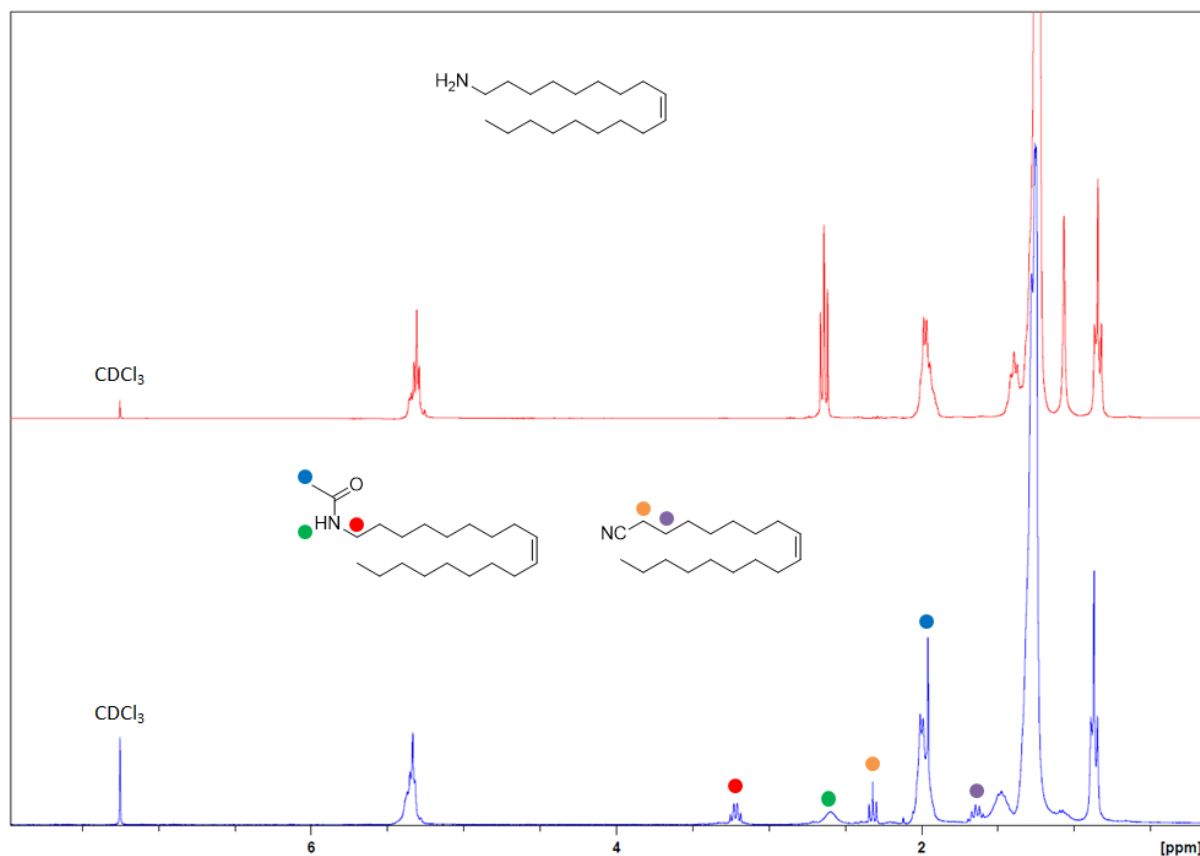


Figure 2 : Spectre RMN ^1H de l'oléylamine et du brut de synthèse des nanoparticules de cuivre

Des mesures de spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier utilisant la technique de la réflectance totale atténuée (FTIR-ATR) ont été réalisées sur l'oléylamine et sur des nanoparticules de cuivre lavées dispersées dans le tétrahydrofurane (THF). La Figure 3 présente les spectres obtenus. Cette technique permet de caractériser les espèces organiques de surface des nanoparticules. L'absence des signaux caractéristiques de l'oléylamine à 3318 cm^{-1} et à 1558 cm^{-1} , correspondant respectivement à l'élongation et à la déformation angulaire de la liaison N-H, nous confirme la consommation totale de l'oléylamine. L'apparition d'une bande à 1728 cm^{-1} caractéristique de l'élongation de la double liaison C=O d'un amide suggère que le N-oléylacétamide est présent en surface des nanoparticules. De manière surprenante, le signal correspondant à l'élongation de la liaison N-H de l'amide n'est pas présent dans le spectre infrarouge.

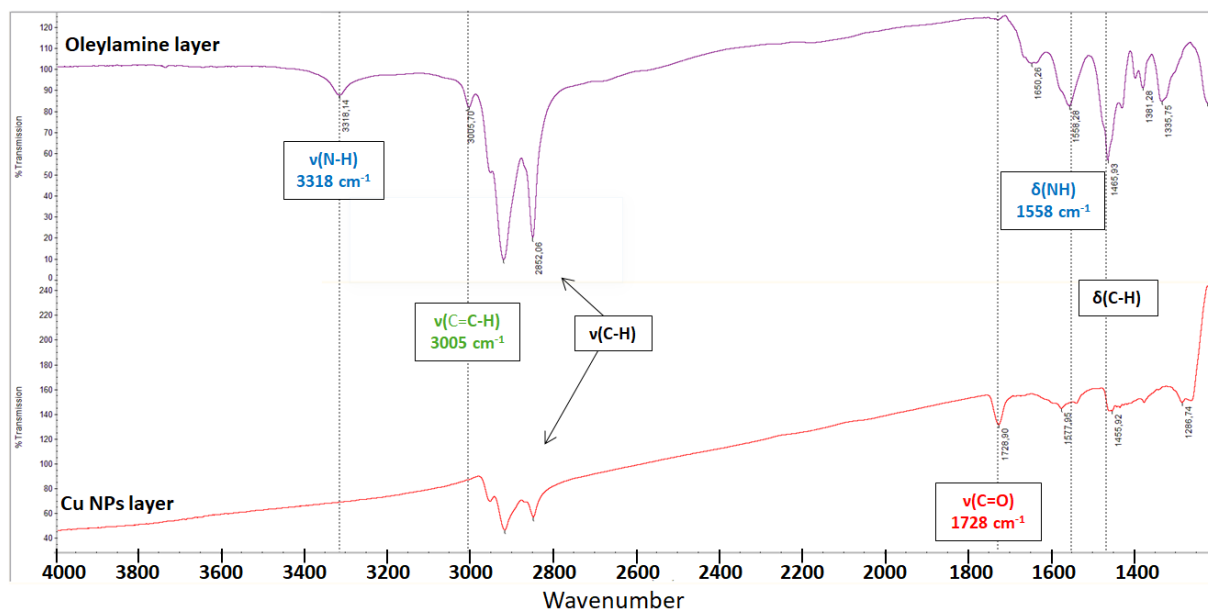


Figure 3 : Spectre FTIR-ATR de l'oléylamine et de nanoparticules de cuivre lavées à l'air

4 Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence d'amines et de phosphines

A ce stade du projet, nous n'avons pas encore le matériel pour réaliser des réactions sous pression de gaz : l'hydrogénation avec H_2 n'était donc pas envisageable. Nous avons donc commencé par nous intéresser à une réaction proche : l'hydrosilylation du benzaldéhyde, qui nous permet d'utiliser des silanes liquides à la place de H_2 en tant que donneurs d'hydrures. Cette réaction est aussi pertinente pour tester la possibilité d'une réactivité ABC semi-hétérogène. En effet, le groupe de Piers et *al.*, dans une étude présentée dans le chapitre précédent, a montré que l'activation du triphénylsilane pouvait être réalisée en mettant en jeu l'action concertée d'un acide et d'une base de Lewis entre le trispentafluorophénylborane $B(C_6F_5)_3$ et le benzaldéhyde.³

5 Test d'activité des nanoparticules seules et en présence d'amines ou de phosphines

L'activité des nanoparticules a d'abord été testée en l'absence de ligand additionnel. La réaction réalisée dans le tétrahydrofurane (THF) avec 0,6 mol% de catalyseur à température ambiante n'a donné aucune conversion du benzaldéhyde après 2 h (voir détails de la procédure dans la partie expérimentale). Nous avons testé l'influence de l'ajout de la phosphine en utilisant 0,6 mol% d'une phosphine moyennement encombrée, la tri-*n*-butylphosphine ($P(n-Bu)_3$). Une caractérisation par RMN 1H est réalisée avant ajout du phénylsilane et après 2 h de réaction (Figure 5). Le spectre montre la disparition du singulet à 9,98 ppm caractéristique de la fonction aldéhyde du benzaldéhyde. Le

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

benzaldéhyde est totalement converti en l'alcool silylé correspondant. Ce produit est caractérisé par un singulet à 4,82 ppm. La réaction avec $P(n\text{-Bu})_3$ seule ne donne pas de conversion.

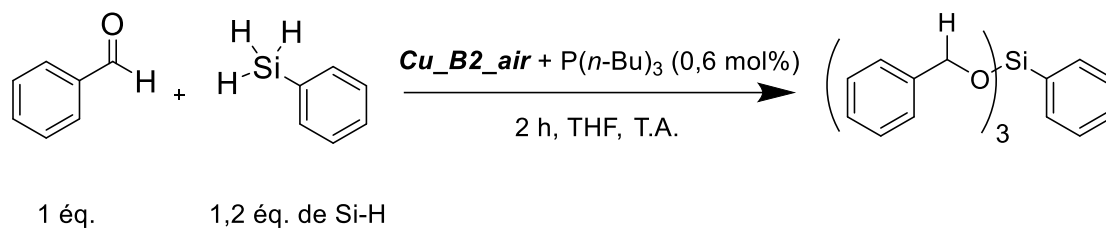


Figure 4 : Conditions de réaction pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par les nanoparticules Cu_B2_air avec et sans $P(n\text{-Bu})_3$

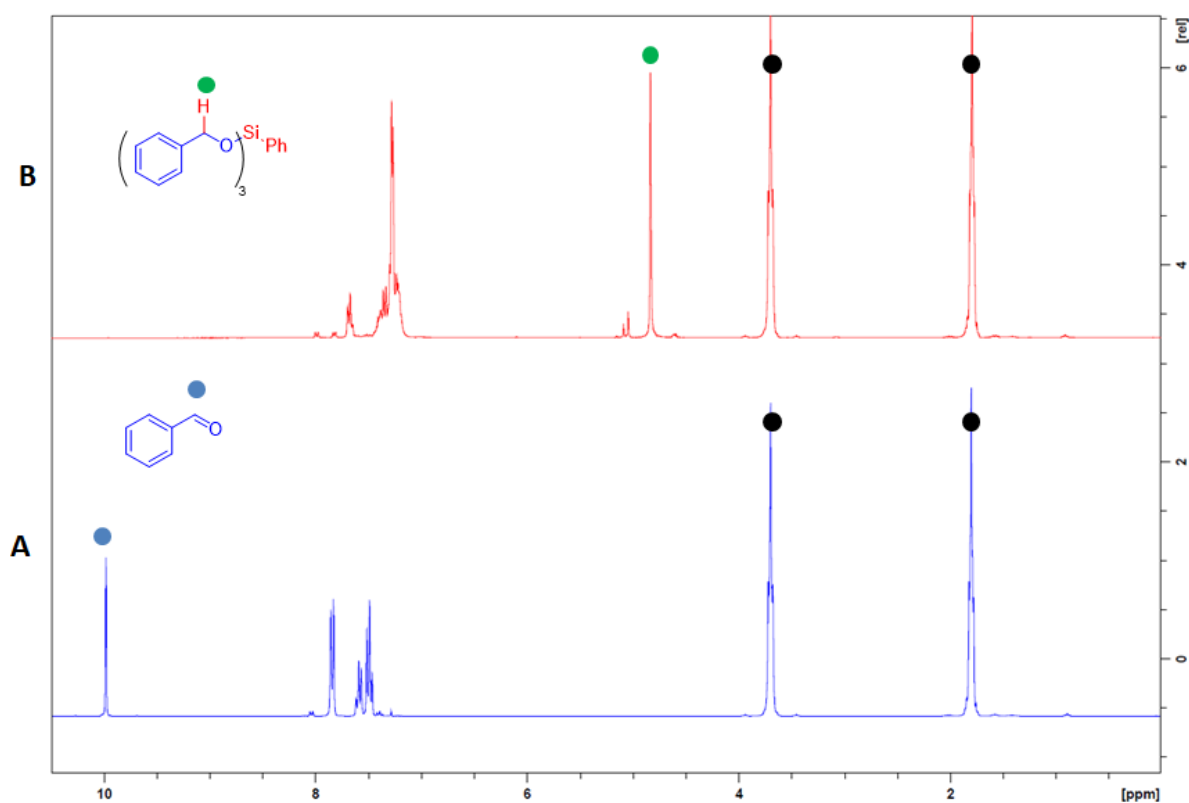


Figure 5 : Spectre RMN ^1H d'un aliquot de la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par 0,6 mol% de Cu NPs et de $P(n\text{-Bu})_3$ (a) avant ajout du phénylsilane et (b) après 2 h de réaction avec le phénylsilane. Les signaux marqués par des points noirs sont ceux du THF.

5.1 Test de stabilité des nanoparticules en contact avec des amines et des phosphines

Nous avons réalisé une analyse MET afin de voir l'évolution de la morphologie des nanoparticules lors du contact avec $P(n\text{-Bu})_3$. Pour cela, une grille MET a été préparée avec des nanoparticules mises en contact avec 1 éq. de $P(n\text{-Bu})_3$ et sans $P(n\text{-Bu})_3$ dans le THF pendant 18 h. Dans le solvant seul, la

morphologie des nanoparticules n'évolue pas, alors qu'avec $P(n\text{-Bu})_3$, de petits morceaux se sont détachés des nanoparticules. Les clichés sont présentés en Figure 6.

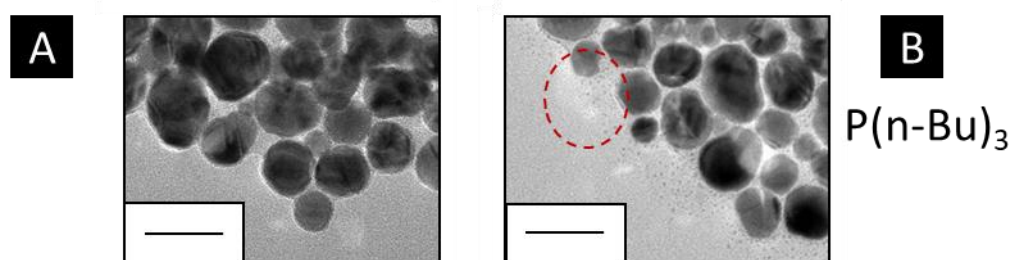


Figure 6 : Clichés MET des nanoparticules de cuivre lavées à l'air dispersées dans le THF pendant 18 h (A) sans ligands ajoutés et (B) avec 1 éq. de $P(n\text{-Bu})_3$. Les barres d'échelles correspondent à une distance de 50 nm.

Nous avons effectué une analyse en spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) lors de la réaction entre le benzaldéhyde et le tétraméthylsiloxane, un hydrosiloxane possédant une liaison Si-H réactive, catalysée par les nanoparticules de cuivre et $P(n\text{-Bu})_3$. Elle a montré que le surnageant contenait de 3 à 10 % de Cu en masse comparé à la masse initiale de nanoparticules introduites.

Nous avons ensuite réalisé des analyses en spectrométrie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur (ESI-MS) pour voir si des espèces moléculaires étaient formées lors de ce processus. Les spectrogrammes obtenus sont présentés en Figure A1 et Figure A2 de l'annexe. Pour ces analyses, des nanoparticules de cuivre ont été dispersées dans $P(n\text{-Bu})_3$ et agitées pendant 24 h (voir détails dans la partie expérimentale). Les mesures ont été réalisées diluées dans l'acétonitrile. Des espèces moléculaires contenant de 1 à 5 atomes de cuivre stabilisés par des phosphines ont été détectées, comme $\text{Cu}(\text{PBU}_3)_2$ ($m/z = 469$) et $(\text{PBU}_3)_2\text{Cu}_5(\text{CN})_4$ ($m/z = 825$). Il est intéressant de noter que le cuivre est à l'état d'oxydation Cu(+I) dans les espèces moléculaires détectées. Les groupements CN proviennent certainement de la décomposition de l'acétonitrile pendant l'analyse.

Ainsi, l'ajout des bases de Lewis a conduit à la formation d'espèces moléculaires, et de petites nanoparticules à partir des nanoparticules initiales. Ce processus est appelé lixiviation. Ce phénomène est indésirable dans le cadre de nos travaux car il dégrade le catalyseur que nous souhaitons utiliser.

5.2 Identification des espèces catalytiquement actives

A ce stade, nous ne savons pas qui des espèces lixiviées ou du couple **Cu_B2_air** et $P(n\text{-Bu})_3$ joue le rôle de catalyseur pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde. Nous avons mis en œuvre un protocole expérimental pour tester l'activité des espèces formées lors du processus de lixiviation des nanoparticules (Figure 7). La réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde a été réalisée dans les

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

conditions décrites précédemment. Le milieu réactionnel est centrifugé en fin de réaction. De cette manière, le centrifugat contient les nanoparticules initiales et le surnageant contient les espèces moléculaires, les clusters et les petites nanoparticules formés par lixiviation. Le surnageant est séparé du centrifugat et des réactifs sont ajoutés de nouveau dans le surnageant. Nous avons réalisé ce test avec $P(n\text{-Bu})_3$ et nous avons obtenu une conversion totale du benzaldéhyde indiquant que les espèces lixiviées sont actives en catalyse.

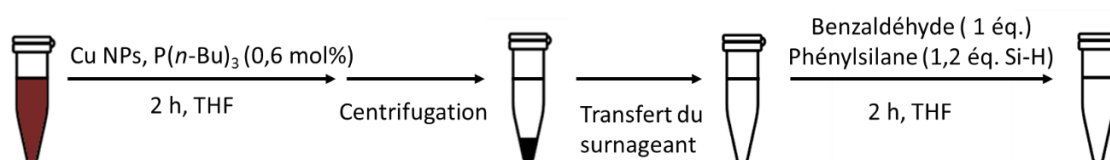


Figure 7 : Schéma représentatif du test d'activité catalytique des espèces lixiviées.

Le réactif de Stryker, $[(\text{PPh}_3)\text{CuH}]_6$ est un hydrure de cuivre actif pour la catalyse de la réaction d'hydrosilylation des aldéhydes.⁴ Il est probable que le phénylsilane réagisse avec les espèces lixiviées pour former des hydrures de cuivre stabilisés par des phosphines de nature proche du réactif de Stryker. Ces espèces pourraient être responsables de l'activité du surnageant pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde.

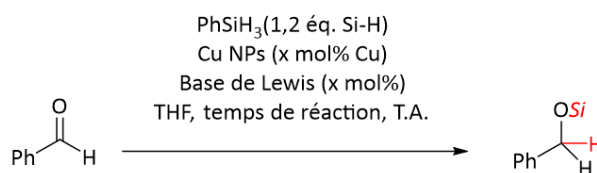
D'autre part, il n'est pas possible de statuer sur l'activité du couple $P(n\text{-Bu})_3$ et nanoparticule. En effet, l'ajout de $P(n\text{-Bu})_3$ conduit fatalement à la formation d'espèces lixiviées, nous empêchant d'évaluer l'activité du couple $P(n\text{-Bu})_3$ et nanoparticule seul.

5.3 Test d'activité et de stabilité des nanoparticules en contact avec des phosphines et des ligands azotés

Pour évaluer l'influence de la nature de la base de Lewis utilisée, l'activité des nanoparticules a ensuite été testée avec quelques phosphines et ligands azotés. Les résultats sont donnés dans la Table 1. L'activité des nanoparticules a d'abord été testée en l'absence de ligand additionnel. La réaction réalisée dans le tétrahydrofurane (THF) avec 0,6 mol% de catalyseur à température ambiante n'a donné aucune conversion du benzaldéhyde après 2 h (voir détails de la procédure dans la partie expérimentale). Nous avons testé l'influence de l'ajout de la phosphine en utilisant 0,6 mol% d'une phosphine moyennement encombrée, la tri-n-butylphosphine ($P(n\text{-Bu})_3$). Une caractérisation par RMN 1H est réalisée avant ajout du phénylsilane et après 2 h de réaction (Figure 5). Le spectre montre la disparition du singulet à 9,98 ppm caractéristique de la fonction aldéhyde du benzaldéhyde. Le benzaldéhyde est totalement converti en l'alcool silylé correspondant. Ce produit est caractérisé par un singulet à 4,82 ppm. La réaction avec $P(n\text{-Bu})_3$ seule ne donne pas de conversion.

Chapitre II

(a)

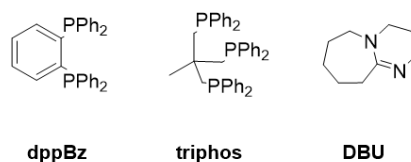


(b)

Entrée	Base de Lewis	Quantité de catalyseur utilisée (mol)	Temps de réaction	Rendement RMN ^1H (%)	Angle de Tolman (°)
1	Aucun	5	18 h	0	N.A.
2	$\text{P}(n\text{-Bu})_3$	0,6	15 min	93	130 ± 4
3	PPh_3	0,6	15 min	85	145 ± 2
4	PCy_3	0,6	15 min	59	179 ± 10
5	P^tBu_3	0,6	15 min	2	182 ± 2
6	dppBz	0,6	15 min	76	N.A.
7	Triphos	0,6	15 min	<1	N.A.
8	$\text{N}(n\text{-Bu})_3$	0,6	15 min	0	N.A.
9	OAm	5	18 h	0	N.A.
10	DBU	5	18 h	<5	N.A.

n-Bu = *n*-butyl, ^tBu = *tert*butyl, Cy = cyclohexyl, Ph = phenyl

(c)



(d)

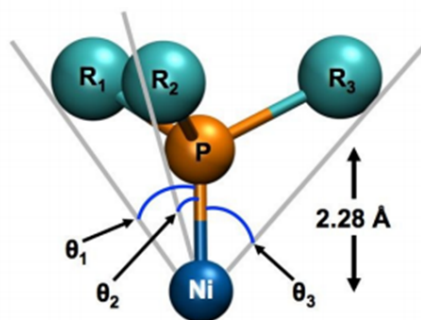


Table 1 : (a) Conditions de réactions pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde (b) Rendement RMN ^1H obtenus lors de test de catalyse avec nanoparticules de cuivre lavées à l'air en présence de différents ligands et angle de cône de Tolman pour des complexes de type $\text{Ni}(\text{PZ}_3)_4$ pour les phosphines tertiaires d'après la publication originale de Tolman.⁵ (c) Structure du dppBz, du triphos et du DBU. (d) Schéma représentant le cône à partir duquel est mesuré l'angle de Tolman. Figure (d) extraite de l'article.⁶

Si l'on compare l'activité des phosphines tertiaires monodentes (entrée 2-5), on constate qualitativement que plus la phosphine est encombrée, plus l'activité du système est faible. L'angle de cône de Tolman est un outil permettant d'évaluer de manière semi-quantitative l'encombrement

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

stérique autour d'une phosphine. Il a été créé par Chadwick Tolman pour étudier la corrélation entre l'encombrement stérique de phosphines et la stabilité de complexes de nickel de type $Ni(PZ_3)_4$. Il s'agit de l'angle solide minimum, centré à 2,28 Å (distance moyenne Ni-P dans les complexes $Ni(PZ_3)_4$) de l'atome de phosphore et qui touche l'extrémité des substituants de la phosphine dans une configuration où la phosphine conserve sa symétrie C_3 .⁵ Un schéma représentant l'angle de Tolman est donné en Table 1d.⁶ Si l'on compare l'angle de Tolman et la conversion du benzaldéhyde, nous pouvons nous rendre compte que pour les quatre phosphines tertiaires étudiées, plus l'angle de Tolman est grand, plus la phosphine est encombrée, et moins la conversion du benzaldéhyde est importante.

Il est plus difficile de comparer les encombrements du 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (dppbz, entrée 6) et du 1,1,1-tris(diphénylphosphinométhyl)éthane (triphos, entrée 7) entre eux et avec ceux des quatre autres phosphines tertiaires monodentes. Le dppbz est plus encombré que la triphénylphosphine (PPh_3) puisqu'il possède un groupement PPh_2 à la place d'un hydrogène sur le groupement phényl. Ceci est en accord avec la moindre conversion obtenue par rapport à PPh_3 . Enfin le triphos nous semble être très qualitativement la phosphine la plus encombrée parmi celles testées, ce qui est en accord avec le fait qu'il donne la plus petite conversion.

Pour justifier ce résultat, nous proposons que l'interaction entre les nanoparticules de cuivre et les phosphines conduit à la formation d'espèces lixiviées d'activités comparables, quelle que soit la nature de la phosphine. Dans ce cas, le descripteur principal qui explique l'activité du système catalytique serait la quantité d'espèces lixiviées. Cette quantité est a priori liée à la capacité des phosphines à lixivier les nanoparticules de cuivre, c'est-à-dire à interagir avec leur surface. Cela pourrait expliquer pourquoi l'activité est corrélée à l'encombrement stérique.

Pour les ligands azotés (entrée 8,9 et 10) de l'activité est obtenue seulement pour le DBU. Dans ce cas, il y a deux possibilités : soit aucune espèce lixiviée n'est formée, soit les espèces lixiviées formées ne sont pas toujours actives.

Nous avons ensuite réalisé une étude complémentaire de l'évolution de la morphologie en contact de P^tBu_3 et de l'oléylamine. Les clichés sont présentés en Figure 8.

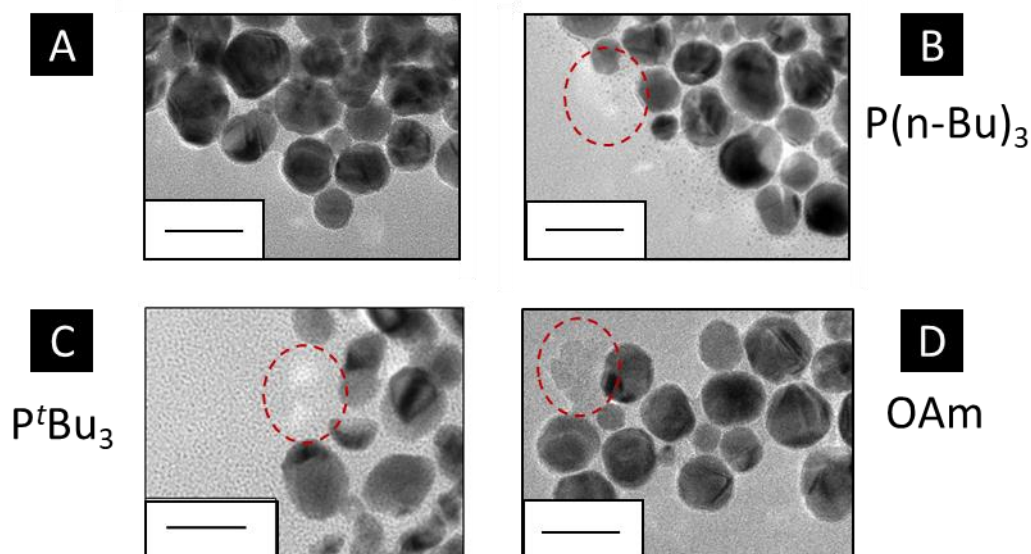


Figure 8 : Clichés MET des nanoparticules de cuivre lavées à l'air dispersées dans le THF pendant 18 h (A) sans ligands ajoutés et avec 1 éq. de (B) $P(n\text{-Bu})_3$, (C) $P^t\text{Bu}_3$ et (D) OAm. Les barres d'échelles correspondent à 50 nm.

De légères traces de lixiviation sont visibles dans le cas de $P^t\text{Bu}_3$, tandis que le phénomène est clairement visible dans le cas de l'oléylamine. En comparant $P(n\text{-Bu})_3$ et $P^t\text{Bu}_3$, nous voyons que la morphologie des nanoparticules est moins dégradée dans le cas de $P^t\text{Bu}_3$. Une quantité d'espèces lixiviées moindre a donc été formée dans ce cas-là. Ce résultat est en accord avec notre hypothèse : la quantité d'espèces lixiviées contrôle l'activité du système catalytique.

Des tests d'évolution de morphologie des nanoparticules de cuivre ont été réalisées avec des quantités plus importantes de $P(n\text{-Bu})_3$ dans le but de voir si seule la surface des nanoparticules est affectée par la présence de phosphines. Pour un ratio molaire de $P(n\text{-Bu})_3/\text{Cu} = 8$ la morphologie des nanoparticules est encore plus détériorée. Pour un ratio $P(n\text{-Bu})_3/\text{Cu} = 250$, seuls des objets de taille inférieure à 5 nm sont observés. Le cœur de $\text{Cu}(0)$ des nanoparticules est donc lui aussi dégradé pour former des petits nanoobjets.

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

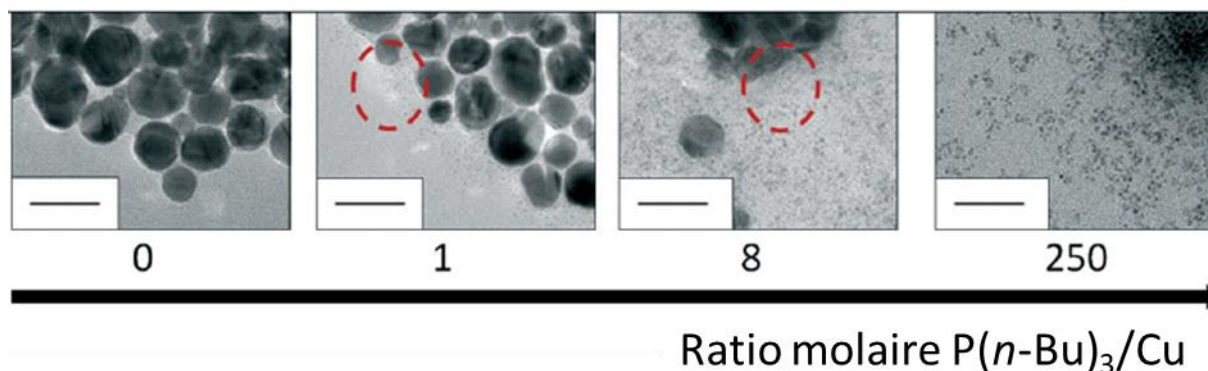


Figure 9 : Clichés MET des nanoparticules de cuivre lavées à l'air dispersées dans le THF pendant 18 h avec des quantités croissantes de $P(n\text{-Bu})_3$ ajoutées. Les barres d'échelles correspondent à 50 nm.

5.4 Mécanisme de lixiviation des nanoparticules

La lixiviation des nanoparticules est un phénomène à éviter si l'on veut créer une interaction FLP semi-hétérogène. En effet, ce mécanisme endommage les nanoparticules initiales et produit des espèces moléculaires actives en catalyse, nous empêchant ainsi d'évaluer l'activité du couple : atome de surface des nanoparticules et base de Lewis. Voyons quelles informations sur ce phénomène nous pouvons tirer des résultats précédents.

Les analyses d'évolution de morphologie ont montré qu'une phosphine plus encombrée lixivie moins les nanoparticules qu'une phosphine moins encombrée. Les analyses par ESI-MS prouvent que des espèces contenant du $\text{Cu}(+I)$ et des phosphines se forment lors de la lixiviation. Les centres métalliques, comme le $\text{Cu}(+I)$, ayant configuration électronique d^9s^1 , sont très bien stabilisés par les phosphines. En effet, si 4 phosphines sont coordonnés à un centre de $\text{Cu}(+I)$, un complexe stable possédant 18 électrons est formé. Ces éléments suggèrent que l'interaction forte entre $\text{Cu}(+I)$ et les phosphines est à l'origine de la lixiviation des nanoparticules. Il est aussi possible que l'interaction entre les phosphines et les atomes d'oxygène de la couche d'oxyde soit responsable du phénomène de lixiviation. En effet, la transformation de la phosphine en oxyde de phosphine via formation de la liaison $\text{P}=\text{O}$ qui est particulièrement stable, avec une énergie de liaison de $575 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, pourrait être l'une des forces motrices du phénomène de lixiviation.

Les tests avec de grandes quantités de phosphine ont montré que la lixiviation ne se limite pas à la dégradation de la couche d'oxyde des nanoparticules de cuivre par les phosphines tertiaires. Une fois cette couche lixiviée, les phosphines peuvent aussi dégrader le cœur des nanoparticules pour former des nanoparticules de taille inférieure à 5 nm. Ce résultat est plus surprenant car le $\text{Cu}(0)$ est connu pour interagir faiblement avec les bases de Lewis. Aucun complexe de $\text{Cu}(0)$ stabilisé par des phosphines n'a été reporté. En fait, le seul complexe de $\text{Cu}(0)$ reporté dans la littérature est stabilisé

par des alkylaminoscarbènes cycliques, des ligands atypiques très fortement σ -donneur et π -accepteur.⁷ Ainsi nous pouvons nous attendre à ce que l'interaction des phosphines avec le Cu(0) soit qualitativement moins forte qu'avec le Cu(+I) de la couche d'oxyde plus acide de Lewis.

Les nanoparticules de cuivre, avant ajout de phosphines, possèdent une surface d'oxyde vraisemblablement de Cu₂O stabilisée par des ligands natifs. Les mesures d'ATR-FTIR nous ont montré que ces ligands étaient certainement des amides. Lors de la dissolution de la couche d'oxyde, ces ligands stabilisant la surface de la nanoparticule retournent en solution. Du fait de la nature très différente des surfaces de Cu(0) et de Cu₂O, on peut supposer que ces ligands ne peuvent pas se lier fortement à la nouvelle surface de Cu(0). La surface de Cu(0) exposée est donc particulièrement instable ce qui pourrait expliquer pourquoi l'interaction avec les phosphines tertiaires, plus faible qu'avec le Cu(+I), puisse tout de même dégrader le cœur de la nanoparticule. La dégradation du cœur de la nanoparticule n'est cependant pas aussi avancée que celle de la coquille d'oxyde de cuivre. Elle s'arrête à la formation de petites nanoparticules ou de clusters détectés sur les clichés MET. En effet, aucun complexe contenant du Cu(0) n'a été détecté dans nos tests d'identification des produits de lixiviation par ESI-MS.

Les résultats précédents montrent que le cuivre métallique est plus stable que Cu₂O vis-à-vis des phosphines. Selon nous, le cœur de Cu(0) est tout de même dégradé par des phosphines car il est stabilisé par des ligands faibles. Ainsi, il nous semble pertinent dans la suite de ces travaux d'obtenir des nanoparticules ayant une surface de Cu(0) en fin de synthèse. Cette surface sera plus résistante vis-à-vis des phosphines du fait de la plus faible acidité de Lewis du cuivre métallique d'une part. D'autre part, les ligands natifs de ces nanoparticules seront des espèces stabilisant plus fortement une surface de Cu(0) que les ligands issus de la couche d'oxyde dissoute dans le cas de la lixiviation de ***Cu_B2_air***.

6 Conclusion

A titre de perspective pour la compréhension du mécanisme de lixiviation des nanoparticules ***Cu_B2_air***. Il serait intéressant de voir si ce phénomène de lixiviation se produit aussi pour des nanoparticules de Cu₂O. Des expériences pourraient aussi être réalisées pour confirmer la formation d'oxyde de phosphine lors de lixiviation de nanoparticules ***Cu_B2_air*** et de nanoparticules de Cu₂O. Pour cela, on pourrait par exemple mesurer la quantité d'oxyde de phosphine avant et après contact entre des phosphines et des nanoparticules sous atmosphère inerte. Ceci semble a priori réalisable par RMN ³¹P sous atmosphère inerte dans un tube RMN Young qui peut être fermé hermétiquement.

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

De l'étude du mécanisme de lixiviation, il apparaît que diminuer l'acidité de Lewis des atomes de surface des nanoparticules est une bonne solution pour réduire leur interaction avec les phosphines et ainsi éviter le phénomène de lixiviation. Pour cela, nous chercherons dans les Chapitres 3 et 5 à obtenir des nanoparticules ayant une surface de Cu(0). Dans le Chapitre 4, nous chercherons à synthétiser des nanoparticules de sulfure de cuivre de phase Cu₂S. Dans ce composé, le degré d'oxydation du cuivre est Cu(+I). Le soufre étant moins électronégatif que l'oxygène, la charge partielle sur le cuivre sera plus faible dans le sulfure que dans l'oxyde. Ainsi, le cuivre devrait être moins acide de Lewis et interagir moins fortement avec les phosphines tertiaires. De plus, la liaison P=S étant moins forte que la liaison P=O, la force motrice pour la formation de sulfure de phosphine est moindre que pour la formation d'oxyde de phosphine.

7 Annexe

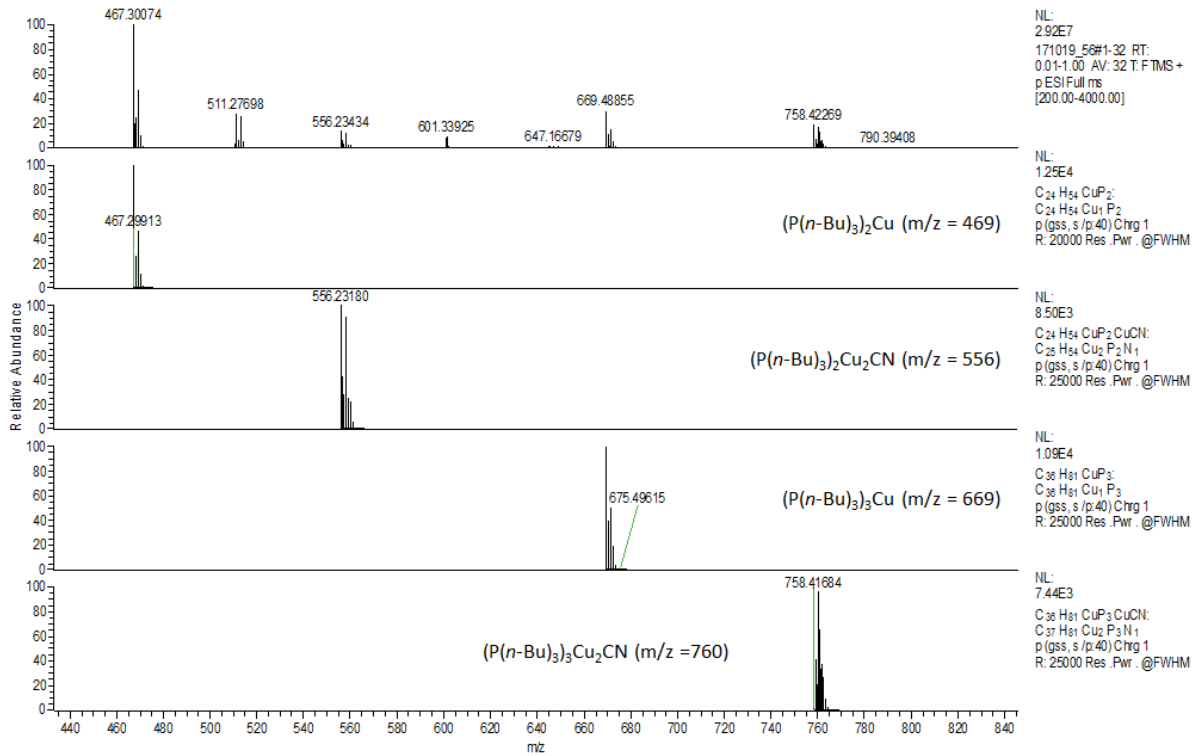


Figure A1: ESI-MS du test de lixiviation des Cu NPs par P(n-Bu)₃ (faible énergie)

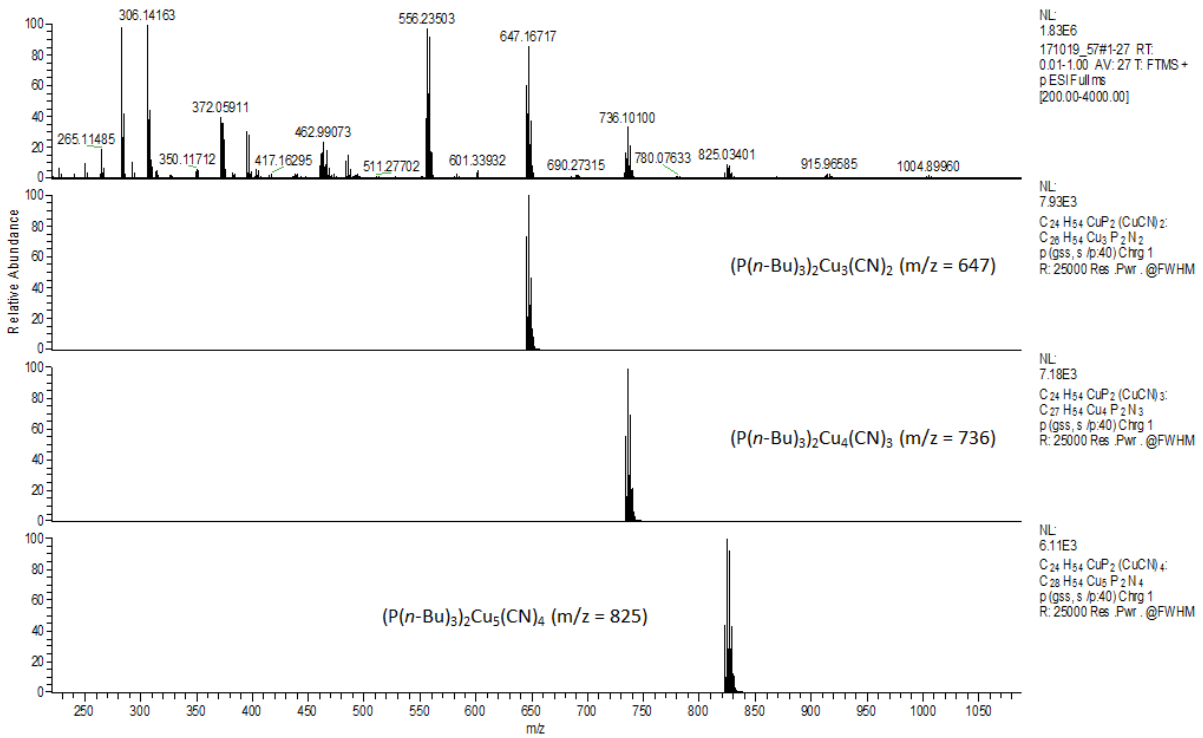


Figure A2 : ESI-MS du test de lixiviation des Cu NPs par P(n-Bu)₃ (haute énergie)

Résultats antérieurs concernant l'activité catalytique en présence de base de Lewis de nanoparticules lavées à l'air

8 Partie expérimentale

Synthèse des nanoparticules de cuivre à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et d'oléylamine

Dans un tricol de 100 mL, l'oléylamine est ajoutée (25,5 g, 95,3 mmol, 9,3 éq.) et dégazée par trois cycles de 5 min de vide et de purge par $\text{N}_2(\text{g})$. $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (2,58 g, 9,55 mmol, 1 éq.) est ajouté sous flux de $\text{N}_2(\text{g})$, formant un gel bleu turquoise. Le milieu réactionnel est chauffé à 250 °C pendant 2 h. Sa couleur change progressivement du bleu turquoise, au vert profond, au marron et enfin au noir. On laisse le milieu réactionnel retourner à température ambiante et l'hexane (20 mL) est ajouté. Le brut est séparé dans deux tubes de centrifugation de 50 mL. De l'éthanol (20 mL) est ajouté et les tubes sont agités grâce à un vortex. Nous isolons ensuite les nanoparticules par centrifugation (9000 RPM, 10 min, T.A.). Le surnageant est évacué et les nanoparticules sont redispersées dans l'hexane (20 mL) par sonication. De l'éthanol (20 mL) est ajouté et les tubes sont agités par sonication. Les tubes sont centrifugés (9,000 RPM, 10 min, T.A.). Cette opération est répétée 2 fois. Les nanoparticules sont séchées au contact de l'air.

Nota Bene : Pour l'analyse du brut de réaction, un aliquot est prélevé du brut réactionnel et centrifugé (9,000 RPM, 10 min, 20 °C). Les analyses RMN ^1H et MS sont effectuées à partir du surnageant issu de cette unique centrifugation.

Test d'activité catalytique du couple nanoparticules et ligands pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de ligands dans le THF (300 μL , 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le phénylsilane (40 μL , 0,4 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μL , 1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre obtenue. Après 2 h d'agitation à température ambiante, un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 .

Etude de l'évolution de la morphologie des nanoparticules de cuivre lors du contact avec un ligand (OAm, $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ ou P^tBu_3).

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL) et le ligand est ajouté (0,03 mmol, 0,6 mol%). Le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min, puis agité pendant 18 h à T.A. La grille TEM est directement préparée à partir du brut de réaction.

Identification des espèces issues de la lixiviation des nanoparticules de cuivre par $P(n\text{-Bu})_3$ par ESI-MS

Les nanoparticules de cuivre (2 mg) sont dispersées dans $P(n\text{-Bu})_3$ (2 mL) et agitées à T. A. pendant 1 semaine. La suspension est ensuite diluée dans le THF (5 mL) et centrifugée (30000 g, 25 min, T.A.). Le surnageant est éliminé et le solide obtenu est redispersé dans le THF (5 mL). Cette opération a été répétée 2 fois. Pour les analyses ESI-MS, cette suspension (15 μL) a été diluée dans l'acétonitrile (1 mL).

Quantification de la quantité de cuivre issues de la lixiviation de nanoparticules par $P(n\text{-Bu})_3$

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de ligands dans le THF (300 μL , 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol %), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le tétraméthylidisiloxane (500 μL , 2,82 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (500 μL , 4,92 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre obtenue. Le milieu réactionnel est agité à T.A. pendant 15 min puis centrifugé (10000 g, 30 min, T.A.). Le surnageant incolore est conservé et évaporé pour donner une huile, qui est ensuite dissoute dans HNO_3 (5 %, 10 mL). La phase aqueuse est analysée par ICP en utilisant les raies à 324,7 et 327,3 nm du cuivre pour la quantification.

L'analyse a été réalisée sur deux échantillons préparés indépendamment. La concentration de cuivre obtenue après lavage est de 0,12 et 0,15 mM, La quantité de cuivre lixiviée correspondant dans ces cas à 4,3 et 5,1 % de la quantité de cuivre initialement introduite.

Protocole expérimental pour tester l'activité catalytique pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde des espèces issues de la lixiviation de nanoparticules de cuivre par $P(n\text{-Bu})_3$

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de ligands dans le THF (300 μL , 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le phénylsilane (40 μL , 0,5 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μL , 1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre obtenue. Après 2 h d'agitation à température ambiante, un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 . Le reste du brut est centrifugé (6500 RPM, 20 min, T.A.) et le surnageant est gardé. Au surnageant sont ajoutés le phénylsilane (40 μL , 0,5 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μL , 1 mmol, 1 éq.) et le milieu réactionnel agité 2 h à T.A. Un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 .

9 Références

- (1) Frogneux, X.; Borondics, F.; Lefrançois, S.; D'Accriscio, F.; Sanchez, C.; Carencó, S. Surprisingly High Sensitivity of Copper Nanoparticles toward Coordinating Ligands: Conséquences for the Hydride Reduction of Benzaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (19), 5073–5080. <https://doi.org/10.1039/c8cy01516c>.
- (2) Carencó, S.; Hu, Y.; Florea, I.; Ersen, O.; Boissière, C.; Mézailles, N.; Sanchez, C. Metal-Dependent Interplay between Crystallization and Phosphorus Diffusion during the Synthesis of Metal Phosphide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (21), 4134–4145. <https://doi.org/10.1021/cm3022243>.
- (3) Parks, D. J.; Piers, W. E. Tris(Pentafluorophenyl)Boron-Catalyzed Hydrosilation of Aromatic Aldehydes, Ketones, and Esters. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (39), 9440–9441. <https://doi.org/10.1021/ja961536g>.
- (4) Lipshutz, B. H.; Chrisman, W.; Noson, K. Hydrosilylation of Aldehydes and Ketones Catalyzed by [Ph₃P(CuH)]₆. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624* (1–2), 367–371. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)00903-7](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)00903-7).
- (5) Tolman, C. A. Phosphorus Ligand Exchange Équilibria on Zerovalent Nickel. A Dominant Role for Steric Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92* (10), 2956–2965. <https://doi.org/10.1021/ja00713a007>.
- (6) Jover, J.; Cirera, J. Computational Assessment on the Tolman Cone Angles for P-Ligands. *Dalt. Trans.* **2019**, *48* (40), 15036–15048. <https://doi.org/10.1039/c9dt02876e>.
- (7) Weinberger, D. S.; Amin Sk, N.; Mondal, K. C.; Melaimi, M.; Bertrand, G.; Stückl, A. C.; Roesky, H. W.; Dittrich, B.; Demeshko, S.; Schwederski, B.; Kaim, W.; Jerabek, P.; Frenking, G. Isolation of Neutral Mononuclear Copper Complexes Stabilized by Two Cyclic (Alkyl)(Amino)Carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (17), 6235–6238. <https://doi.org/10.1021/ja502521b>.

Chapitre III : Étude du
mécanisme de synthèse de
nanoparticules de cuivre
lavées sous atmosphère inerte
et de leur stabilité vis-à-vis de
phosphines

Table des matières

1	Etude détaillée des synthèses de nanoparticules de cuivre à partir de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$..	101
1.1	Caractérisation des nanoparticules inorganiques	101
1.2	Identification des espèces moléculaires obtenues en fin de synthèses	105
1.3	Comparaison du bilan moléculaire avec le bilan obtenu dans l'étude préliminaire du Chapitre 2	108
1.4	Analyse semi-quantitative des co-produits de la synthèse <i>A</i> et <i>B</i>	110
1.5	Suivi de la formation des produits organiques au cours de la réaction	112
1.6	A propos de l'origine de l'oxyde de cuivre dans <i>Cu_A</i>	114
1.7	Transformation catalytique de l'oléylamine avec <i>Cu_A</i> et <i>Cu_B</i>	116
2	Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de phosphines	121
3	Conclusion	123
4	Annexes	125
5	Partie expérimentale	137
6	Références.....	141

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

Une partie des résultats présentés dans ce chapitre a été publiée dans l'article « Influence of the copper precursor on the catalytic transformation of oléylamine during Cu nanoparticle synthesis » (A. Pesesse, S. Carencio, *Catal. Sci. Technol.*, 2021, **11**, 5310-5320).

Dans ce chapitre, nous souhaitons adapter la synthèse de nanoparticules de cuivre décrite dans le Chapitre 2 pour obtenir des nanoparticules de cuivre dont la surface est formée d'atomes de cuivre au degré d'oxydation 0. Le but est de diminuer l'interaction entre les atomes de cuivre et les bases de Lewis ajoutées qui est à l'origine du phénomène de lixiviation.

A ce stade, il est légitime de se poser une question : la modification de la nature de la nanoparticule sur la profondeur de quelques nanomètres, c'est-à-dire la profondeur de la couche d'oxyde des nanoparticules de cuivre que nous avons étudiée dans le chapitre 2, est-elle susceptible d'avoir une influence sur son interaction avec des espèces moléculaires ?

Pour répondre à cette question on peut s'intéresser à l'influence de la nature de la surface sur les propriétés catalytiques de nanoparticules puisque celles-ci sont gouvernées par l'interaction surface-substrat. Dans la suite, nous détaillerons une étude concernant l'influence d'une couche d'oxyde sur l'activité d'un catalyseur à base de cuivre puis nous citerons deux autres exemples traitant d'autres métaux de transition.

Il est classique de trouver des prétraitements par H₂ pour obtenir des surfaces de métaux au degré d'oxydation 0. Le groupe de Rossi s'est intéressé à l'effet d'un prétraitement par H₂ ou par O₂ à 250 °C pendant 2 h sur des nanoparticules de cuivre contenant de l'oxyde en surface déposées sur un support de silice.¹ La pression de prétraitement n'est pas spécifiée dans l'article. L'état de surface des nanoparticules a été mesuré par spectroscopie photoélectronique (XPS) et leur activité pour l'oxydation de CO en CO₂ a été évaluée avant et après traitement. Les résultats sont résumés en Figure 1. La quantité de Cu(0) en surface est de 11 % pour l'échantillon initial, de 86 % pour celui traité par H₂(g) et de 0 après traitement par O₂. L'activité à 250 °C est 4,04 mmol.g⁻¹.s⁻¹ avant prétraitement, 4,34 mmol.g⁻¹.s⁻¹ après traitement par H₂ et 3,78 mmol.g⁻¹.s⁻¹ après traitement par O₂. La présence de cuivre métallique a donc une influence positive significative sur l'activité catalytique.

	Fraction de Cu(0) en surface	Activité pour l'oxydation de CO (mmol.g ⁻¹ .s ⁻¹)	
H ₂ (g), 250 °C, 2 h	Nanoparticules riches en Cu(0)	86 %	4,34
O ₂ (g), 250 °C, 2 h	Nanoparticules à base de cuivre	11 %	4,04
	Nanoparticules pauvres en Cu(0)	0 %	3,78

Figure 1 : Schéma résumant l'influence du prétraitement par H₂ ou par O₂ de nanoparticules à base de cuivre sur la fraction de Cu(0) en surface et leur activité pour l'oxydation de CO, étudiées par le groupe de Rossi.

Le groupe de Khodakov a montré le rôle de l'oxydation de surface de nanoparticules de cobalt sur leur activité catalytique pour la réaction de Fischer-Tropsch. Une cartographie élémentaire réalisée par spectroscopie de perte d'énergie d'électrons (EELS) des nanoparticules montre l'apparition d'une couche d'oxyde de cobalt concomitante à la diminution d'activité du catalyseur.²

En 2008, le groupe de Xu a proposé ce qui était selon eux le premier catalyseur à base de nanoparticules de fer actif dans l'eau et dans l'air sans couche protectrice. Il s'agit d'un catalyseur pour la formation de H₂ à partir de borazane, NH₃-BH₃. Il est très probable que si la surface des nanoparticules est oxydée par l'eau ou l'air, celle-ci sera très rapidement réduite par H₂ ou le borazane, qui sont tous deux de bons réducteurs. Le caractère exceptionnel de cet exemple souligne l'influence de l'oxydation de surface des nanoparticules de fer qui en général rend nulle l'activité catalytique des nanoparticules pour les réactions catalysées par le fer métallique.³

Ces exemples montrent que la couche externe des nanoparticules a un effet prépondérant sur leur activité. Cela nous encourage à nous intéresser à obtenir des nanoparticules dont la couche externe est faite de cuivre métallique.

Pour empêcher l'oxydation des nanoparticules qui a lieu au contact de l'air, nous allons simplement réaliser le traitement post-synthèse dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Nous allons nous passer du contre-solvant, l'éthanol, qui pourrait être un modificateur de surface pour les nanoparticules formées. Le protocole de lavage sous atmosphère inerte est décrit en détail dans la partie expérimentale.

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, il est important pour notre projet de caractériser les espèces organiques de surfaces des nanoparticules. Pour cela, nous allons identifier les espèces moléculaires formées lors de la réaction de synthèse, car, parmi elles, se trouvent les potentiels ligands

des nanoparticules. Cette étude nous permettra aussi d'éclaircir les points incompris de l'étude mécanistique réalisée par Xavier Frogneux et collègues, présentée dans le chapitre 2 : notamment le bilan chimique non équilibré que nous obtenons par l'intégration des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H). Afin de faciliter cette étude, nous nous sommes intéressés à une synthèse qui devrait impliquer *a priori* des processus organiques similaires mais plus simples : la synthèse de nanoparticules de cuivre à partir d'acétate de cuivre ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$) et d'oléylamine. Les protocoles de synthèse sont décrits dans la partie expérimentale.

1 Etude détaillée des synthèses de nanoparticules de cuivre à partir de $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$

1.1 Caractérisation des nanoparticules inorganiques

Dans la suite, les synthèses utilisant $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ et $\text{Cu}(\text{acac})_2$ comme précurseurs seront désignées par **A** et **B**, tandis que les nanoparticules formées seront désignées par **Cu_A** et **Cu_B**. Les nanoparticules **Cu_A** ont toujours été lavées sous atmosphère inerte. Pour différencier la synthèse **Cu_B** avec lavage sous atmosphère inerte réalisée dans ce chapitre de celle avec lavage sous air du chapitre 2, nous les appellerons respectivement **B3_inerte** et **B2_air**, lorsqu'il s'agira de les comparer, et les nanoparticules dont elles sont issues **Cu_B3_inerte** et **Cu_B2_air**. En l'absence de précision supplémentaire, l'abréviation **Cu_B** fera *toujours* référence à la synthèse avec lavage sous atmosphère inerte.

Les poudres obtenues après lavage ont été caractérisées par microscopie électronique à transmission (MET) et par diffraction des rayons X (DRX). Les clichés MET après lavage montrent que **Cu_A** est composé de nanoparticules agrégées et que **Cu_B** est composé de nanoparticules polydisperses de 50 ± 10 nm (Figure 1b, 1c). Des clichés MET de **Cu_A** avant lavage (Figure A1) ont confirmé que le solide agrégé était formé de particules de taille nanométrique.

Les diffractogrammes RX de la Figure 1a montrent que **Cu_A** et **Cu_B** contiennent tous deux du Cu(0) avec des tailles de domaines cohérents de diffraction mesurées à l'aide de la formule de Scherrer de respectivement 30 et 20 nm. Dans **Cu_A**, Cu₂O a été détecté en quantité variable : sous forme de traces (signal/bruit = 4) dans certains échantillons et comme l'un des produits principaux dans d'autres. Le diffractogramme d'autres échantillons de **Cu_A**, préparés selon la même procédure mais présentant une quantité différente d'oxyde, est représenté en Figure A2. La taille des cristaux de la phase oxyde de l'échantillon présenté est de 45 nm. En contraste avec ce résultat, les échantillons de **Cu_B** ne contiennent jamais plus que des traces (signal/bruit = 4) du pic correspondant à Cu₂O avec une taille de Scherrer inférieure à 5 nm. L'échantillon **Cu_B** est certainement formé d'une fine couche d'oxyde sur un cœur métallique. Nous ne pouvons conclure sur la nature de cet oxyde. En effet, la présence d'un seul pic correspondant à Cu₂O ne permet pas d'attribuer la phase détectée de manière certaine sachant que d'autres pics caractéristiques de la phase CuO sont aussi présents dans cette région.

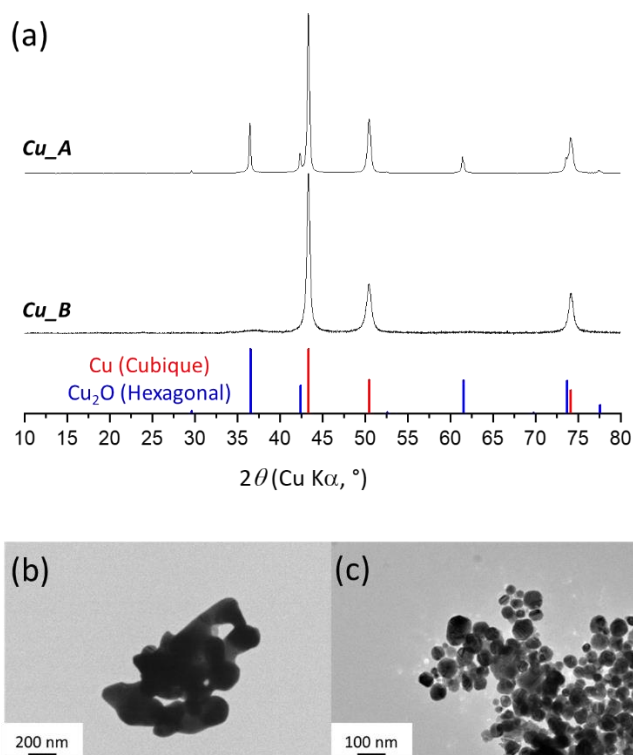


Figure 2 : (a) Diffractogramme RX des nanoparticules **Cu_A** synthétisées à partir du précurseur Cu(OAc)₂ et des nanoparticules **Cu_B** obtenues grâce à Cu(acac)₂. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD number : 9008468) et pour l'oxyde de cuivre Cu₂O hexagonal en bleu (COD number : 1010941) (b) et (c) Clichés MET des nanoparticules de cuivre **Cu_A** et **Cu_B**

Nous émettons l'hypothèse que pour **Cu_B**, la formation d'oxyde est due à l'exposition à l'air pendant l'analyse DRX. Une étude dédiée aux films minces a estimé l'épaisseur de la couche de passivation à environ 3 nm pour une exposition à l'air de 48 h en utilisant des mesures de spectroscopie EXAFS

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

(Extended X-Ray Absorption Fine Structure) aux petits angles. Ceci est cohérent avec la taille de Scherrer observée pour le pic correspondant à Cu_2O , qui est inférieure à 5 nm. ⁴

Pour confirmer ce résultat nous avons réalisé une analyse DRX dans un tube capillaire scellé sous atmosphère inerte (Figure 3). L'appareil utilisé ici fonctionne avec une anode au molybdène, c'est pourquoi les pics apparaissent décalés vers la gauche par rapport aux diffractogrammes précédents réalisés avec une anode au cuivre. Les pics caractéristiques du cuivre métallique sont détectés de façon majoritaire. Un épaulement sur la droite de chaque pic est détecté, il provient très certainement de la contribution du raie $\text{K}\alpha_2$ du molybdène au diffractogramme. De manière surprenante, un pic qui pourrait correspondre à de l'oxyde de cuivre CuO est aussi détecté à $17,7^\circ$. Cependant, aucun pic n'est observé à $16,1^\circ$ là où l'on attendrait une seconde contribution de CuO . La présence d'un seul pic ne nous permet pas d'être certains de l'attribution du pic à $17,7^\circ$. Il est possible que les précautions prises ne parviennent pas à empêcher totalement l'entrée en contact de l'air et des nanoparticules de cuivre. Nous proposerons d'autres hypothèses pour expliquer la formation d'un oxyde dans la suite.

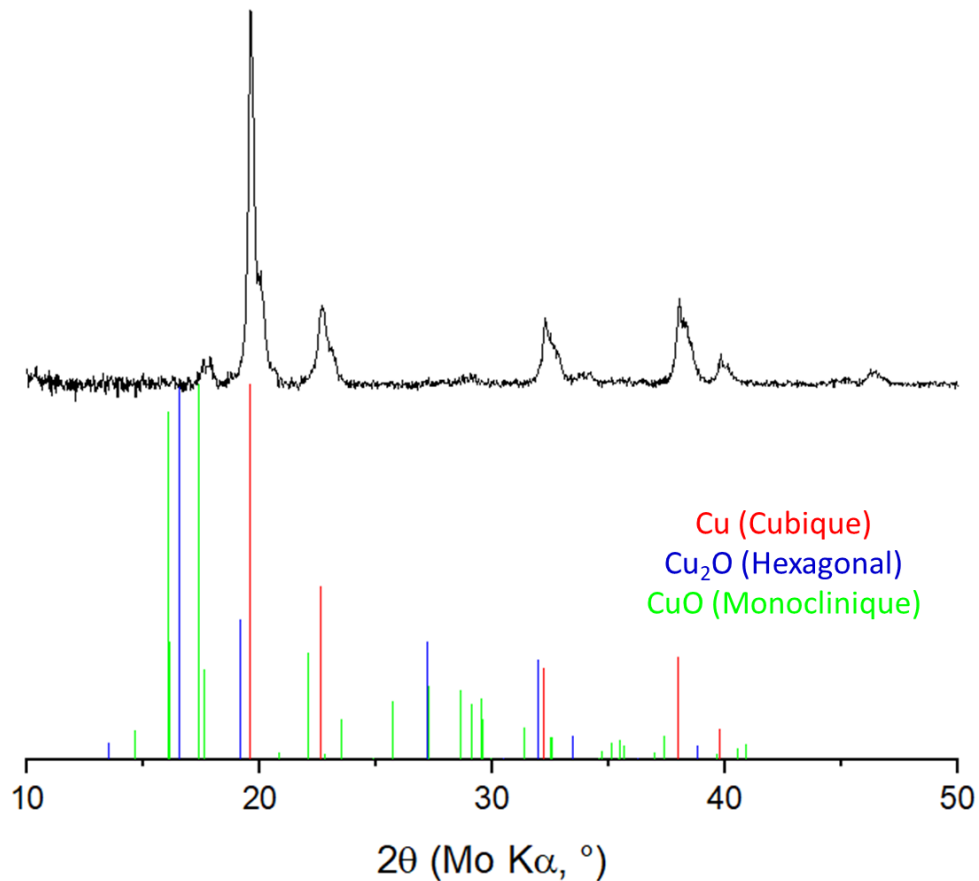


Figure 3 : (a) Diffractogramme RX des nanoparticules **Cu_B** synthétisées avec $\text{Cu}(\text{acac})_2$ mesuré dans un capillaire scellé sous atmosphère inerte. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD number : 9008468), pour l'oxyde de cuivre Cu_2O hexagonal en bleu (COD number : 1010941) et pour l'oxyde de cuivre CuO monoclinique en vert (COD number : 9015841)

Pour vérifier que les nanoparticules lavées à l'air ou non ont une surface différente, nous avons testé l'activité des nanoparticules pour la transformation de l'oléylamine, dans les mêmes conditions que la synthèse : 250 °C, 2 h, sous atmosphère inerte. Les nanoparticules lavées à l'air sont inactives tandis que celles lavées sous atmosphère inerte sont actives. Les produits formés seront décrits dans le détail en section 1.7. Le changement de protocole de lavage nous a donc permis de modifier la chimie de surface des nanoparticules. Nous interpréterons plus finement ces résultats de catalyse dans la section 1.8 de ce chapitre.

Pour **Cu_A**, la taille des cristallites obtenus par la formule de Scherrer de Cu_2O est de 45 nm. L'exposition à l'air ne peut expliquer la formation d'une couche de si grande largeur. Nous ne nous sommes donc pas intéressés dans ce cas à l'influence du protocole de lavage sur la nature des nanoparticules. Nous pouvons aussi conclure que la phase d'oxyde a principalement été formée dans le milieu réactionnel à température élevée.

A ce stade, nous pouvons proposer des structures et des compositions inorganiques pour les échantillons **Cu_A** et **Cu_B**. La Figure 4 rassemble les propositions schématiques pour **Cu_A** et **Cu_B**. Pour les nanoparticules **Cu_B**, il semblerait que ces nanoparticules soient composées d'un cœur et d'une surface de Cu(0). Pour les nanoparticules **Cu_A**, plusieurs possibilités sont envisageables :

- (1) Un réseau formé de blocs de Cu(0) et de Cu₂O juxtaposés de sorte qu'il y ait du Cu(0) et de Cu₂O au cœur et en surface.
- (2) Un réseau formé par l'agrégation d'objet possédant un cœur de Cu(0) et une couche externe de Cu₂O.
- (3) Un réseau formé par l'agrégation d'objet contenant un cœur de Cu₂O et une couche externe de Cu(0).

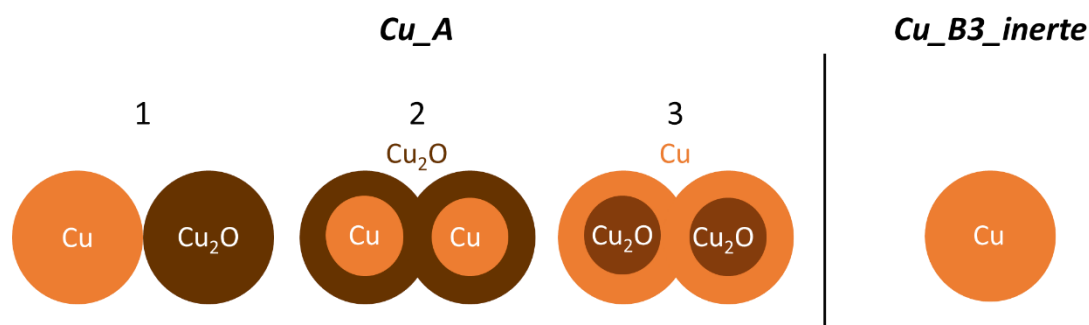


Figure 4 : Compositions inorganiques schématisées proposées à partir des analyses DRX et MET des nanoparticules **Cu_A** et **Cu_B**

Cette liste de possibilités n'est pas exhaustive. Voyons maintenant si l'étude des processus moléculaires nous permet de comprendre d'une part, l'obtention de phases si différentes via les synthèses **A** et **B** et d'autre part, la variabilité des échantillons obtenus pour la synthèse **A**.

1.2 Identification des espèces moléculaires obtenues en fin de synthèses

Des analyses par résonance magnétique du proton (RMN ¹H), par spectroscopie infrarouge (IR) et par spectrométrie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur (ESI-MS) ont été utilisées pour identifier les espèces produites pendant les deux synthèses. Les structures des espèces moléculaires discutées par la suite sont numérotées et détaillées en Figure 5.

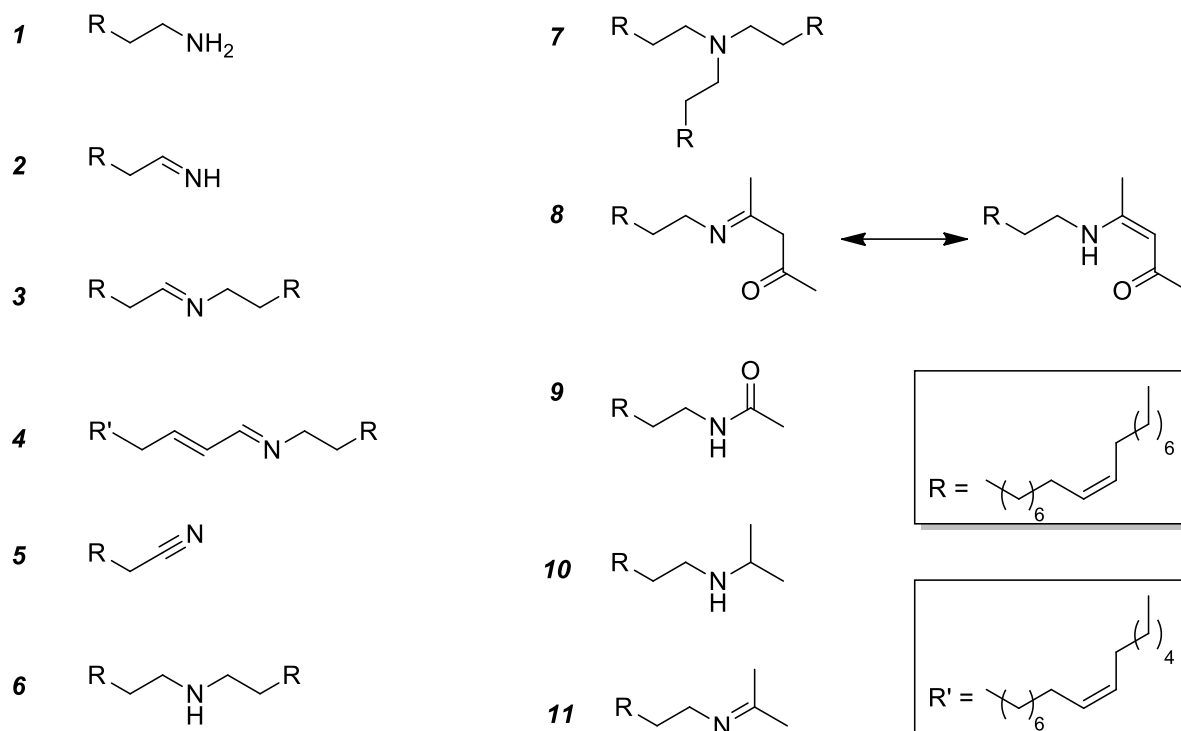


Figure 5 : Nomenclature simplifiée des espèces organiques formées dans les synthèses **A** et **B**

Pour la synthèse **A**, trois produits principaux ont été détectés. Les spectres IR, RMN ^1H et ESI-MS du surnageant de la synthèse **A** sont présentés en Figure 6, Figure A4 et Figure A5. A titre de comparaison, le spectre RMN ^1H de l'oléylamine commerciale est donné en Figure A3. De l'oléylamine **1** restante a été identifiée grâce à un triplet à 2,66 ppm et un signal large à 1,16 ppm dans le spectre RMN ^1H , grâce une bande à 790 cm^{-1} correspondant à la déformation angulaire de la liaison N-H dans le groupement NH_2 dans le spectre IR et enfin par un pic à 268,2998 m/z (Table A1, entrée 2) dans le spectre ESI-MS. La formation du N-oléylacétamide **9** a été mise en évidence par RMN ^1H grâce à un singulet à 1,95 ppm, un quadruplet à 3,21 ppm et un signal large à 5,53 ppm. Ce résultat a été confirmé par la détection d'un pic à 310.3102 m/z dans le spectre MS (Table A1, entrée 4) et par la présence de deux bandes caractéristiques d'un amide. La première à 1660 cm^{-1} correspond à l'élongation de la liaison C=O et la seconde à 1620 cm^{-1} correspond à la déformation angulaire de la liaison N-H, respectivement. De plus, sur le spectre RMN ^1H , un quadruplet à 2,21 ppm et deux triplets à 3,32 ppm et 7,65 ppm suggèrent la formation de l'aldimine secondaire **3**, contenant le fragment oleyl. Un pic à 516,5498 m/z dans le spectre MS (Table A1, entrée 5) a confirmé cette hypothèse. Dans le spectre IR, le léger épaulement à 1670 cm^{-1} , sous la bande correspondant à l'élongation de la liaison C=O à 1660 cm^{-1} , pourrait correspondre l'élongation de la liaison C=N de cette aldimine secondaire. Deux pics inattendus à 559,5920 et 577,6026 m/z ont été détectés dans le spectrogramme de masse (Table A1, entrées 6 et 7). Le produit à 559,5920 m/z peut être interprété comme un produit formé à partir de la condensation de **1** sur **9**. Nous supposons que ce produit a été formé pendant l'analyse ESI-MS, car

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

aucune preuve de sa présence n'a été trouvée dans le spectre RMN ^1H . Le produit à 577,6026 m/z pourrait correspondre au même composé en interaction faible avec une molécule d'eau.

Plus de produits sont obtenus pour la synthèse **B** que pour la synthèse **A**. Les spectres IR, les spectres RMN ^1H et ESI-MS du surnageant de la synthèse **B** sont représentés en Figure 6, en Figure A6 et Figure A8. Comme pour la synthèse **A**, l'oléylamine **1**, l'amide **9** et l'aldimine secondaire **3** sont détectés. Un triplet RMN ^1H à 2,56 ppm, une bande dans le spectre IR à 1130 cm^{-1} , caractéristique de la déformation angulaire de la liaison C-N d'une amine secondaire, et un pic à 518,56522 m/z dans le spectre de masse (Table A1, entrée 9) ont montré la présence de l'amine secondaire **6** formée par la transamination de deux équivalents de **1**. De même, un triplet à 2,37 ppm en RMN ^1H , une bande caractéristique de la déformation angulaire de la liaison C-N de l'amine tertiaire à 1085 cm^{-1} en IR démontrent la formation de l'amine tertiaire **7**, issue de la transamination de trois équivalents de **1**. Le nitrile **5**, formé par déshydrogénation de l'oléylamine, a été mis en évidence par un triplet à 2,34 ppm en RMN ^1H et une bande caractéristique de l'élongation de la liaison $\text{C}\equiv\text{N}$ à 2250 cm^{-1} . Aucun signal n'a été trouvé en spectrométrie de masse correspondant à **5** car la fonction nitrile est peu ionisable. Un doublet à 1,04 ppm en RMN ^1H et un pic à 310,3464 m/z (Figure A7, Table A2 entrée 8) en MS suggèrent la formation de la céto-ène-oléylamine **8** provenant de la condensation de **1** sur l'acétylacétone. Cependant, aucune signature claire du produit **8** n'a été trouvée dans les spectres IR et RMN ^1H . Enfin, la présence de l'imine primaire **2** issue de la déshydrogénation de l'oléylamine est indirectement indiquée. Les quadruplets dans la région de 2,13-2,23 ppm sont caractéristiques des protons CH_2 en alpha de la liaison C=N de l'imine ou de la liaison C=C conjuguée à la liaison C=N de l'imine tandis que le triplet à 3,33 ppm est caractéristique des protons CH_2 en alpha d'une imine. Le fait que l'intégration du premier soit plus élevée que celle du second indique que l'imine primaire **2** est présente. Aucune autre preuve n'a pu être trouvée pour confirmer cette affirmation. D'autres pics de faible intensité n'ont pas été attribués.

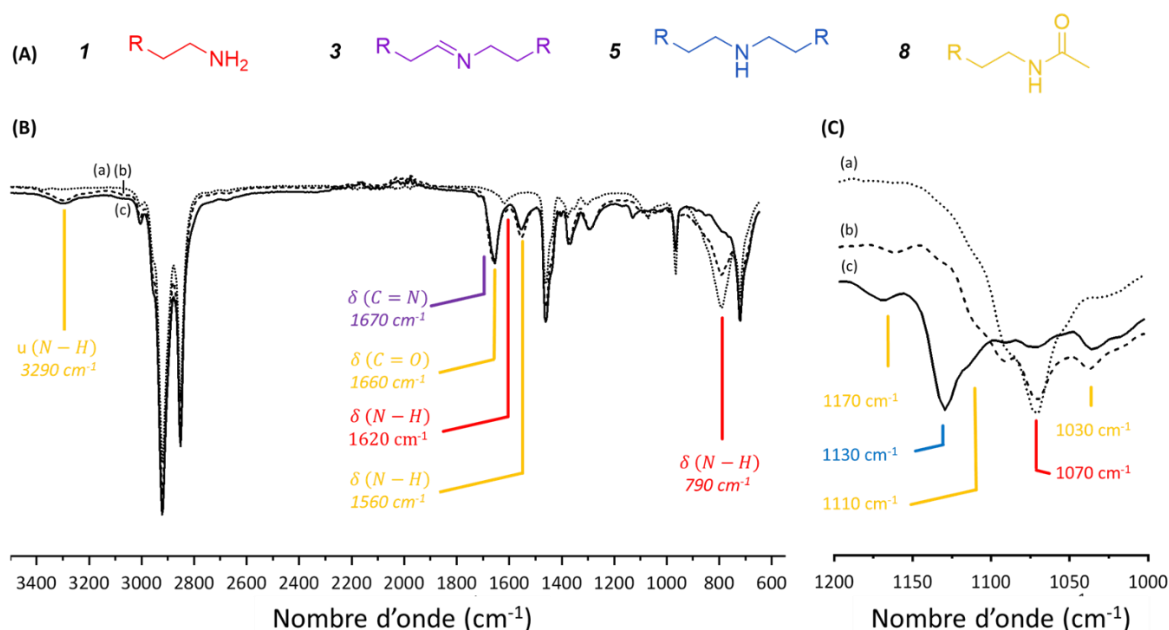


Figure 6 : (A) Structure moléculaire des espèces pour lesquels des signaux caractéristiques ont été détectés par FTIR (B) Spectre FTIR de (a) l'oléylamine commerciale (pointillé), (b) (tiret) et (c) (ligne pleine) des bruts de réactions de **A** et **B**, (C) Agrandissement de (B) dans la région correspondant à l'élongation de la liaison C-N (tous les pics attribués pour ce spectre correspondent à l'élongation de la liaison C-N)

1.3 Comparaison du bilan moléculaire avec le bilan obtenu dans l'étude préliminaire du Chapitre 2

Comparons les résultats obtenus pour la synthèse **Cu_B** avec ceux décrits dans le Chapitre 2. Pour rappel, la synthèse avait été réalisée dans les mêmes conditions excepté le lavage qui avait été réalisé sous air et avec de l'éthanol comme contre-solvant.

De l'oléylamine restante est détectée pour **B3_inerte** alors qu'elle n'avait pas été détectée pour **B2_air**. Six produits supplémentaires sont obtenus dans la synthèse **B3_inerte**, comparée à la synthèse **B2_air** : l'imine primaire **2**, l'imine secondaire **3**, l'amine secondaire **6**, l'amine tertiaire **7**, la céto-éne-amine **8** et la N-isopropyloléylamine **10**.

L'utilisation de différentes techniques d'analyse peut expliquer une partie des différences des bilans chimiques obtenus dans les deux synthèses.

C'est l'utilisation supplémentaire de la FTIR qui a nous a permis de détecter l'oléylamine restante *via* un pic correspondant à la vibration N-H de la fonction amine. Pour ce qui est des amines secondaires et tertiaires **6** et **7**, La FTIR a aussi permis de détecter les vibrations correspondantes aux bandes C-N de la fonction amine. Pour **B3_inerte**, nous avons préféré une technique de spectrométrie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur, à l'appareil de masse couplé avec une chromatographie en phase gaz (GC-MS) utilisé pour **B2_air**. De cette manière, nous avons pu explorer une plus grande

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

gamme de masse : de 100 à 1200 m/z contre de 0 à 500 m/z pour la GC-MS, ce qui nous a permis de détecter l'amine secondaire **6**, l'amine tertiaire **7** et la céto-ene-amine **8**. De plus, grâce à la résolution de cette technique de 10^{-3} m/z, les pics de la N-isopropyloléylamine **10** et de l'amide **9**, respectivement à 310,3464 m/z et 310,3102 m/z ont pu être distingués, confirmant la présence de **10**.

L'utilisation de techniques de caractérisation plus adaptées ne peut cependant pas expliquer pourquoi les imines primaires **2** et secondaires **3** ont été détectées dans **B3_inerte** et non dans **B2_air**. En effet, des pics d'intensité significative ont été observés en RMN ^1H pour **B3_inerte** et non dans **B2_air**. Dans le cas de l'étude du Chapitre 2, le milieu réactionnel avait été exposé à l'air en fin de synthèse ce qui pourrait transformer les produits existants. Pour confirmer cette hypothèse, une analyse RMN ^1H du brut réactionnel **B3_inerte** avant et après contact avec l'air a été réalisée. Les deux spectres RMN ^1H obtenus sont identiques en tout point, ce qui invalide l'hypothèse.

La seconde possibilité est que la différence provienne de variations de composition entre les deux batchs d'oléylamine commerciale utilisés. Ces variations pourraient venir du vieillissement de ce produit que nous stockons sous air. Pour confirmer cette hypothèse, les spectres RMN ^1H des deux batchs mesurés au moment où les synthèses ont été réalisées ont été comparés. Aucune différence notable n'a été constatée. Cela ne disqualifie toutefois pas l'hypothèse proposée. Nous verrons dans la suite du chapitre que les nanoparticules formées pendant la synthèse y jouent un rôle catalytique. Des différences de composition des deux batchs, dans des quantités indétectables en RMN ^1H seraient suffisantes pour modifier les propriétés catalytiques des nanoparticules en interagissant avec leur surface, et donc les bilans chimiques obtenus.

1.4 Analyse semi-quantitative des co-produits de la synthèse **A** et **B**

La quantification des produits des synthèses **A** et **B** a été réalisée par RMN ^1H . Les résultats sont donnés dans la Table A1 . La ligne « Conversion » du tableau est calculée comme le pourcentage de la quantité d'oléylamine initiale consommée.

	A (%)	A' (%)	B (%)	B' (%)
1 Oleylamine	60	40	10-20	0
2 Aldimine primaire			5	5
3 Aldimine secondaire	5	5	10	Traces
4 Aldimine secondaire conjuguée		5		5
5 Nitrile			Traces-5	5
6 Amine secondaire			25	10
7 Amine tertiaire			<5	15
9 Amide	20	20	20	20
10 N-isopropylamine			Traces-5	
Somme des rendements	25	30	70-80	60
Conversion	40	60	80-90	100

Table 1 : Rendement RMN ^1H et conversion de l'oléylamine (calculée comme le pourcentage de l'oléylamine initiale consommée) pour les synthèses **A**, **A'**, **B** et **B'**. Traces = Rendement RMN ^1H bien en dessous de 5 %.

Le résultat le plus frappant est l'écart important entre la somme des rendements et la conversion de l'oléylamine. Nous retrouvons la même incohérence que dans le Chapitre 2 : le bilan chimique de la réaction n'est pas équilibré.

Pour expliquer cela, nous pensons que la présence de nanoparticules ou de nanoclusters de cuivre dans le milieu réactionnel fausse l'intégration de certains signaux RMN ^1H . Rappelons que pour cette étude, la RMN ^1H a été réalisée sur le brut de réaction centrifugée à 6500 RPM sans ajout de contre-solvant. Ces conditions sont suffisantes pour faire précipiter la majorité des nanoparticules **Cu_A** et **Cu_B**, qui ont respectivement une taille moyenne de 150 et 40 nm. Cependant les échantillons obtenus sont relativement polydispersés et il est certain que des clusters, voire des petites nanoparticules, ne sédimentent pas pendant la centrifugation. Pour prouver l'influence des nanoparticules de cuivre sur le signal RMN ^1H du proton nous avons comparé les spectres obtenus à partir d'un brut de synthèse **B** avant et après centrifugation. Les spectres et un agrandissement de la zone correspondant au groupement en CH_2 en alpha de l'oléylamine **1** et de l'amine secondaire **6** sont présentés en Figure 7. Nous pouvons constater que les deux spectres sont identiques sauf les signaux

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

correspondant au groupement CH₂ en alpha de la fonction amine de l'oléylamine **1** et de l'amine secondaire **6**. Avant centrifugation, le signal de l'oléylamine n'apparaît pas et le signal de l'amine secondaire est très large, tandis qu'après centrifugation, nous pouvons observer un signal relativement large pour l'oléylamine **1** et un signal bien défini pour l'amine secondaire **6**. L'élargissement de ces pics diminue la sensibilité de la détection par RMN ¹H. Pour se faire une idée de l'ordre de grandeur de l'influence de ce phénomène, nous avons réalisé l'intégration de la zone de déplacement chimique contenant ces deux signaux de 2,45 ppm à 2,82 ppm. Cette zone d'intégration comprend aussi deux triplets provenant d'impuretés de l'oléylamine non modifiés après réaction de synthèse. On obtient une quantité correspondant à 2,8 éq. avant centrifugation et à 4,5 éq. après. Il s'agit d'une quantité conséquente si on la compare au 10 éq. d'oléylamine introduits dans le milieu réactionnel. La présence de nanoparticules de cuivre avant centrifugation dans le milieu a donc pour conséquence de sous-estimer significativement la quantité d'oléylamine **1** et d'amine secondaire **6**.

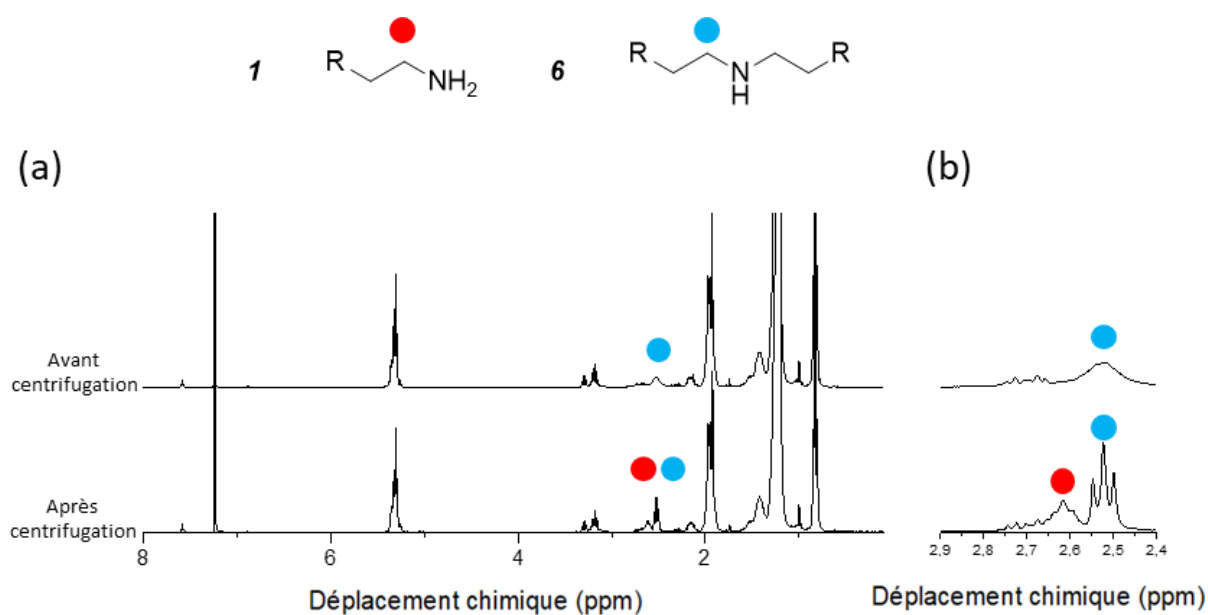


Figure 7 : Structure de l'oléylamine **1** et de l'amine secondaire **6** (en haut). Spectre RMN ¹H du brut de la synthèse **B** (a) entier et (b) agrandissement de la zone correspondant au groupement CH₂ en alpha des fonctions amines de l'oléylamine **1** et de l'amine secondaire **6**.

Nous pouvons donc considérer que les clusters et nanoparticules de cuivre qui n'ont pas précipité pendant la centrifugation diminuent aussi l'intégration des signaux de l'oléylamine **1**, dont le signal est encore très large et dans une moindre mesure de l'amine secondaire **6**, dont le signal présente une largeur comparable à celui des autres pics.

Pour prendre en compte ce résultat et dans le but de donner une analyse semi-quantitative des produits formés pendant les synthèses, nous avons fait l'hypothèse que tout le signal manquant (en

termes d'intégration cumulée) pouvait être attribué à l'oléylamine. En d'autres termes, la conversion de l'oléylamine est considérée comme étant la somme des rendements des produits détectés.

Comparons maintenant les rendements des produits issus des deux synthèses. Dans les deux réactions, les produits **3** et **9** sont formés avec des rendements similaires. Cependant, la quantité restante d'oléylamine est plus élevée dans la réaction **A** (environ 75 %) et plus faible dans la réaction **B** (moins de 30 %). La réaction **B** conduit à la formation d'espèces moléculaires supplémentaires **5**, **6**, **7** et **10**, toutes avec des rendements inférieurs à 25 %. Aucun de ces nouveaux produits, à l'exception de **10**, ne peut être expliqué par le passage des fragments OAc aux fragments acac. Pour recueillir plus d'informations sur la formation de ces produits, les synthèses ont été suivies par RMN ¹H en prélevant des aliquots dans le milieu réactionnel pendant la rampe et le plateau de chauffage.

1.5 Suivi de la formation des produits organiques au cours de la réaction

Pour la synthèse **A** suivie par RMN ¹H (que nous noterons **A'**), les spectres RMN ¹H sont présentés sur la Figure A8, la Figure A9 et la Figure A10 et le rendement RMN ¹H est donné en Table 1. Tous les produits formés dans la synthèse **A**, sauf un, ont également été retrouvés à la fin de la synthèse **A'** avec un rendement similaire. Le diffractogramme RX et les clichés MET (Figure A14a et b) des nanoparticules obtenues *via* les synthèses **A'** sont similaires à ceux obtenus pour **A**. Une taille de Scherrer légèrement plus grande, de 40 nm, a été trouvée pour le cuivre métallique dans la synthèse **A'**.

Deux signaux supplémentaires ont été observés : un doublet à 7,33 ppm et un quadruplet à 2,15 ppm. Ils ont été attribués à la formation de l'aldimine secondaire conjuguée **4**. La comparaison des aliquots successifs a permis de comprendre la séquence de formation des produits. L'amide **9** est détecté pour la première fois à 170 °C et 90 % de sa formation a lieu pendant la rampe de chauffage. L'aldimine secondaire **3** apparaît pour la première fois à 200 °C et sa quantité augmente jusqu'à 1 h de réaction. Enfin, la formation de l'aldimine secondaire conjuguée **4** a lieu pendant la dernière heure de réaction. Sa formation étant simultanée à la consommation de l'aldimine secondaire **3**, cela suggère qu'elle est formée à partir de **3**.

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

Les spectres RMN ^1H des Figure A11, Figure A12 et Figure A13 ainsi que le rendement de RMN ^1H de la Table 1 montrent que la synthèse **B** suivie par RMN ^1H (appelée **B'**) donne des produits dans des proportions qui se situent dans la plage observée pour la synthèse **B** classique. Le diffractogramme RX et les clichés MET (Figure A14a et c) des nanoparticules obtenues sont légèrement différents de ceux de **Cu_B**. La taille de Scherrer du cuivre métallique similaire : 25 nm. Cependant, une phase d'oxyde, CuO, est détectée. On sait que des hautes températures favorisent la formation de CuO par oxydation du cuivre métallique par l'oxygène moléculaire.⁵ On peut en déduire que l'oxygène entrant dans le milieu réactionnel lors du prélèvement est responsable de sa formation. Ce phénomène s'est certainement aussi produit dans la synthèse de **Cu_A**. Cependant, il est possible que la phase CuO y soit plus fine, ce qui la rend indétectable par DRX. De plus, les clichés MET (Figure A15c) montrent la formation de quelques nanoparticules de tailles inférieures à 10 nm. Une hypothèse pour expliquer leur formation est qu'elles sont issues de la lixiviation de la phase oxyde de cuivre. Le seul nouveau produit est l'aldimine secondaire conjuguée **4** également observée dans la synthèse **A'**. La formation de **4** dans les deux synthèses pourrait être due à la présence de la phase CuO.

De nombreux produits sont formés pendant la rampe de chauffage. L'amide **9** est détecté pour la première fois à 170 °C et 100 % de sa formation a lieu pendant la rampe de chauffage. Un singulet à 10,86 ppm est détecté, et pourrait être attribué au proton porté par un azote soit dans la fonction imine de l'aldimine primaire **2**, soit dans la fonction énamine de la céto-ène-amine **8**. Cependant, si l'aldimine primaire **2** était formée, un signal aurait dû apparaître dans la région 7,3-7,7 ppm. L'absence d'un tel signal confirme la formation de **8**. La formation d'acétone est mise en évidence par l'apparition d'un singulet caractéristique à 2,16 ppm. De nombreux autres singulets à 1,80, 1,85, 1,9, 4,94 ppm sont détectés et ne peuvent être attribués avec précision. La multiplicité des singulets de ces protons indique une structure moléculaire où le carbone en bêta ne porte pas de protons. Sachant que l'oléylamine **1** et le Cu(acac)₂ sont les seules espèces introduites dans le milieu réactionnel, que ce type de structure moléculaire ne peut provenir de la réaction de l'oléylamine avec elle-même et que le groupement acacH n'est pas susceptible de réagir avec lui-même et enfin que le seul produit final formé à partir de la réaction de l'oléylamine **1** et du Cu(acac)₂ dans la rampe de chauffe est l'amide **9**, nous proposons que ces composés, ainsi que l'acétone et la céto-ène-amine **8**, soient des intermédiaires de la réaction entre l'oléylamine **1** et le Cu(acac)₂ conduisant à l'amide **9**.

Le nitrile **5**, l'amine secondaire **6** et l'amine tertiaire **7** sont détectés pour la première fois après 30 min de plateau et, après 1 h de réaction leur quantité atteint respectivement 90 %, 100 % et 100 % de leur quantité finale. L'aldimine primaire **2** commence à se former à 170 °C. Sa quantité fluctue pendant toute la réaction et retrouve la valeur de 170 °C en fin de réaction. Ceci suggère que cette aldimine

joue le rôle d'intermédiaire de réaction. La quantité d'aldimine secondaire **3** commence à augmenter à 200 °C, est maximale après 30 min de plateau et diminue jusqu'à la fin de la réaction, tandis que la quantité d'imine secondaire conjuguée **4** augmente à partir de 30 min de plateau jusqu'à la fin. Ceci suggère que **4** a été produit à partir de **3**, comme dans la synthèse **A**.

Dans le cadre de cette étude comparative des synthèses de **Cu_A** et **Cu_B**, il nous reste à comprendre pourquoi nous obtenons des phases et des produits organiques si différents en partant de réactifs similaires.

1.6 A propos de l'origine de l'oxyde de cuivre dans **Cu_A**

Nous proposons que les étapes élémentaires de la formation de l'amide **9**, observées dans les deux synthèses soient responsables de la formation de nanoparticules de nature inorganique différente. Dans le paragraphe suivant, nous décrirons ces réactions à partir de l'acide acétique et de l'acétylacétone, plutôt que de l'acétate et de l'acétylacétonate coordonnés à l'ion cuivre (+II). Il s'agit d'une manière simplifiée de visualiser le résultat de chaque fragment. L'ion cuivre (+II) est très probablement impliqué dans la formation de **9**, mais cela sort du cadre de cette étude car ce n'est pas pertinent pour l'analyse suivante par fragments. Une telle approche, négligeant le centre métallique, a déjà été utilisée avec succès dans le cas de la réaction de Ni(acac)₂ avec l'oléylamine.⁶

Dans le cas de la synthèse **A**, le produit **9** est formé par l'addition de l'oléylamine **1** sur l'acide acétique et l'élimination de l'eau (Figure 8a). Dans le cas de la synthèse **B**, il existe deux chemins réactionnels pour la formation du produit **9**, décrits dans la Figure 8b. Soit l'addition d'oléylamine **1** sur l'acétylacétone forme directement l'amide **9** et l'acétone, soit **1** se condense sur l'acétylacétone pour former la cétone-ène-amine **8** et l'eau. Ensuite, un deuxième équivalent de **1** est ajouté pour rompre la liaison C-C de l'acétylacétone et former l'amide **9** et l'énamine secondaire **11**. **11** est ensuite hydrogénée et détectée comme l'amine secondaire **10**.

Les résultats expérimentaux montrent que les deux chemins réactionnels sont réalisés. La formation d'acétone pendant la rampe de chauffage de l'expérience suivie par RMN ¹H soutient la voie **1**. Une voie similaire a été proposée par le groupe de Niederberger dans le cas de la synthèse de nanoparticules de Cu(0) à partir d'alcool benzylique et de Cu(acac)₂.⁷ Dans ce travail, l'alcool benzylique et l'acétylacétone réagissent ensemble pour former l'ester correspondant et l'acétone. D'autre part, la détection de 0,2 à 0,3 éq. de l'amine secondaire **10** dans le brut de réaction par RMN ¹H et la détection des signaux caractéristiques de la cétone-ène-amine **8** pendant l'expérience suivie par RMN ¹H sont en faveur de la voie 2. D'après la quantification de l'amine secondaire **10**, nous pouvons

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

conclure que 1,7 à 1,8 éq. de l'amide **9** a été formé par la voie 1, tandis que 0,2 à 0,3 éq. de l'amide **9** a été formé par la voie 2.

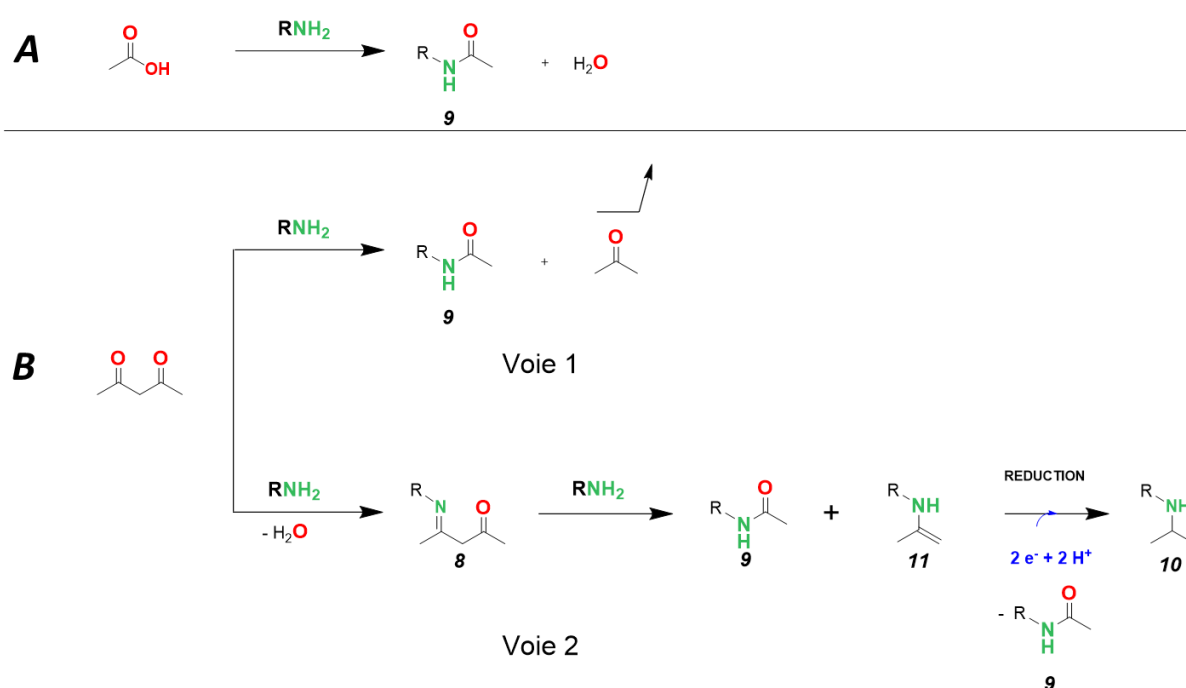


Figure 8 : Mécanisme réactionnel pour la formation de l'amide **9** à partir de (a) l'acide éthanoïque et (b) de l'acétylacétone respectivement dans les synthèses **A** et **B**

Les deux mécanismes de réaction proposés conduisent à des quantités différentes d'eau produites : 2 éq. pour la synthèse **A** et 0,2-0,3 éq. pour la synthèse **B**. L'eau est susceptible de réagir avec le cuivre, qu'il soit dans un complexe moléculaire ou à la surface d'une nanoparticule métallique pour former de l'oxyde de cuivre. Il a déjà été prouvé que l'eau était un fournisseur d'oxygène dans la synthèse de nanoparticules de Fe_3O_4 à partir de $Fe(acac)_3$.⁸ Ainsi, la différence dans la quantité d'eau produite pourrait expliquer pourquoi **Cu_A** et **Cu_B** ont une nature inorganique différente, c'est-à-dire contenant du cuivre oxydé en grande quantité pour **Cu_A** et non pour **Cu_B**.

Il reste à expliquer pourquoi des quantités d'oxyde aussi différentes sont obtenues pour différents échantillons de **Cu_A**. Un flux d'azote est utilisé pour maintenir le milieu réactionnel sous atmosphère inerte. Ce flux d'azote peut extraire l'eau gazeuse du milieu de réactionnel. Une variation de l'intensité du flux d'azote entraînerait une variation de la quantité d'eau dans le milieu et donc de l'oxyde de cuivre formé. Ceci expliquerait aussi pourquoi on détecte seulement des traces d'oxyde pour **Cu_B** malgré la formation de 0,2-0,3 éq. d'eau.

Pour confirmer cette hypothèse, l'eau a été volontairement éliminée du milieu réactionnel en modifiant la procédure expérimentale de la synthèse **A**. Le milieu réactionnel a été chauffé à 160 °C pendant 30 min pour permettre la formation de l'amide **9** et de l'eau à partir de l'acide acétique et de l'oléylamine. Puis la réaction a été refroidie à 60 °C et dégazée pendant 30 min pour extraire l'eau du milieu. Le protocole de réaction a ensuite été terminé comme dans la synthèse ordinaire **A**. L'analyse DRX réalisée sur la poudre isolée ne montre aucun pic correspondant à l'oxyde de cuivre (Figure A15). Des pics correspondant à du cuivre métallique avec une taille de cristallites de Scherrer de 40 nm, légèrement plus grande que pour la synthèse classique **A**. Ceci confirme le rôle de l'eau produite *in situ* sur la formation de l'oxyde de cuivre. En effet, en l'évacuant au cours de la synthèse on peut diminuer la quantité d'oxyde formée au moins en dessous de la limite de détection de la DRX.

Pour en revenir aux espèces moléculaires formées, il nous reste à expliquer pourquoi des espèces qui ne sont pas directement dérivées de l'acide acétique et de l'acétylacétonate sont formées dans la synthèse **B** alors qu'elles ne le sont pas dans la synthèse **A**. Nous avons remarqué que ces espèces, le nitrile **5**, l'amine secondaire **6** et l'amine tertiaire **7** sont formées pendant le plateau de température, c'est-à-dire une fois que les nanoparticules sont présentes dans le milieu. Nous posons l'hypothèse que leur formation a été catalysée par des nanoparticules formées *in situ*. La différence de taille et de nature de **Cu_A** et **Cu_B** pourrait expliquer pourquoi **5**, **6** et **7** sont produits dans la synthèse **B** et pas dans la synthèse **A**.

La comparaison de la spectroscopie RMN ¹H du brut réactionnel de la synthèse **B** avant et après centrifugation, présentée en Figure 7 et déjà discutée auparavant, soutient cette hypothèse. Les signaux obtenus pour l'oléylamine **1** et l'amine secondaire **6** sont particulièrement larges, comparés à ceux de la même solution dont les nanoparticules ont été éliminées par centrifugation. Pour **1**, le signal est si large qu'il n'est pas visible avant la centrifugation. Cet élargissement montre que **Cu_B** interagit intimement avec **1** et **6**, une condition nécessaire à l'action catalytique sur ces espèces.

1.7 Transformation catalytique de l'oléylamine avec **Cu_A** et **Cu_B**

Rappelons d'abord que nous avons déjà testé l'activité de **Cu_B** avec et sans lavage à l'air. Les nanoparticules se sont révélées actives avant exposition et inactives après. Entrons maintenant dans le détail des résultats obtenus lors des tests catalytiques réalisés avec les nanoparticules **Cu_A** et **Cu_B** lavées sous atmosphère inerte. La réaction a été réalisée à 250 °C pendant 2 h sous atmosphère inerte. Avec **Cu_A**, la formation de deux produits peut être identifiée à partir du spectre RMN ¹H présenté sur la Figure A16 : l'aldimine secondaire **3** et l'aldimine secondaire conjuguée **4**. Dans ce spectre, deux signaux larges à 3,03 ppm et à 4,27 ppm n'ont pas été attribués. Les rendements sont donnés dans la Table 1. Pour la catalyse avec **Cu_B**, le spectre IR est donné dans la Figure 9. Le spectre RMN ¹H et

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

ESI-MS sont présentés dans la Figure A17 et la Figure A18. Les produits détectés sont l'aldimine secondaire **3** et l'aldimine secondaire conjuguée **4**, comme pour la catalyse avec **Cu_A**. Un pic à 260,2373 m/z a été obtenu en spectrométrie de masse. Nous l'avons, sans certitude forte, attribué à un dérivé déshydrogéné de l'oléylamine **1**. Deux doublets à 3,25 ppm et 2,46 ppm ont été détectés par RMN ¹H lors de certaines expériences catalytiques mais n'ont pas été attribués, de même que les pics larges et étroits dans l'intervalle 1700-2200 cm⁻¹ du spectre IR. Les quantités de produits formés pour la catalyse avec **Cu_B** sont indiquées dans la Table 2.

	Catalyse Cu_A (%)	Catalyse Cu_B (%)
3 Aldimine secondaire	5	Traces-5
4 Aldimine secondaire conjuguée	Traces	0-10
5 Nitrile		Traces-20
6 Amine secondaire		15-20
7 Amine tertiaire		Traces-35
Produit non attribué	5	Traces
Conversion	10	30-80

Table 2 : Rendement RMN ¹H et conversion de l'oléylamine (calculée comme le pourcentage de l'oléylamine initiale consommée) pour les tests de catalyse avec **Cu_A** et **Cu_B**. Traces = Rendement RMN ¹H bien en dessous de 5 %.

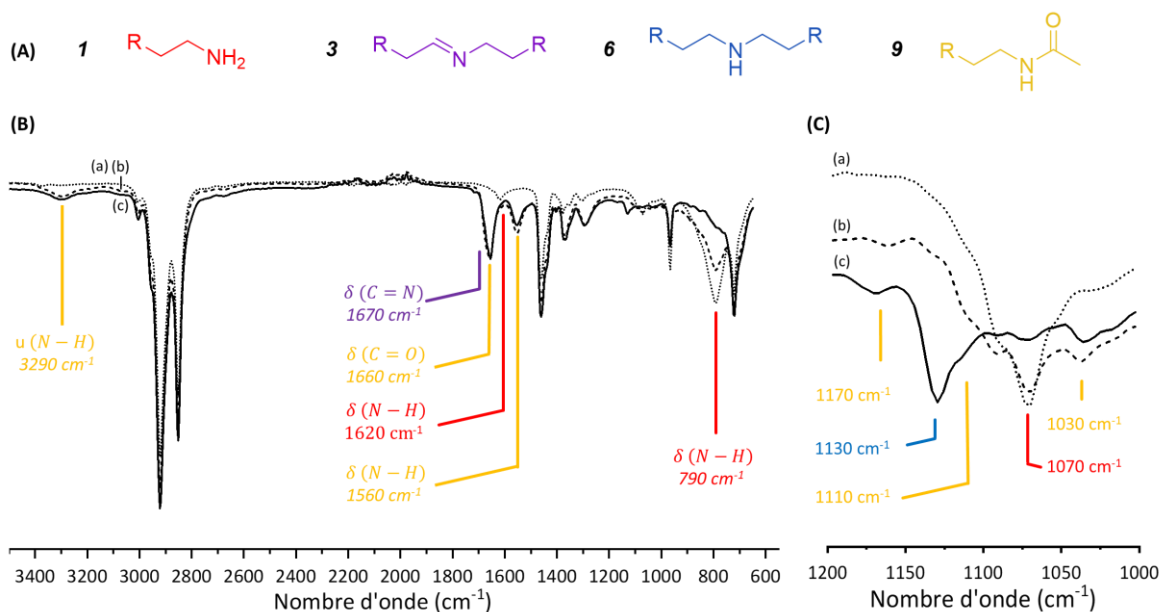


Figure 9 : (A) Structure moléculaire des espèces pour lesquels des signaux caractéristiques ont été détectés par FTIR (B) Spectre FTIR de (a) Oléylamine commerciale (pointillé), (b) (tiret) et (c) (ligne pleine) des bruts de réactions de catalyse de transformation de l'oléylamine avec **Cu_A** et **Cu_B**, (C) Agrandissement de (B) dans la région correspondant à l'élongation de la liaison C-N (tous les pic attribués correspondant à l'élongation de la liaison C-N)

Afin de clarifier la nature des espèces de cuivre actives, des clichés MET de **Cu_A** et **Cu_B** après l'expérience de catalyse ont été réalisés (Figure S16). Ils ont montré une augmentation de la polydispersité des nanoparticules à la suite de l'expérience de catalyse. De grands objets, avec des tailles caractéristiques de 100 nm pour **Cu_A** et 1 μm pour **Cu_B**, ont été détectés à côté de petits objets de taille inférieure à 10 nm. Nous attribuons ces phénomènes au murissement d'Ostwald qui se produit pendant la réaction catalytique. Pour vérifier que la surface des nanoparticules est le site actif et non les espèces moléculaires, le brut de réaction d'un test catalytique réalisé avec **Cu_B** a été centrifugé et un test catalytique de transformation de l'oléylamine avec le surnageant a été effectué. Nous avons utilisé le même protocole que celui décrit au Chapitre 2 à la section 4.4. Aucune conversion de l'oléylamine n'a été observée. Même si la présence d'espèces moléculaires actives transitoires formées à haute température ne peut être exclue par cette méthodologie, la conclusion la plus probable est que les nanoparticules de cuivre sont les espèces actives.

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

Des recherches bibliographiques ont été menées pour voir si les résultats obtenus pour la catalyse avec les nanoparticules **Cu_A** et **Cu_B** lavées sous atmosphère inerte sont cohérents avec les structures et compositions inorganiques proposés dans la section 1.1. Pour la facilité de la lecture, rappelons les structures et compositions inorganiques ici et en Figure 10. Pour les nanoparticules **Cu_B**, il semblerait qu'elles soient composées d'un cœur et d'une surface de Cu(0). Pour les nanoparticules **Cu_A**, plusieurs possibilités semblent envisageables :

- (1) Un réseau formé de blocs de Cu(0) et de Cu₂O juxtaposés de sorte qu'il y ait du Cu(0) et de Cu₂O en cœur et en surface.
- (2) Un réseau formé par l'agrégation d'objets possédant un cœur de Cu(0) et une couche externe de Cu₂O.
- (3) Un réseau formé par l'agrégation d'objets contenant un cœur de Cu₂O et une couche externe de Cu(0).

Cette liste de possibilités n'est pas exhaustive.

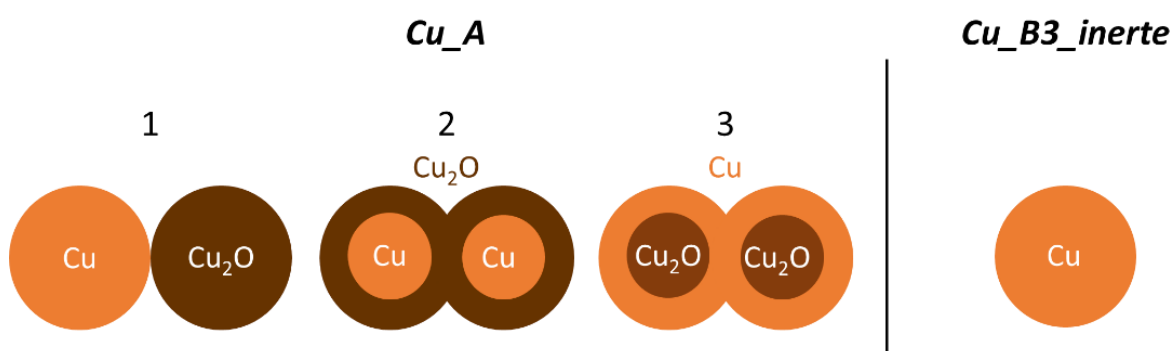


Figure 10 : Compositions inorganiques schématisées proposées à partir des analyses DRX et MET des nanoparticules **Cu_A** et **Cu_B**.

Un seul exemple de transformation d'amines, avec l'amine jouant le rôle de réactif et de solvant catalysée par le cuivre sous atmosphère inerte, a été trouvé dans la littérature. Cette étude menée par le groupe de Hell porte sur l'activité d'un catalyseur Cu(+II) supporté pour la déshydrogénation de la benzylamine en conditions pures.⁹ Le seul produit formé est l'aldimine secondaire : la N-benzylidènebenzylamine.

D'autres réactions ont cependant été réalisées en solvant. L'activité catalytique de solides et complexes supportés formé de Cu(0) et Cu(+I), Cu(+II) a été comparé par le groupe de Mizuno pour la réactivité de la benzylamine dans le mésitylène à 140 °C sous atmosphère inerte.¹⁰ Ils ont trouvé que

le Cu(0) est la seule espèce active pour la réaction de transamination alors que Cu(0), Cu(+I) et Cu(+II) peuvent être actifs pour la réaction de déshydrogénation.

Ces résultats pris ensemble montrent une activité de Cu(0) pour les réactions de transamination, de couplage déshydrogénatif des amines et des oxydes de cuivre pour le couplage déshydrogénatif des amines seulement. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse selon laquelle les nanoparticules **Cu_B** sont formées d'un cœur et d'une surface de cuivre métallique. Appliqués au cas de **Cu_A**, ces résultats sont en accord avec une structure faite d'un cœur de Cu(0) et d'une couche externe de Cu₂O (Proposition 2 de la Figure 10).

Dans l'étude de Mizuno, le nitrile n'a été formé que dans le cas de nanoparticules de cuivre supportées par de l'alumine dans le diméthylsulfoxyde. Le groupe de Likhar a également réalisé la déshydrogénation de la benzylamine en nitrile dans le DMF à la fois avec du cuivre métallique et de l'oxyde de cuivre(II) supporté sur de l'alumine.¹¹ Les deux catalyseurs sont actifs pour la formation de N-benzylidènebenzylamine et de benzonitrile mais le rendement en nitrile est plus élevé pour Cu(0) (95 %) que pour un cuivre oxydé, CuO (43 %). Ces résultats sont cohérents avec l'activité plus élevée de **Cu_B** par rapport à **Cu_A** pour la formation de **5** et montrent que la nature du solvant et de l'amine jouent un rôle important. Nos conditions de réaction, qui utilisent une amine comme réactif et solvant, semblent amplifier la différence d'activité entre Cu(0) et l'oxyde de cuivre pour la formation de nitrile.

Discutons maintenant des différences de réactivité entre les nanoparticules lavées à l'air **Cu_B2_air**, les nanoparticules lavées sous atmosphère inerte **Cu_B3_inerte** et les nanoparticules **Cu_A**. Les nanoparticules **Cu_B2_air** sont complètement inactives pour la transformation de l'oléylamine alors que **Cu_B3_inerte** et les nanoparticules **Cu_A**, qui semblent vraisemblablement faites de cuivre métallique et d'oxyde de cuivre Cu₂O, sont actives. Dans l'étude de Mizuno consacrée à la déshydrogénation d'amine discutée précédemment, une activité plus importante a été obtenue pour la déshydrogénation de la benzylamine pour Cu₂O que pour CuO. La présence d'une couche externe CuO généralement formé par oxydation par le dioxygène pourrait expliquer l'activité nulle de **Cu_B2_air**. De l'éthanol en très large excès est ajouté lors du lavage des nanoparticules **Cu_B2_air**. L'éthanol pourrait aussi se lier aux sites de surface des nanoparticules lors de cette étape les rendant inactives en catalyse. Enfin, il est bien sûr aussi possible que les deux effets cités précédemment agissent de conserve pour supprimer l'activité de **Cu_B2_air**.

Au bilan, nous pouvons tirer d'intéressantes informations de cette étude détaillée des produits organiques et inorganiques des synthèses **A** et **B** dans la perspective de réaliser un système de catalyse FLP semi-hétérogène. Les nanoparticules **Cu_A** ne sont pas retenues car la caractérisation DRX et leurs activités catalytiques indiquent qu'elles contiennent de l'oxyde de cuivre en surface. Nous ne pouvons

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

conclure sur cette question pour les nanoparticules ***Cu_B3_inerte***. L'analyse DRX sous atmosphère inerte nous suggère la présence d'oxyde. L'activité catalytique de ces nanoparticules est cependant caractéristique d'une surface de Cu(0). Ces résultats semblent indiquer que la surface des nanoparticules n'est pas complètement exempte d'oxyde mais qu'elle en contient moins. Ceci est cohérent avec la formation d'une petite quantité d'eau identifiée via le mécanisme de synthèse. Nous avons tout de même décidé de tester la stabilité de cet échantillon dans la suite.

2 Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de phosphines

Pour commencer, l'activité des nanoparticules ***Cu_B3_inerte*** seules a été testée. La réaction réalisée dans le tétrahydrofurane (THF) avec 0,6 mol% de catalyseur à température ambiante n'a donnée aucune conversion du benzaldéhyde. Comme dans le Chapitre 2, l'influence de l'ajout de phosphine a été testée en utilisant 0,6 mol% de P(*n*-Bu)₃ (voir détails dans la partie expérimentale) (Figure 11). Une caractérisation par RMN ¹H est réalisée après 2 h de réaction (Figure 12). Le résultat est le même que pour les nanoparticules ***Cu_B2_air***. Le benzaldéhyde est totalement converti en l'alcool silylé correspondant. Ce produit est caractérisé par un singulet à 4,82 ppm.

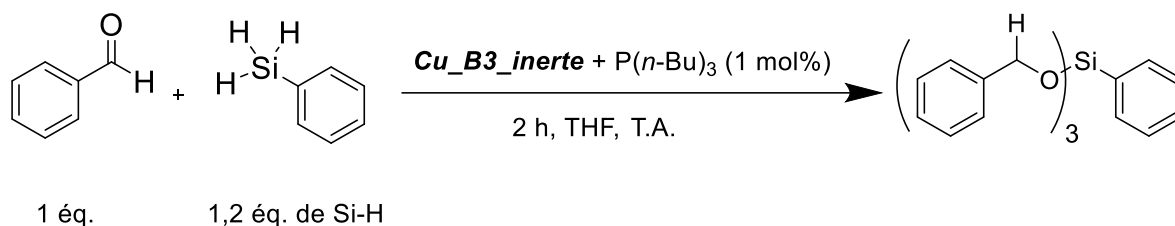


Figure 11 : Conditions de réaction pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par les nanoparticules **Cu_B3_inerte** avec et sans $P(n-Bu)_3$

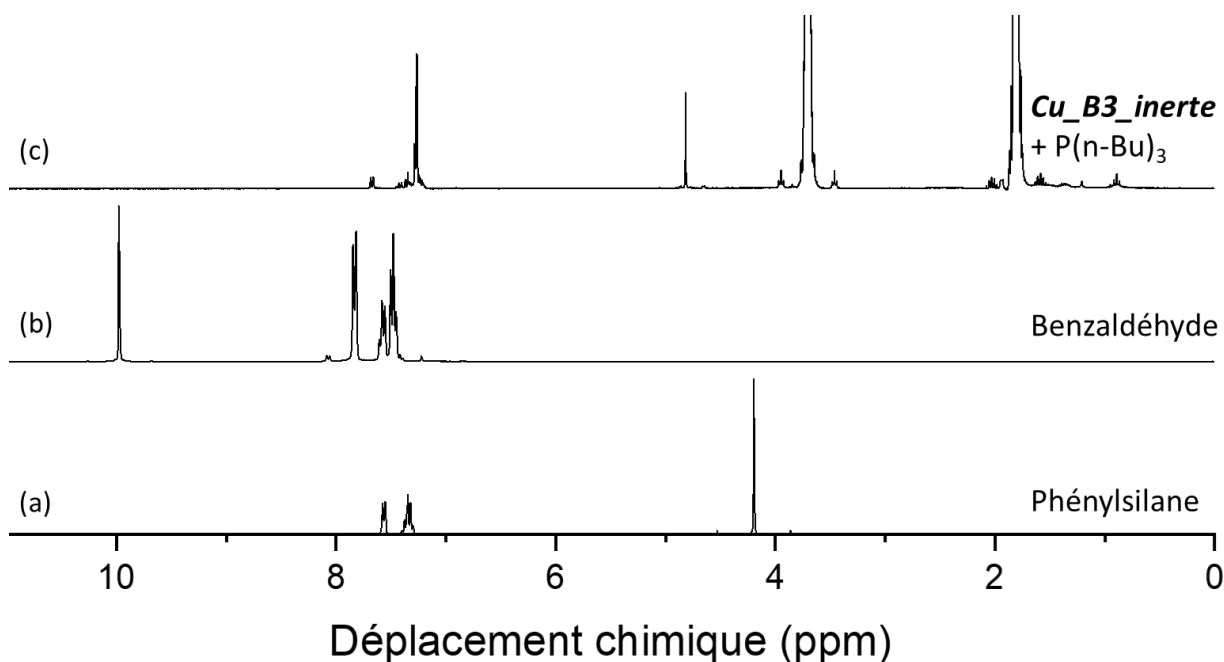


Figure 12 : Spectres RMN 1H de (a) phénylsilane commercial, (b) benzaldéhyde commercial et (c) d'un aliquot du brut de la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par 0,6 mol% de **Cu_B3_inerte** et de $P(n-Bu)_3$

Comme pour les nanoparticules **Cu_B2_air**, la question de la nature de l'espèce catalytiquement active se pose. Pour cela, le test d'activité catalytique du surnageant a été réalisé comme au Chapitre 2 à la section 4.4. Une transformation totale du benzaldéhyde est obtenue (Figure A20). Nous en concluons que du cuivre est lixivié des nanoparticules pendant la réaction. Nous pouvons proposer trois hypothèses pour expliquer ce résultat :

- La surface des nanoparticules est composée d'oxyde de cuivre car les précautions expérimentales pour conserver les nanoparticules à l'abri de l'air pendant le lavage et les essais catalytiques ne sont pas suffisantes : du dioxygène en quantité non négligeable entre en contact de l'échantillon
- La surface des nanoparticules est composée d'oxyde de cuivre. Une oxydation de surface des nanoparticules à lieu pendant la réaction par l'eau ou les autres co-produits organiques contenant de l'oxygène formés pendant la synthèse.

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

- Nous avons réussi à obtenir une surface de Cu(0) mais celle-ci n'est pas stable vis-à-vis de P(*n*-Bu)₃.

Pour répondre à la question de la nature inorganique des nanoparticules, nous pourrions déterminer le degré d'oxydation du cuivre en surface des nanoparticules après lavage sous atmosphère inerte en caractérisant un échantillon par XPS sans qu'il n'ait été en contact avec l'air. La réduction à température programmée par H₂ (H₂-TPR) pourrait être aussi utilisée. Elle a fréquemment été employée pour déterminer la présence et la nature des oxydes sur des catalyseurs de cuivre supportés.¹² Si la surface se révèle être oxydée, il pourrait être intéressant de traiter les nanoparticules avec H₂ et d'évaluer de nouveau leur stabilité vis-à-vis des phosphines.

A titre de perspective à court terme, des tests d'évolution de la morphologie des nanoparticules **Cu_B3_inerte** vont être réalisés avec P(*n*-Bu)₃. Il serait aussi intéressant de réaliser des tests d'activité pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde et d'évolution des nanoparticules **Cu_B3_inerte** avec des phosphines plus encombrées.

3 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié dans le détail le mécanisme de formation de nanoparticules contenant du cuivre à partir de Cu(acac)₂ et Cu(OAc)₂. L'étude des transformations moléculaires nous a permis de comprendre l'obtention de différentes phases et de découvrir l'action catalytique des nanoparticules dans leur propre synthèse. De nombreux potentiels ligands des nanoparticules sont formés pendant la synthèse des nanoparticules. Il serait pertinent de vérifier laquelle ou lesquels stabilisent les nanoparticules en utilisant la technique d'ATR-FTIR par exemple.

Les nanoparticules **Cu_B3_inerte** ont montré une activité différente pour la transformation de l'oléylamine comparé aux nanoparticules **Cu_B2_air**. L'activité de **Cu_B3_inerte** semble indiquer qu'elle contient du Cu(0) en surface. La caractérisation par DRX sous atmosphère inerte et les tests d'activités catalytiques en présence de P(*n*-Bu)₃ suggèrent quant à eux la présence d'oxyde de surface. Une caractérisation de la nature inorganique de surface de **Cu_B3_inerte** par XPS et H₂-TPR reste à réaliser pour comprendre l'influence du lavage sous atmosphère inerte et trancher sur la nature de la surface des nanoparticules.

Le contact entre les nanoparticules **Cu_B3_inerte** et P(*n*-Bu)₃ a conduit à la formation d'espèces actives en catalyse ce qui nous indique que le lavage sous atmosphère inerte n'a pas pu empêcher le phénomène de lixiviation. Des tests complémentaires d'évolution de morphologie et d'activité catalytique avec des phosphines plus encombrées vont être effectués.

Dans le Chapitre 4, que nous allons ouvrir maintenant, nous avons choisi une stratégie opposée pour prévenir le phénomène de lixiviation. Au lieu d'essayer d'empêcher l'oxydation des nanoparticules, nous avons choisi d'oxyder volontairement les nanoparticules en sulfure de cuivre. Ceci pour obtenir un degré d'oxydation réel du cuivre plus faible, c'est-à-dire plus proche de Cu(0), que dans le cas des oxydes. L'objectif est, nous le rappelons, de diminuer l'acidité de Lewis des atomes de cuivre et donc l'interaction entre ces atomes de cuivre et les phosphines pour empêcher le phénomène de lixiviation.

4 Annexes

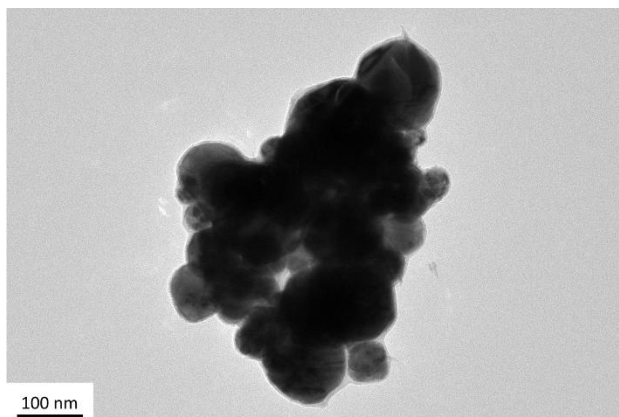


Figure A1 : Clichés MET des nanoparticules **A** avant les étapes de lavage

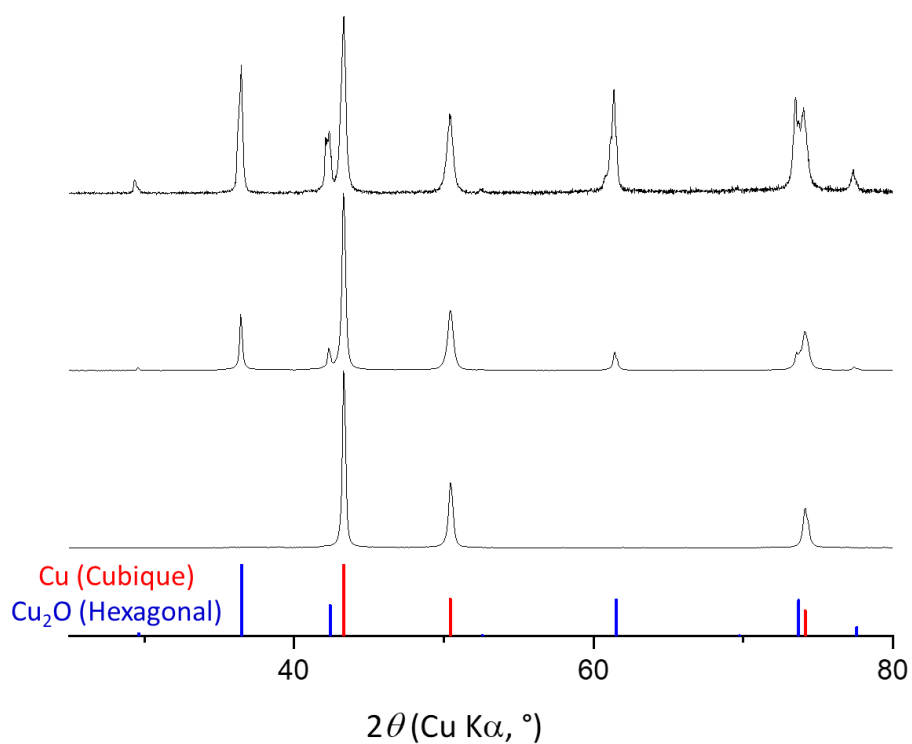


Figure A2 : Diffractogramme RX de plusieurs échantillons des nanoparticules **Cu_A** synthétisés avec $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ comme précurseur

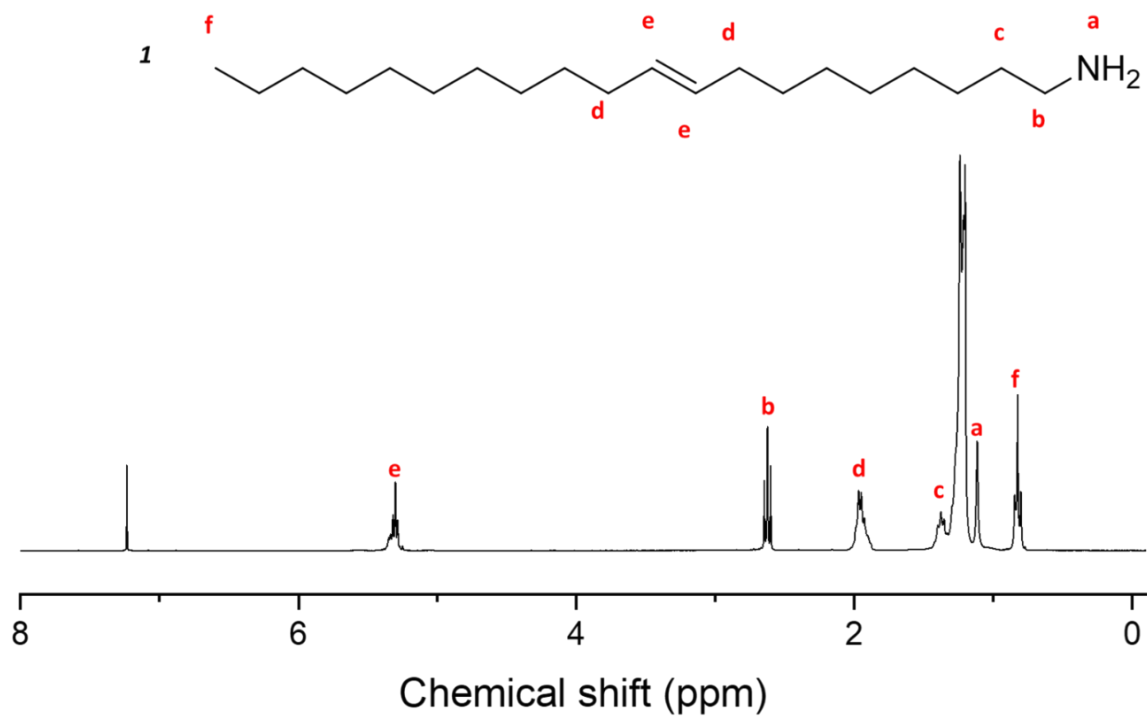


Figure A3 : Spectre RMN ^1H de l'oléylamine commerciale

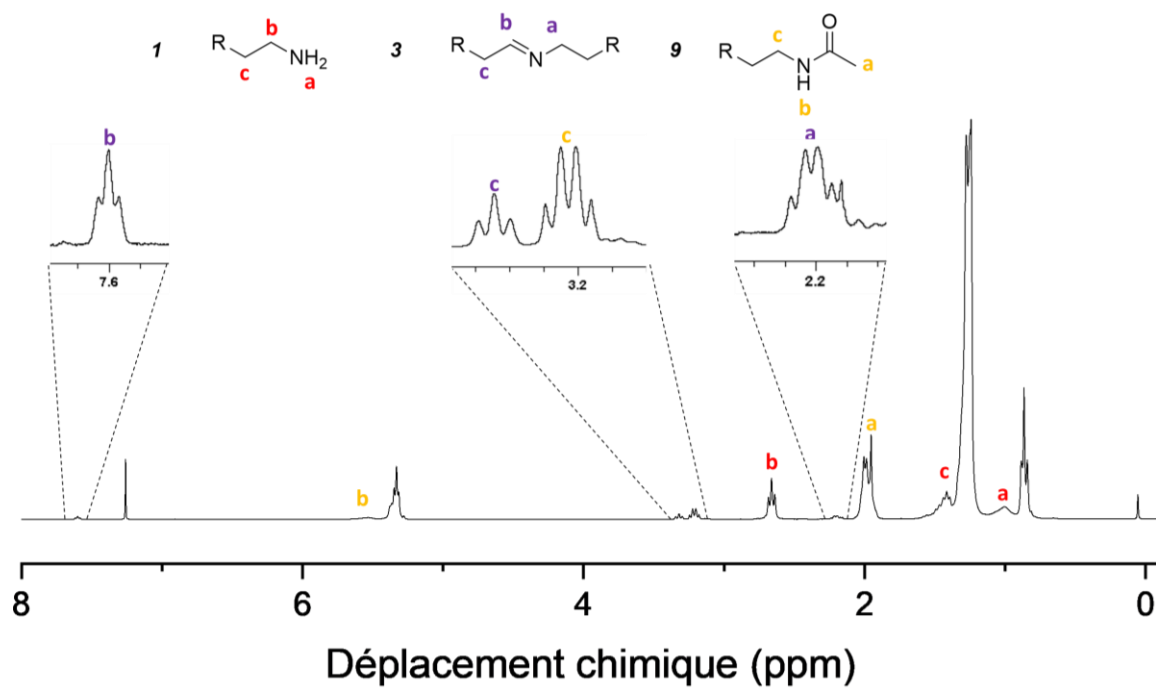


Figure A4 : Spectre RMN ^1H du brut de la synthèse A

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

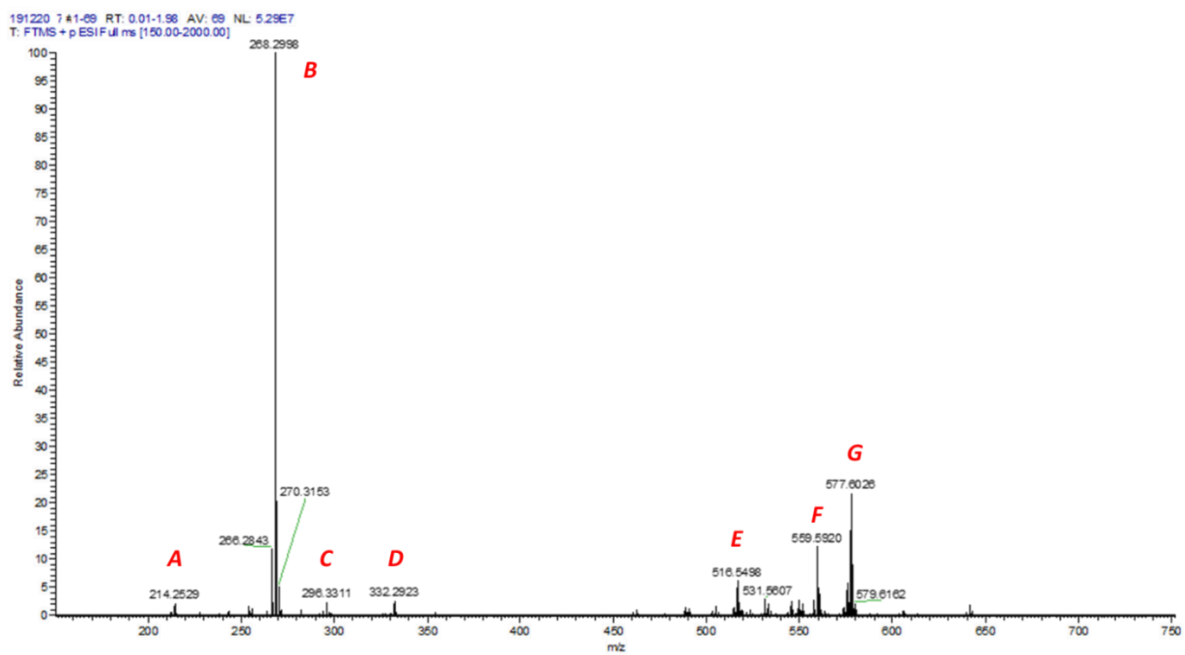


Figure A5 : Spectrogramme de masse du brut de la synthèse **A**

Chapitre III

Entrée	Masse mesurée	Formule chimique proposée	Masse théorique correspondante	Structure ionisée proposée
A	214,2529	$C_{14}H_{32}N + H^+$	214,2534	
B	268,2998	$C_{18}H_{38}N + H^+$	268,3004	
C	296,3311	$C_{20}H_{42}N + H^+$	296,3317	
D	332,2923	$C_{20}H_{39}NO + Na^+$	332,2929	
E	516,5498	$C_{36}H_{70}N + H^+$	516,5508	
F	559,5920	$C_{38}H_{75}N_2 + H^+$	559,5930	
G	577,6026	$C_{38}H_{75}N_2^+ + H_2O$	577,6035	

Table A1 : Structures ionisées interprétées à partir du spectrogramme de masse A5

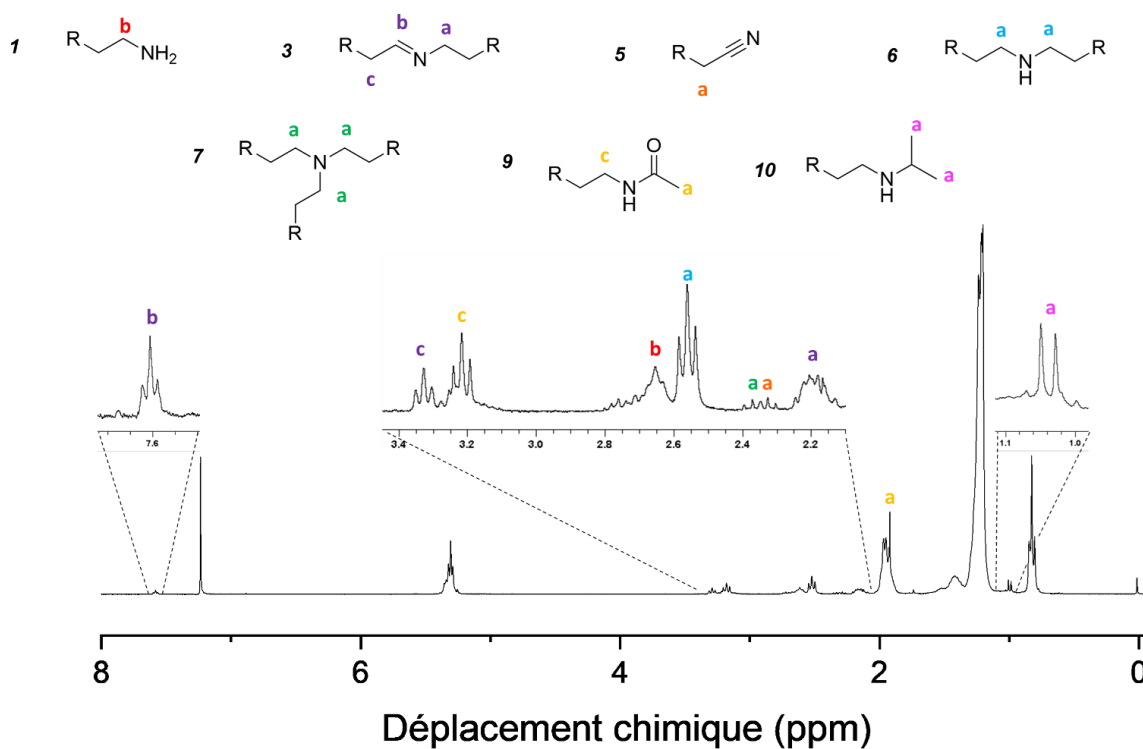


Figure A6 : Spectre RMN 1H du brut de la synthèse **B**

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

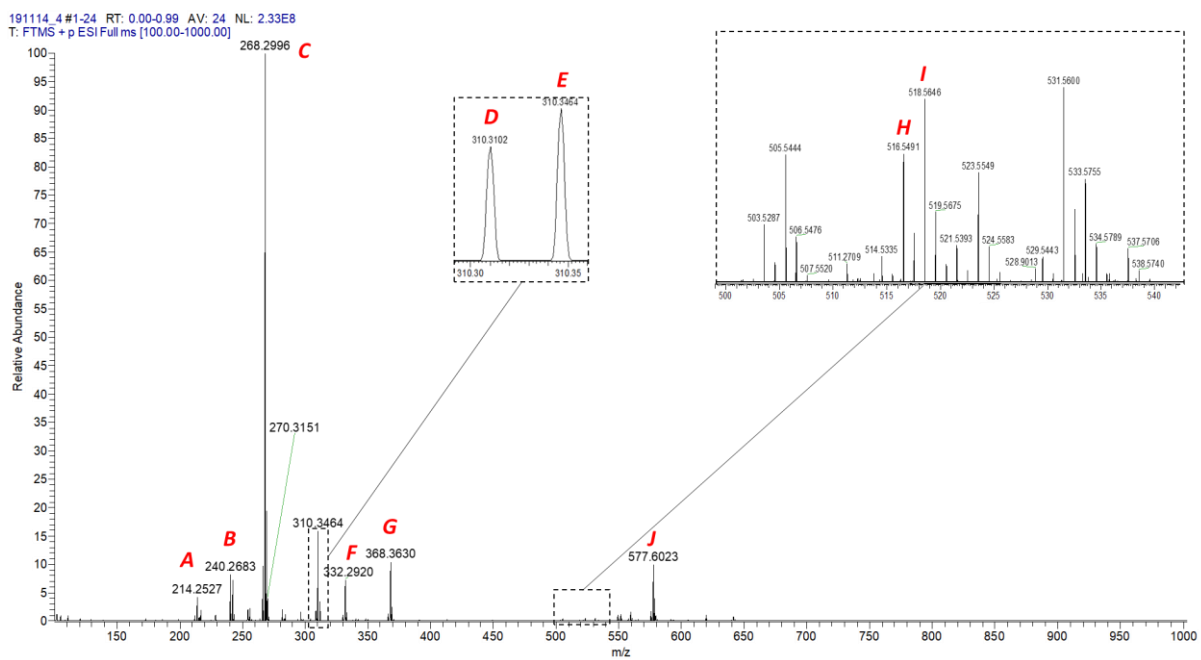


Figure A7 : ESI-MS du brut de la synthèse **B**

Entrée	Masse mesurée	Formule chimique proposée	Masse théorique correspondante	Structure ionisée proposée
A	214,2529	$C_{14}H_{31}N + H^+$	214,2534	<chem>CCCCCCCCCCCCN</chem> + H^+
B	240,2683	$C_{16}H_{33}N + H^+$	240,2691	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCN</chem> + H^+
C	268,2998	$C_{18}H_{37}N + H^+$	268,3004	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCN</chem> + H^+
D	310,3102	$C_{20}H_{39}ON + H^+$	310,3104	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNC(=O)C</chem> + H^+
E	310,3464	$C_{21}H_{43}N + H^+$	310,3468	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNC(C)C</chem> + H^+
F	332,2923	$C_{20}H_{39}NO + Na^+$	332,2929	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNC(=O)C</chem> + H^+
G	368,363	$C_{23}H_{43}ON + H_2O + H^+$	368,3529	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNCCCCCCCC=CCCCCCCCCC</chem> + H^+
H	516,5491	$C_{36}H_{69}N + H^+$	516,5508	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNCCCCCCCC=CCCCCCCCCC</chem> + H^+
I	518,5646	$C_{36}H_{71}N + H^+$	518,5659	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNC(C)C(=O)C</chem> + H^+
J	577,6023	$C_{38}H_{75}N + H_2O + H^+$	577,6035	<chem>CCCCCCCC=CCCCCCCCCCNC(C)NCCCCCCCC=CCCCCCCCCC</chem> + $H_2O + H^+$

Table A2 : Structures ionisées interprétées à partir du spectrogramme de masse A7

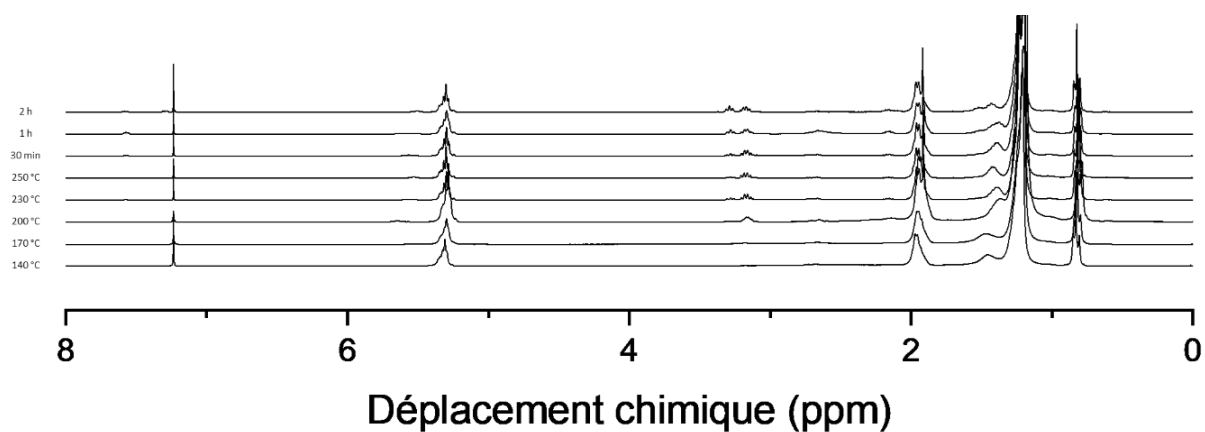


Figure A8 : Spectres RMN ^1H obtenus lors du suivi de la synthèse **A**. Du bas vers le haut sont tracés les spectres correspondant aux aliquots prélevés à 140°C, 170°C, 200°C, 230 °C, 250°C et après 30 min, 1 h et 2 h de plateau

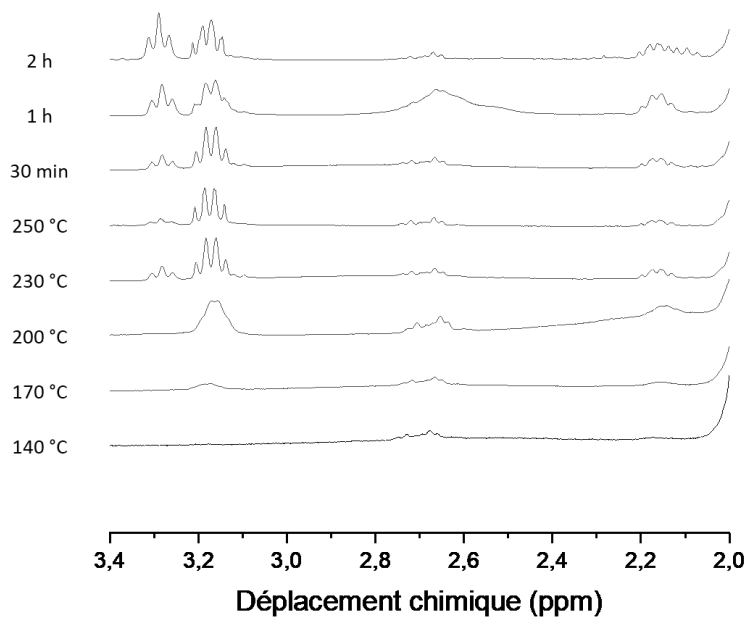


Figure A9 : Agrandissement des spectres RMN ^1H dans la région des protons CH_2 obtenus lors du suivi de la synthèse **A**. Du bas vers le haut sont tracés les spectres correspondant aux aliquots prélevés à 140°C, 170°C, 200°C, 230 °C, 250°C et après 30 min, 1 h et 2 h de plateau

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

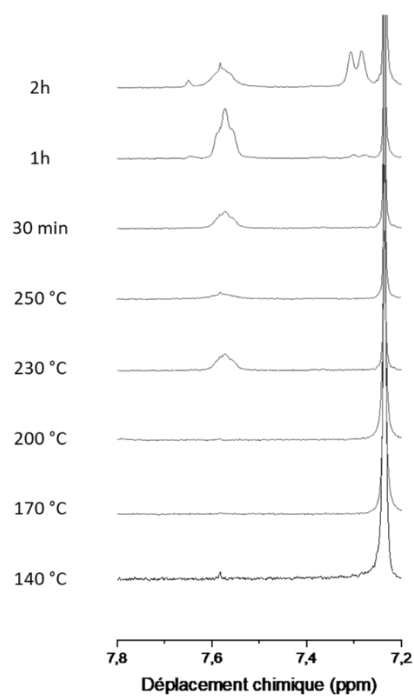


Figure A10 : Agrandissement des spectres RMN ^1H dans la région des protons de l'aldimine secondaire obtenus lors du suivi de la synthèse **A**. Du bas vers le haut sont tracés les spectres correspondant aux aliquots prélevés à 140°C, 170°C, 200°C, 230 °C, 250°C et après 30 min, 1 h et 2 h de plateau

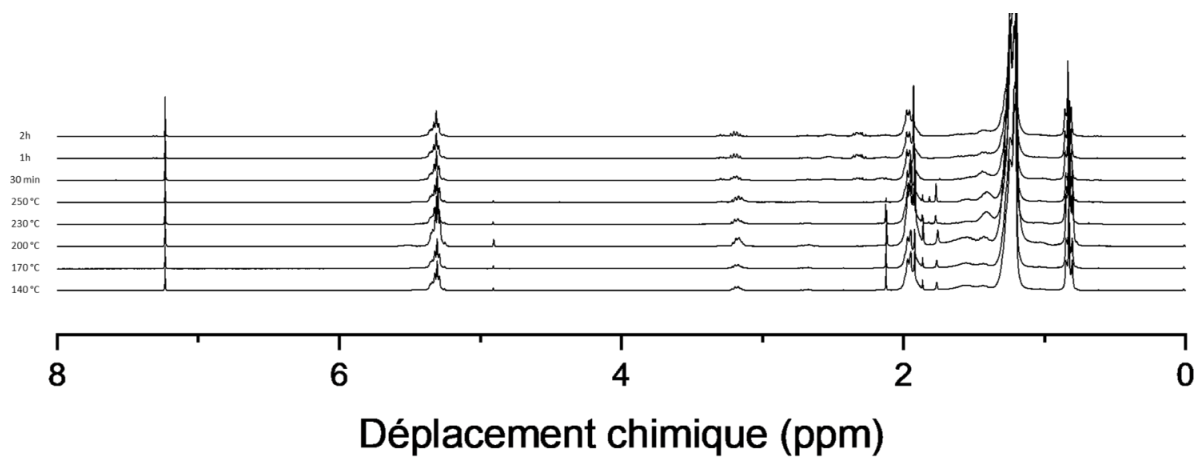


Figure A11 : Spectres RMN ^1H obtenus lors du suivi de la synthèse **B**. Du bas vers le haut sont tracés les spectres correspondant aux aliquots prélevés à 140°C, 170°C, 200°C, 230 °C, 250°C et après 30 min, 1 h et 2 h de plateau

Chapitre III

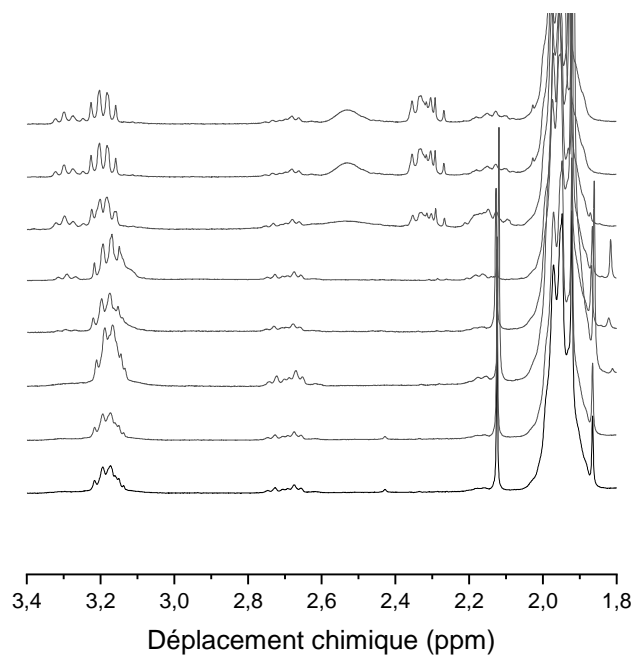


Figure A12 : Agrandissement des spectres RMN ^1H dans la région des protons CH_2 obtenus lors du suivi de la synthèse **B**. Du bas vers le haut sont tracés les spectres correspondant aux aliquots prélevés à 140°C, 170°C, 200°C, 230 °C, 250°C et après 30 min, 1 h et 2 h de plateau

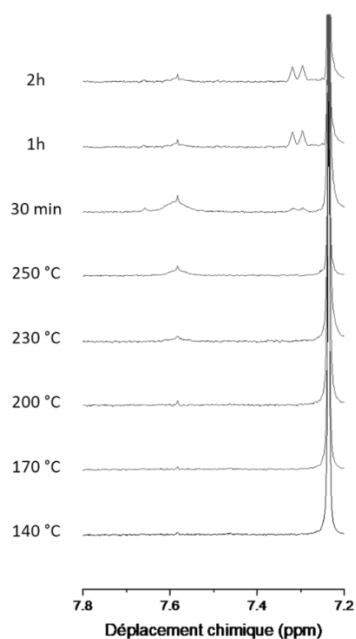


Figure A13: Agrandissement des spectres RMN ^1H dans la région des protons de l'aldimine secondaire obtenus lors du suivi de la synthèse **B**. Du bas vers le haut sont tracés les spectres correspondant aux aliquots prélevés à 140°C, 170°C, 200°C, 230 °C, 250°C et après 30 min, 1 h et 2 h de plateau

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

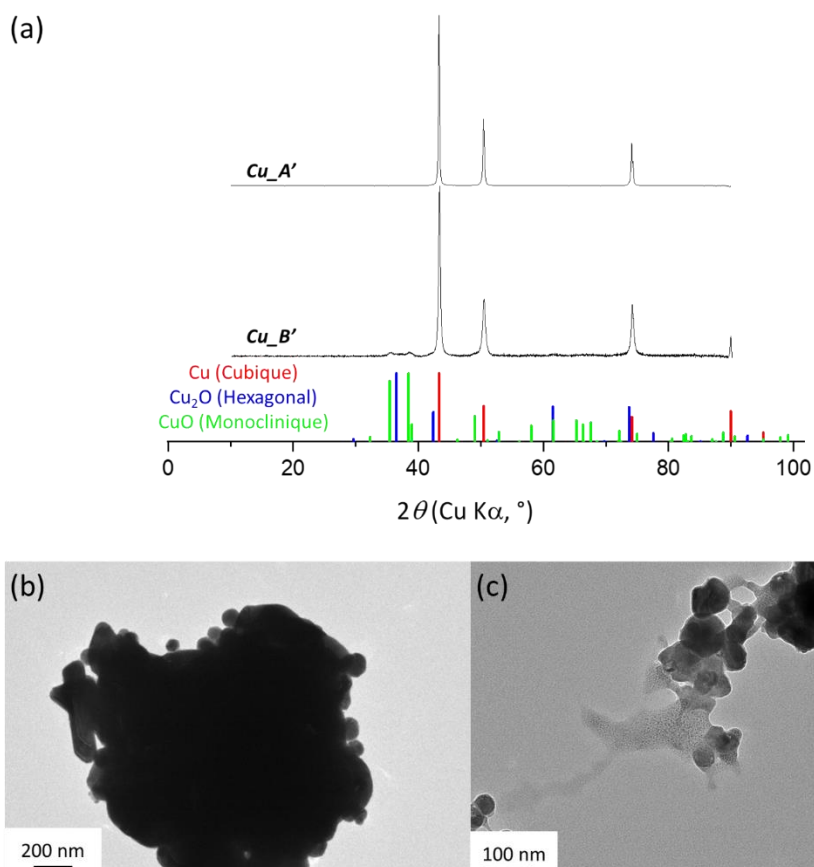


Figure A14 : (a) Diffractogramme RX de ***Cu_A'*** et ***Cu_B'*** obtenus *via* la synthèse ***A'*** et ***B'***. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD number : 9008468), pour l'oxyde de cuivre Cu_2O hexagonal en bleu (COD number : 1010941) et pour l'oxyde de cuivre CuO en vert (COD number : 9015841) (b) et (c) Clichés TEM des nanoparticules de cuivre ***Cu_A'*** et ***Cu_B'***

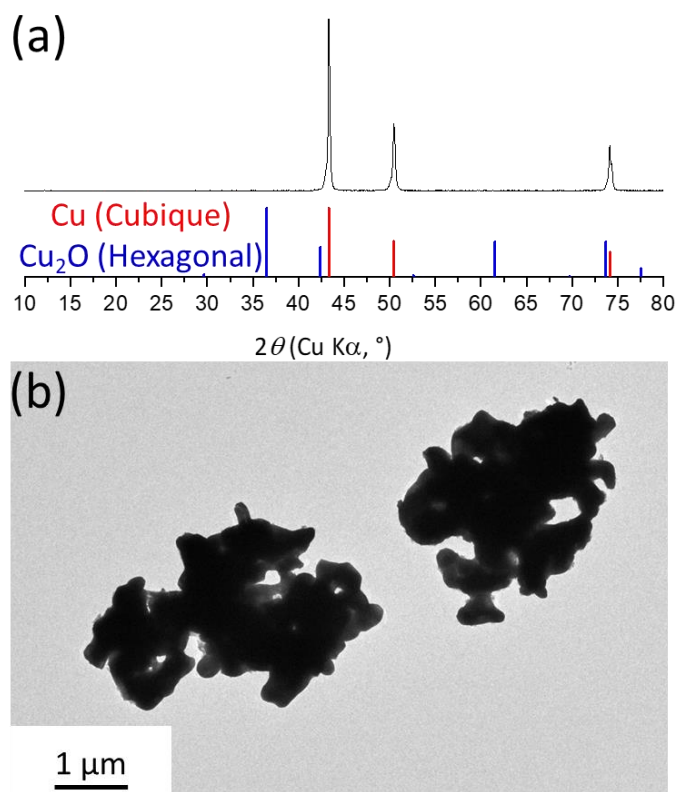


Figure A15 : (a) Diffractogramme RX de **Cu_A** obtenu *via* la synthèse **A** modifiée pour extraire l'eau du milieu réactionnel. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD number : 9008468) et pour le l'oxyde de cuivre Cu₂O hexagonal en bleu (COD number : 1010941) (b) et (c) Clichés TEM des nanoparticules de cuivre **Cu_A** et **Cu_B**

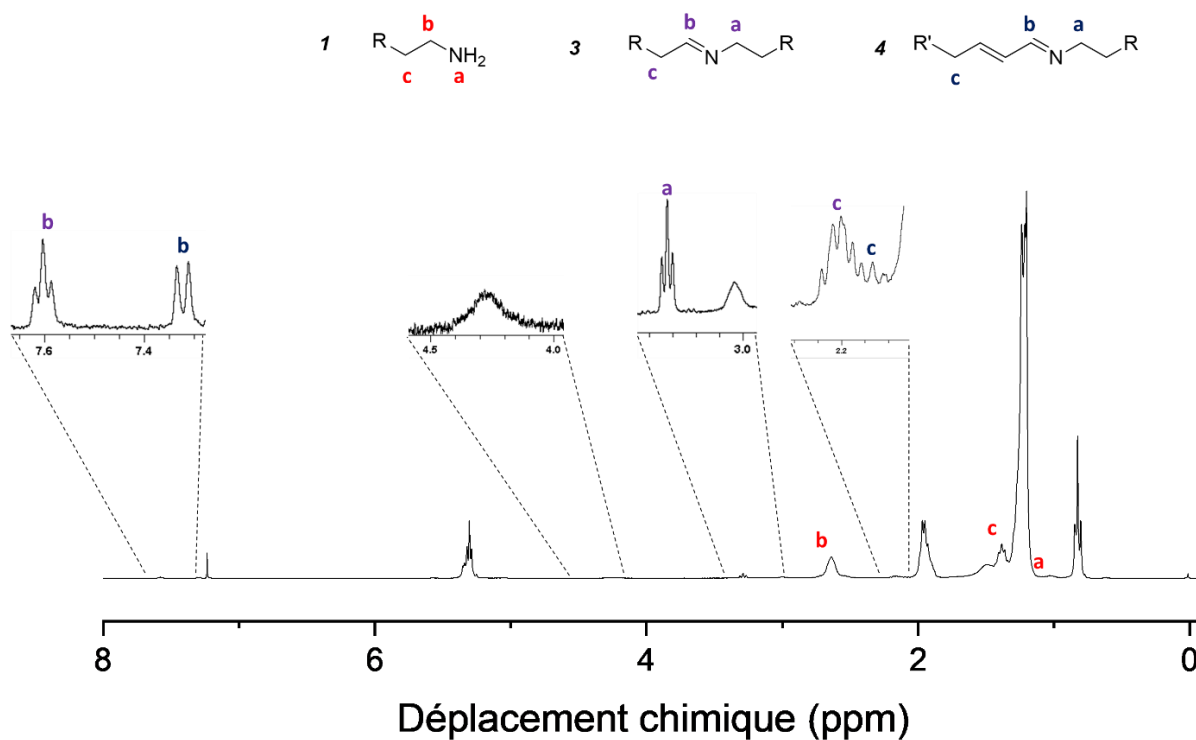


Figure A16 : Spectre RMN ¹H du brut de la transformation de l'oléylamine catalysée par **A** centrifugé à 6500 RPM

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

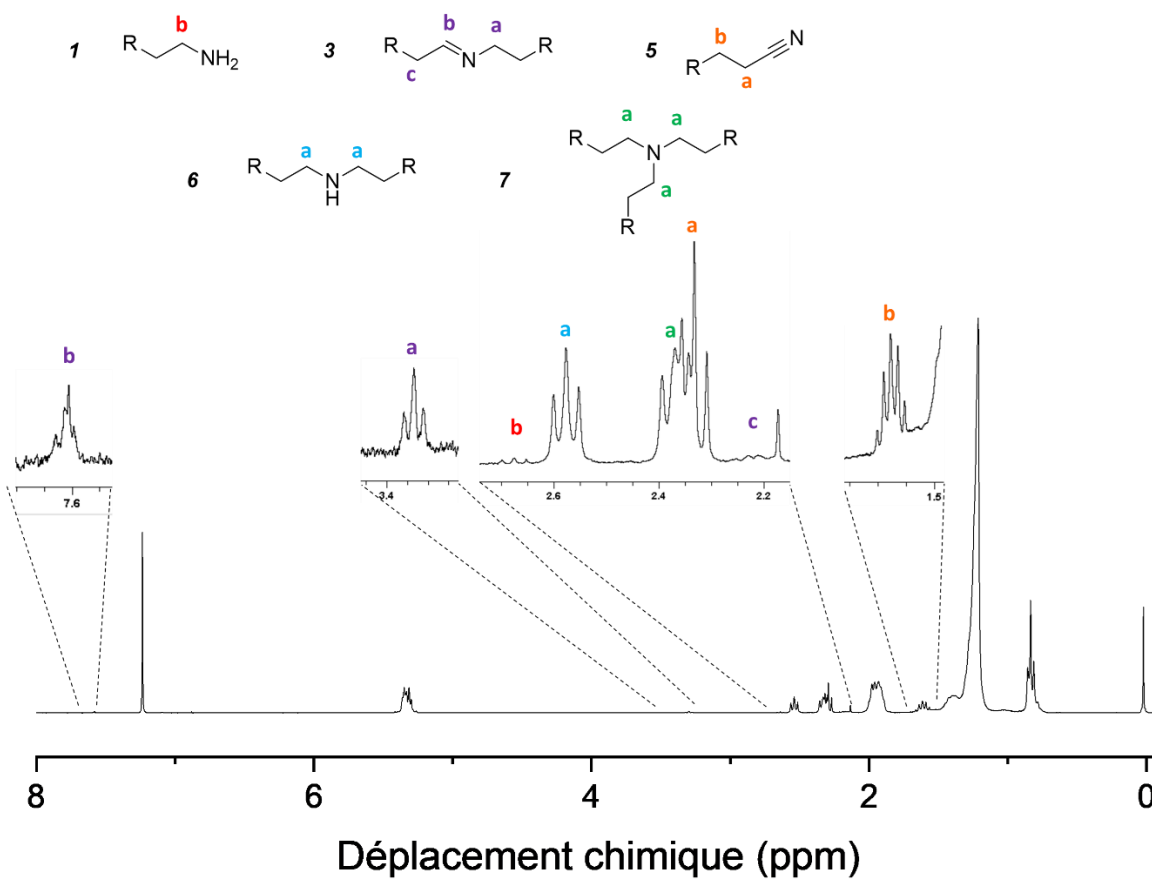


Figure A17 : Spectre RMN ^1H du brut de la transformation de l'oléylamine catalysée par **B** centrifugé à 6500 RPM

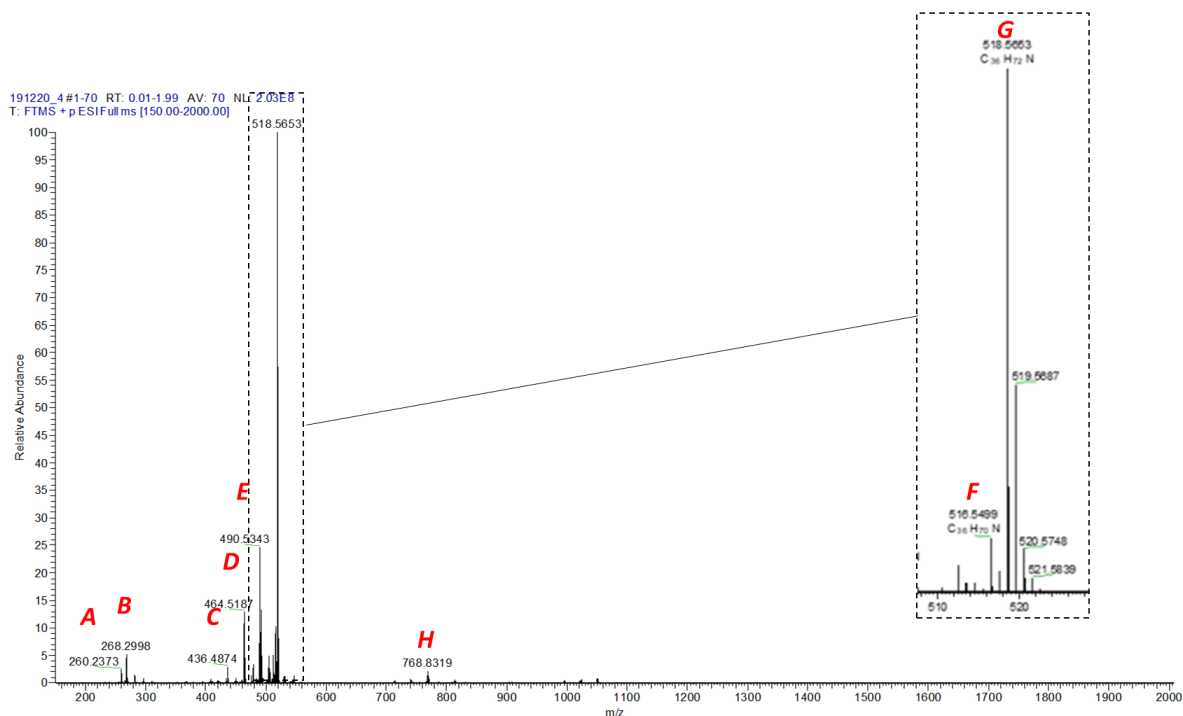


Figure A18 : Spectrogramme de masse du brut de la transformation de l'oléylamine catalysée par **B** centrifugé à 6500 RPM

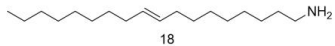
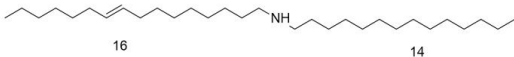
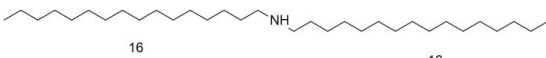
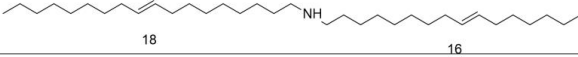
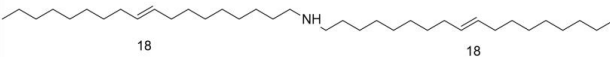
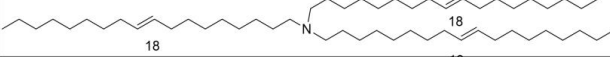
Entrée	Masse mesurée	Formule chimique mesurée	Masse théorique correspondante	Structure ionisée proposée
A	260,2373	C ₁₈ H ₂₉ N + H ⁺	260,2378	Dérivé déhydrogéné de l'oléylamine
B	268,2998	C ₁₈ H ₃₇ N + H ⁺	268,3004	
C	436,4874	C ₃₀ H ₆₁ N + H ⁺	436,4882	
D	464,5187	C ₃₂ H ₆₅ N + H ⁺	463,5117	
E	490,5343	C ₃₄ H ₆₇ N + H ⁺	490,5351	
F	518,5653	C ₃₆ H ₇₁ N + H ⁺	518,5659	
G	768,8319	C ₅₄ H ₁₀₅ N + H ⁺	768,8325	

Table A3 : Structures ionisées interprétées à partir du spectrogramme MS A18

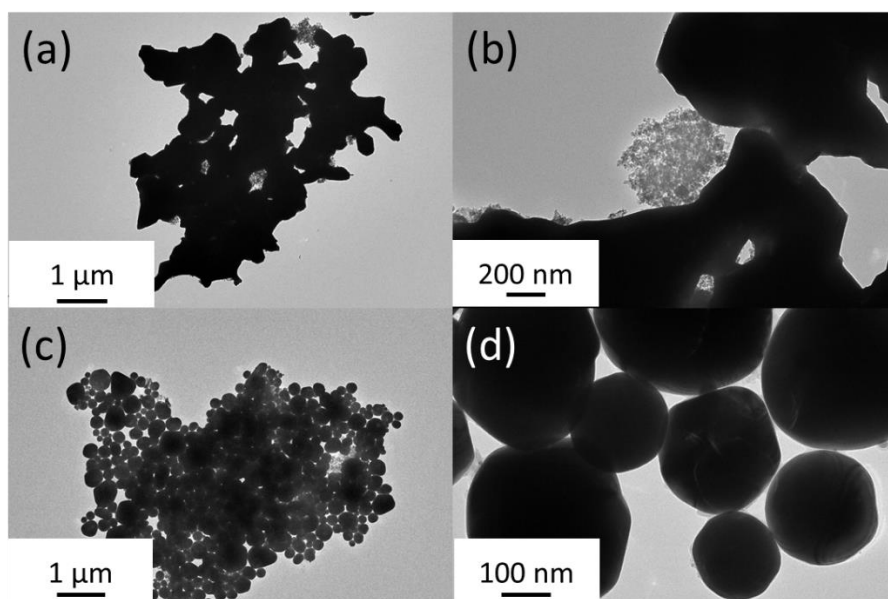


Figure A19 : Clichés MET de (a),(b) **Cu_A** et (c),(d) de **Cu_B** après la transformation catalytique de l'oléylamine

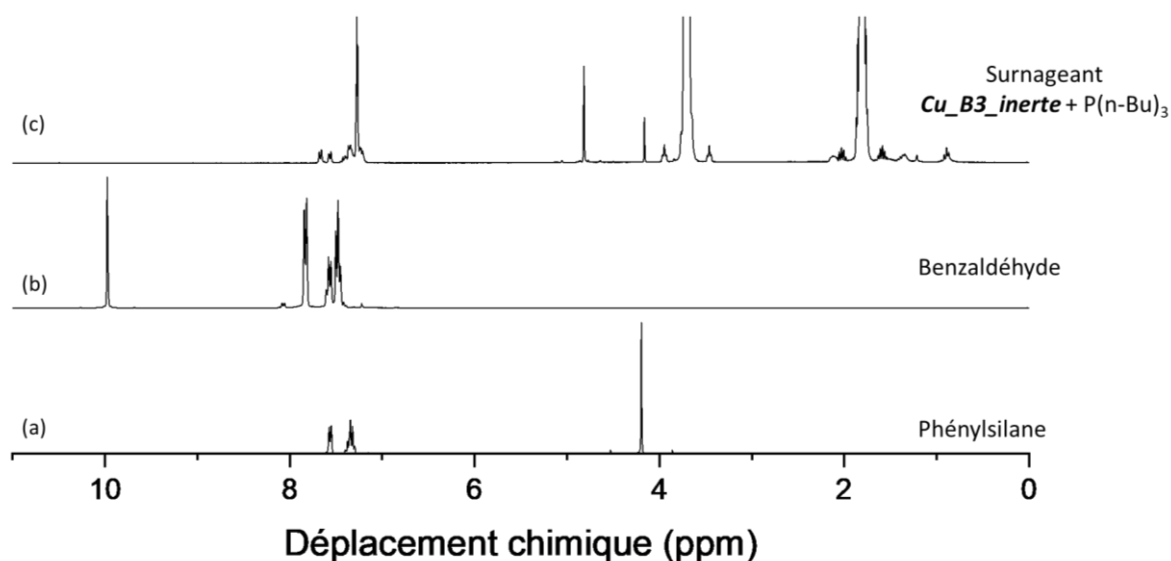


Figure A20 : Spectre RMN ^1H de (a) phénylsilane et (b) benzaldéhyde commercial et (c) d'un aliquot du brut de la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par le surnageant de la même réaction catalysée par 0,6 mol% de Cu NPs et de $\text{P}(\text{n-Bu})_3$

5 Partie expérimentale

Synthèse de nanoparticules de cuivre avec $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ comme précurseur (appelée A)

Dans un tricol de 100 mL, de l'oléylamine (25,5 g, 95,3 mmol, 9,3 éq.) est ajoutée. L'oléylamine est dégazée par trois cycles de vide de 5 min et de remplissage par N_2 . Sous flux de N_2 , $[\text{Cu}(\text{OAc})_2]$ (1,85 g, 10,2 mmol, 1 éq.) est ajouté pour donner une solution bleu royal. Le milieu est chauffé à 250 °C

pendant 2 h. La couleur change du bleu vert au brun lorsque la température atteint 180 °C, puis noir autour de 200 °C. 510 mg de poudre ont été obtenus après lavage (rendement = 85 %).

Synthèse de nanoparticules de cuivre avec Cu(acac)₂ comme précurseur (appelée B)

Dans un tricol 100 mL, de l'oléylamine (25,5 g, 95,3 mmol, 9,3 éq.) est ajoutée. L'oléylamine est dégazée par trois cycles de vide de 5 min et de remplissage par N₂. Sous flux de N₂, [Cu(acac)₂] (2,55 g, 9,55 mmol, 1 éq.) est ajouté pour donner un gel bleu turquoise. Le milieu est chauffé à 250 °C pendant 2 h. La couleur change du bleu turquoise au vert profond, puis au brun et au noir lors de la rampe de chauffe. 510 mg de poudre ont été obtenus (rendement = 85 %) après lavage.

Suivi par RMN ¹H des synthèses A et B

Les synthèses **A** et **B** ont été réalisées comme décrit ci-dessus. Des aliquots de 0,3 mL sont dans le ballon de réaction à l'aide d'une pipette Pasteur en verre sous un flux de N₂. Une première série d'aliquots a été prélevée pendant la rampe de chauffage lorsque les températures atteignent 140 °C, 170 °C, 200 °C, 230 °C et 250 °C. Une seconde série a été prélevée après 30 min, 1 h et 2 h de réaction une fois le plateau de température atteint. Pour le suivi de la synthèse **A**, les aliquots ont été filtrés sur de la célite déposée sur du coton dans une pipette Pasteur. Pour le suivi de la synthèse **B**, la première série d'aliquots a été filtrée comme décrit ci-dessus tandis que la seconde série a été centrifugée (9000 RPM, 10 min, 20 °C).

Procédure de lavage des nanoparticules de cuivre sous air

Après refroidissement du milieu réactionnel à T. A., le *n*-hexane (20 mL) est ajouté à la solution brute. Le brut a été séparé en deux tubes de centrifugation. De l'éthanol absolu (20 mL) est ajouté dans chaque tube et les tubes sont vortexés. Les nanoparticules sont ensuite isolées par centrifugation (9000 RPM, 10 min, 20 °C). Le surnageant est évacué et les particules sont redispersées dans le *n*-hexane (20 mL) par sonication. De l'éthanol absolu (20 mL) a été ajouté dans chaque tube et les tubes ont été vortexés. Cette opération a été répétée une fois. Les tubes ont été centrifugés (6500 RPM, 10 min, 20 °C). Les nanoparticules ont ensuite été laissées à sécher à l'air. Pour l'analyse du liquide, un aliquot prélevé dans le brut de réaction est centrifugé à (9000 RPM, 10 min, 20 °C). Le surnageant est analysé par RMN ¹H, FTIR et MS.

Procédure de lavage des nanoparticules de cuivre sous atmosphère inerte

Après refroidissement à T.A. sous N₂, le ballon à trois cols est scellé avec des bouchons adéquats et placé dans une boîte à gants. Le brut est réparti dans quatre tubes et centrifugé (6500 RPM, 10 min, 20 °C) dans la boîte à gants. Le surnageant est éliminé et les particules sont redispersées dans le

Etude du mécanisme de synthèse de nanoparticules de cuivre lavées sous atmosphère inerte et de leur stabilité vis-à-vis de phosphines

n-hexane (9 mL) par simple agitation. Les tubes sont centrifugés (6500 RPM, 10 min, 20 °C). Cette opération a été répétée une fois. Les nanoparticules sont laissées à sécher dans l'atmosphère de la boîte à gants. Pour les analyses RMN ¹H, IR et MS du liquide, des aliquots sont prélevés dans le surnageant de la première centrifugation (6500 RPM, 10 min, 20 °C).

Transformation de l'oléylamine catalysée par les nanoparticules de cuivre A ou B

Des nanoparticules de cuivre (49,5 mg, 0,75 mmol, 1 éq.) et de l'oléylamine (5 mL, 15 mmol, 20 éq.) sont ajoutés dans un ballon de 25 mL en boîte à gants. Le ballon est sorti de la boîte à gants, soniqué pour disperser les nanoparticules et connecté à une rampe de Schlenk. La température est portée à 250 °C pendant 2 h. Pour l'analyse du liquide, le brut de réaction a été centrifugé (6 500 RPM, 10 min, 20 °C). Le surnageant a été analysé par RMN ¹H, FTIR et ESI-MS. Pour l'analyse MET, les nanoparticules sont ensuite lavées en utilisant la procédure de lavage sous atmosphère inerte décrite ci-dessus adaptée à la quantité de nanoparticules.

Test d'activité catalytique du couple nanoparticule et P(*n*-Bu)₃ pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de ligands dans le THF (300 µL, 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le phénylsilane (40 µL, 0,4 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 µL, 1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre obtenue. Après 2 h d'agitation à température ambiante, un aliquot du brut est analysé par RMN ¹H dans le CDCl₃.

Etude de l'évolution de la morphologie des nanoparticules de cuivre lors du contact avec P(*n*-Bu)₃

Dans un vial de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL) et P(*n*-Bu)₃ est ajoutée (300 µL, 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%). Le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min, puis agité pendant 18 h à T.A. La grille MET est directement préparée à partir du brut de réaction.

Protocole expérimental pour tester l'activité catalytique pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde des espèces issues de la lixiviation de nanoparticules de cuivre par P(*n*-Bu)₃

Dans un vial de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de P(*n*-Bu)₃ dans le THF (300 µL, 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le phénylsilane (250 µL, 2,03 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (500 µL, 4,92 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre

obtenue. Après 2 h d'agitation à température ambiante, un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 . Le reste du brut est centrifugé (6500 RPM, 20min, T.A.) et le surnageant est gardé. Au surnageant sont ajoutés le phénylsilane (250 μL , 2,03 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (500 μL , 4,92 mmol, 1 éq.) et le milieu réactionnel est agité 2 h à T.A. Un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3

6 Références

- (1) Gonçalves, R. V.; Wojcieszak, R.; Wender, H.; Sato B. Dias, C.; Vono, L. L. R.; Eberhardt, D.; Teixeira, S. R.; Rossi, L. M. Easy Access to Metallic Copper Nanoparticles with High Activity and Stability for CO Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (15), 7987–7994. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00129>.
- (2) Lancelot, C.; Ordonsky, V. V.; Stéphan, O.; Sadeqzadeh, M.; Karaca, H.; Lacroix, M.; Curulla-Ferré, D.; Luck, F.; Fongarland, P.; Griboval-Constant, A.; Khodakov, A. Y. Direct Evidence of Surface Oxidation of Cobalt Nanoparticles in Alumina-Supported Catalysts for Fischer-Tropsch Synthesis. *ACS Catal.* **2014**, *4* (12), 4510–4515. <https://doi.org/10.1021/cs500981p>.
- (3) Yan, J.-M.; Zhang, X.-B.; Han, S.; Shioyama, H.; Xu, Q. Iron-Nanoparticle-Catalyzed Hydrolytic Dehydrogenation of Ammonia Borane for Chemical Hydrogen Storage. *Angew. Chemie* **2008**, *120* (12), 2319–2321. <https://doi.org/10.1002/ange.200704943>.
- (4) Keil, P.; Lützenkirchen-Hecht, D.; Frahm, R. Investigation of Room Temperature Oxidation of Cu in Air by Yoneda-XAFS. *AIP Conf. Proc.* **2007**, *882* (February 2007), 490–492. <https://doi.org/10.1063/1.2644569>.
- (5) Choudhary, S.; Sarma, J. V. N.; Pande, S.; Ababou-Girard, S.; Turban, P.; Lepine, B.; Gangopadhyay, S. Oxidation Mechanism of Thin Cu Films: A Gateway towards the Formation of Single Oxide Phase. *AIP Adv.* **2018**, *8* (055114), 1–16. <https://doi.org/10.1063/1.5028407>.
- (6) Carenco, S.; Labouille, S.; Bouchonnet, S.; Boissière, C.; Le Goff, X. F.; Sanchez, C.; Mézailles, N. Revisiting the Molecular Roots of a Ubiquitously Successful Synthesis: Nickel(0) Nanoparticles by Reduction of [Ni(Acetylacetonate)₂]. *Chem. - A Eur. J.* **2012**, *18* (44), 14165–14173. <https://doi.org/10.1002/chem.201201071>.
- (7) Staniuk, M.; Zindel, D.; Van Beek, W.; Hirsch, O.; Kränzlin, N.; Niederberger, M.; Koziej, D. Matching the Organic and Inorganic Counterparts during Nucleation and Growth of Copper-Based Nanoparticles - in Situ Spectroscopic Studies. *CrystEngComm* **2015**, *17* (36), 6962–6971. <https://doi.org/10.1039/c5ce00454c>.
- (8) Nene, A. G.; Takahashi, M.; Somani, P. R. Fe₃O₄ and Fe Nanoparticles by Chemical Reduction of Fe(Acac)₃ by Ascorbic Acid: Role of Water Keywords Fe₃O₄ Nanoparticles, Fe-Nanoparticles, Iron Oxide, Chemical Reduction Method. *World J. Nano Sci. Eng.* **2016**, *6* (March), 20–28.

- (9) Magyar, Á.; Hell, Z. Heterogeneous Copper-Catalyzed Coupling of Amines: A Possible Way for the Preparation of Imines. *Monatshefte für Chemie* **2016**, *147* (9), 1583–1589. <https://doi.org/10.1007/s00706-016-1784-9>.
- (10) Kim, I.; Itagaki, S.; Jin, X.; Yamaguchi, K.; Mizuno, N. Heterogeneously Catalyzed Self-Condensation of Primary Amines to Secondary Amines by Supported Copper Catalysts. *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3* (9), 2397–2403. <https://doi.org/10.1039/c3cy00405h>.
- (11) Damodara, D.; Arundhathi, R.; Likhar, P. R. Copper Nanoparticles from Copper Aluminum Hydrotalcite: An Efficient Catalyst for Acceptor- and Oxidant-Free Dehydrogenation of Amines and Alcohols. *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356* (1), 189–198. <https://doi.org/10.1002/adsc.201300453>.
- (12) Pischetola, C.; Francis, S. M.; Grillo, F.; Baddeley, C. J.; Cárdenas-Lizana, F. Phenylacetylene Hydrogenation Coupled with Benzyl Alcohol Dehydrogenation over Cu/CeO₂: A Consideration of Cu Oxidation State. *J. Catal.* **2021**, *394*, 316–331. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.002>.

Chapitre IV :

Sulfuration de nanoparticules
de cuivre et tests de stabilité
des nanoparticules obtenues
en contact avec des
phosphines

Table des matières

1	Synthèse des nanoparticules de sulfure de cuivre.....	148
2	Etude de la répétabilité des synthèses.....	152
2.1	Répétabilité de la synthèse utilisant 0,5 équivalent de S	152
2.2	Répétabilité des synthèses utilisant 1 équivalent, 2 équivalents et 10 équivalents de S	154
3	Etude de la morphologie des nanoparticules de sulfure de cuivre obtenues.....	155
4	Modification des paramètres de sulfuration pour l'obtention de la phase Cu ₂ S pure	161
5	Bilan de la synthèse de nanoparticules	162
6	Caractérisation de la surface des nanoparticules	164
7	Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de phosphines	165
7.1	Tests d'activité des nanoparticules Cu _{1,8} S pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde avec et sans P(<i>n</i> -Bu) ₃	165
7.2	Evolution de la morphologie des nanoparticules en contact avec P(<i>n</i> -Bu) ₃ . Tests d'activité et d'identification des espèces lixiviées.	166
7.3	Comparaison de l'influence de l'ajout de P(<i>n</i> -Bu) ₃ sur Cu _{1,8} S avec la littérature	167
8	Synthèse de nanoparticules de cuivre avec une couche de sulfure de cuivre.....	171
9	Conclusion et perspectives.....	173
10	Annexe.....	174
11	Partie expérimentale.....	178
12	Références.....	181

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

Dans ce chapitre, notre but est de synthétiser des nanoparticules de sulfure de cuivre. Le degré d'oxydation réel du cuivre dans les sulfures de cuivre est plus faible que dans les oxydes de cuivre. Qualitativement, l'acidité de Lewis du cuivre est donc plus faible dans les sulfures de cuivre, ce qui devrait leur conférer une meilleure stabilité vis-à-vis des phosphines tertiaires. Une fois les nanoparticules de sulfure de cuivre synthétisées, nous testerons leur stabilité vis-à-vis de phosphines tertiaires dans le but de réaliser une interaction de type FLP semi-hétérogène.

Pour pouvoir être utilisée dans une telle interaction, les nanoparticules de sulfure de cuivre que nous allons utiliser devront posséder un certain nombre de caractéristiques. Nous éviterons la voie hydrothermale pour limiter la présence d'eau ou d'hydroxyl de surface, susceptibles de réagir avec les bases de Lewis ajoutées pour l'interaction FLP. Nous souhaiterions obtenir une phase de sulfure de cuivre où le cuivre est à un seul degré d'oxydation. Ainsi, si le système est actif via une interaction FLP semi-hétérogène, nous pourrions facilement identifier l'acide de Lewis opérant.

Les phases stables de sulfure de cuivre connues sont : la phase covellite CuS , et de nombreuses phases dont la composition peut être écrite sous la forme Cu_{2-x}S avec $0 \leq x < 1$. La phase covellite possède une structure complexe. Elle a une structure cristalline hexagonale formée d'une alternance de triangle CuS_3 où le cuivre est au degrés d'oxydation $\text{Cu}(+I)$ en géométrie plane, et de tétraèdre de CuS_4 où le cuivre est au degrés d'oxydation $\text{Cu}(+II)$.¹ Pour les phases de type Cu_{2-x}S avec $x \neq 0$, il n'y a pas de consensus sur la position des atomes de cuivre et donc des degrés d'oxydation du cuivre et du soufre. Il existe plusieurs phases de Cu_2S pour lesquels les degrés d'oxydation sont mieux établis : $\text{Cu}(+I)$ et $\text{S}(-II)$. Ces phases contiennent cependant du cuivre au degrés d'oxydation $\text{Cu}(0)$ et $\text{Cu}(+II)$ sous forme de traces.¹ Nous chercherons donc à obtenir une de ces phases pour lesquelles le degré d'oxydation du cuivre est le mieux défini.

Nous souhaiterions réaliser la synthèse de nanoparticules de sulfure de cuivre par sulfuration de nanoparticules de cuivre métallique préformées. Nous envisageons aussi d'obtenir de cette façon des nanoparticules formées d'un cœur de cuivre et d'une coquille de sulfure de cuivre. Dans de telles nanoparticules, l'acidité des atomes de cuivre de surface serait différente des nanoparticules uniquement composées d'une phase de sulfure de cuivre. Celle-ci pourrait être modifiée en modifiant l'épaisseur de la couche de sulfure. Nous justifierons ces résultats dans la partie 6 consacrée à l'obtention d'un tel système. Enfin, nous n'utiliserons pas des agents sulfurants trop dangereux comme H_2S pour réaliser la sulfuration des nanoparticules.

Chapitre IV

Pour la synthèse des nanoparticules de cuivre de départ, nous utiliserons le protocole de synthèse de nanoparticules de cuivre à partir d'acétylacétonate (acac) de cuivre (+II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et d'oléylamine (OAm) décrit aux chapitres 2 et 3. Différentes procédures de sulfuration de nanoparticules de cuivre métallique ont été proposées dans la littérature. La Table 1 résume leurs principales caractéristiques.

Entrée	Solvant	Agent sulfurant	Phase(s) obtenue(s)	Temps de réaction	Température (°C)	Forme des objets	Taille des objets (nm)	Réf.
1	Eau	Na ₂ S	CuS Covelite	3 h	T.A.	Sphère	10-25	2
2	Ether benzylique	S ₈	CuS Covelite	20 min	200	Plaquette	Largeur : 52 ± 14 Epaisseur : 11 ± 3	3
3	Ether benzylique	S ₈	CuS Covelite	20 min	200	Plaquette	Largeur : 12 ± 2,0 Epaisseur : 5,1 ± 1,0	3
4	Chloroforme	S ₈	CuS Covelite, Cu ₃ (SO ₄)(OH) ₄ , CuSO ₄ .5H ₂ O	30 min	T.A.	Plaquette	Largeur : 1000-2000 Epaisseur : 200	4
5	Ethylène glycol	Thiourée	CuS Covelite	12 h	80	Tube	Diamètre intérieur : 20-50 Diamètre extérieur : 30-90 Longueur : 60000	5
6	Eau	Na ₂ S ₂ O ₄	CuS Covelite	24 h	140	Cône	Longueur : 5000-10000 Largeur : 200-300	6
7	Eau	Na ₂ S ₂ O ₄	CuS Covelite	24 h	140	Ceinture	Epaisseur : 40-50 Longueur : 5000-10000	6

Table 1 : Principales caractéristiques des protocoles de sulfuration pour l'obtention de nanoparticules de cuivre.

Dans toutes les synthèses, la phase obtenue majoritairement est la covellite CuS. Nous développerons donc une autre voie de synthèse. Il est intéressant de constater la variété de nature et de degré d'oxydation du soufre des agents sulfurants utilisés : Na₂S(-II), S₈(0), CN₂H₄S(0), Na₂S(+III)₂O₄.

Il nous a semblé naturel de nous tourner vers un précurseur de soufre à l'état d'oxydation 0. De cette façon la formation du sulfure de cuivre Cu₂S résulte d'un transfert d'électron depuis le cuivre vers le soufre selon l'équation présentée en Figure 1. Sachant que CN₂H₄S(0) est un potentiel ligand indésirable des nanoparticules, nous avons opté pour S₈. Ce précurseur dissout dans des amines aliphatiques a été utilisé pour la sulfuration de nombreux métaux de transition.⁷ Nous avons vu que des amines étaient présentes dans le brut réactionnel de la synthèse des nanoparticules de cuivre dans le Chapitre 3. De plus, ce précurseur nous permet d'envisager une synthèse relativement économe en atome.

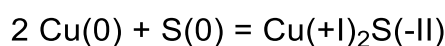


Figure 1 : Equation théorique de formation d'un sulfure de cuivre à partir de cuivre et de soufre élémentaire

1 Synthèse des nanoparticules de sulfure de cuivre

La sulfuration des nanoparticules de cuivre a été réalisée avec des quantités variables de soufre S₈. Celles-ci correspondent respectivement à 0,5, 1, 2 et 10 équivalents d'atome de soufre par rapport à la quantité d'atomes de cuivre introduits dans la synthèse de nanoparticules de cuivre. Nous utiliserons ce nombre d'équivalents de S et non de molécules de S₈ pour désigner les différentes synthèses dans la suite. La synthèse de nanoparticules de cuivre est réalisée comme aux Chapitres 2 et 3. Pour rappel, 1 éq. du précurseur de cuivre, Cu(acac)₂ est chauffé dans 10 éq. d'oléylamine pendant 2 h sous atmosphère inerte. Le milieu est ensuite laissé à refroidir jusqu'à ce qu'il retourne à température ambiante. Le soufre élémentaire est ajouté en gardant le milieu réactionnel sous atmosphère inerte. Le milieu réactionnel est de nouveau chauffé à 250 °C pendant 2 h puis laissé refroidir à température ambiante (voir les détails de la procédure dans la partie expérimentale). La procédure de synthèse est présentée schématiquement en Figure 2. L'analyse par microscopie électronique en transmission (MET) nous montre que nous obtenons des objets dont la taille est de l'ordre de 100 nm. La morphologie des objets obtenus sera discutée en détail dans la partie 3 de ce chapitre.

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

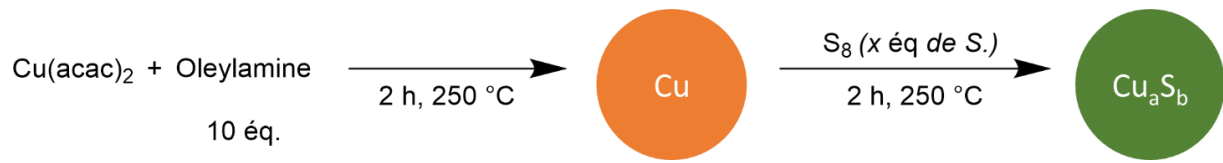


Figure 2 : Procédure de synthèse des nanoparticules de sulfure de cuivre

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) des poudres obtenues a été réalisée. Les diffractogrammes sont présentés en Figure 3. Ces diffractogrammes ont été calibrés en utilisant une référence de cuivre commerciale. Les diffractogrammes des échantillons correspondants mélangés à la référence sont présentés en Figure A1, en annexe de ce chapitre.

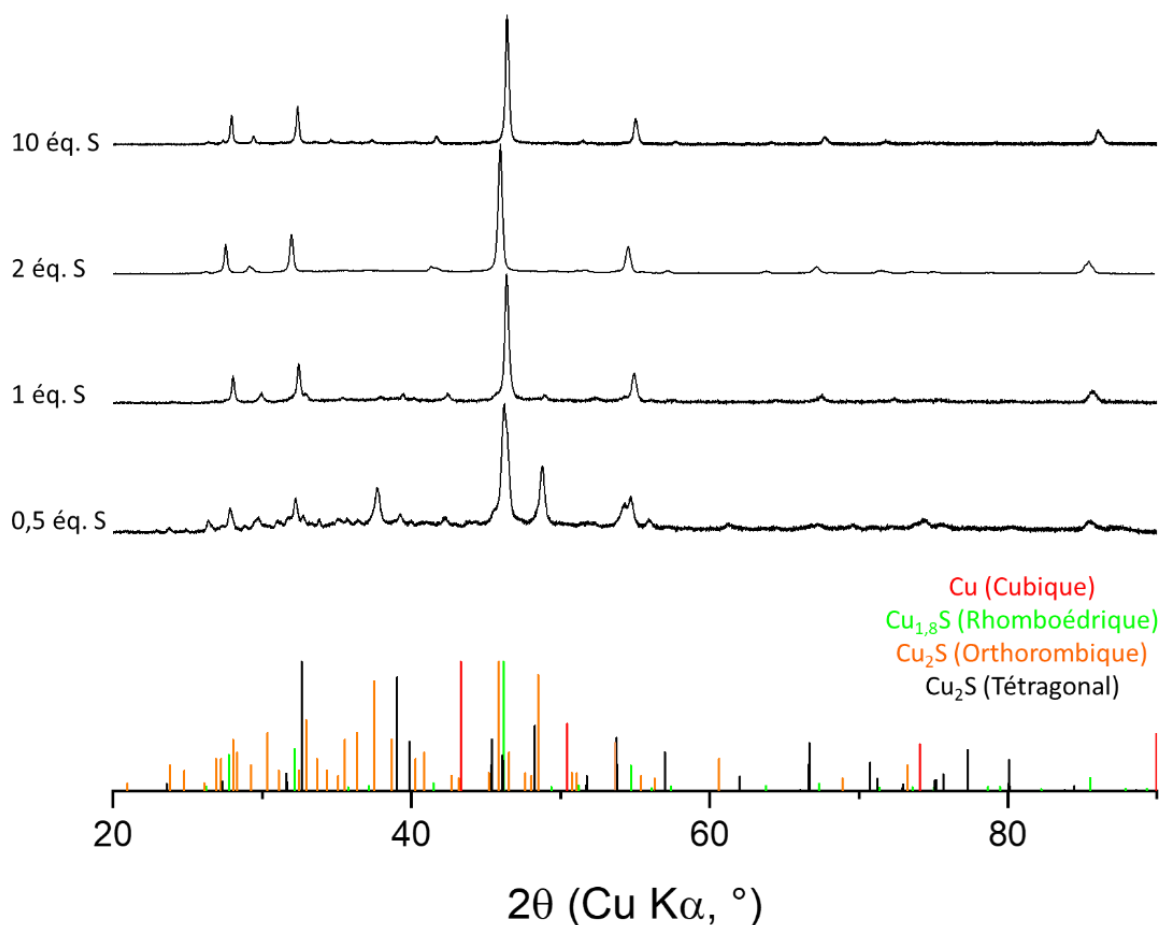


Figure 3: (a) Diffractogramme RX des nanoparticules de cuivre sulfurées avec des quantités de soufre croissantes : 0,5 éq., 1 éq., 2 éq. et 10 éq. à 250 °C pendant 2 h. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748), en orange pour la chalcocite orthorhombique Cu_2S (PDF 00-023-091) et en noir pour la chalcocite tétragonale Cu_2S (COD 2310609)

Dans tous les cas, aucun pic correspondant à du cuivre métallique n'est détecté. La sulfuration des nanoparticules est donc complète.

Pour 2 et 10 éq. de soufre ajoutés, seule la phase de digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ est obtenue. Cette phase est majoritaire pour 1 éq. mais dans ce cas une quantité très minoritaire de chalcocite tétragonale Cu_2S est identifiée grâce aux pics à 32,6 ° et à 39,1 ° ainsi qu'au léger épaulement sur la gauche du pic le plus intense à 46,1 °.

Pour l'échantillon à 0,5 éq., la phase majoritaire est la chalcocite orthorhombique Cu_2S . Cependant, le pic à 46,1 ° est plus intense, en terme relatif, que le pic à 48,6° dans le diffractogramme, comparé à la référence de chalcocite tétragonale Cu_2S . Ceci est en accord avec la présence de la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ en quantité minoritaire qui ne contribue qu'au pic à 46,1 °. Ce résultat est confirmé par la présence de deux pics d'intensité faible apparaissant à 27,7 ° et 32,1 ° et à 54,6 ° (sur

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

le flanc droit du pic à 54,2 °). Comme pour la synthèse utilisant 1 équ. de S la présence de la chalcocite tétragonale Cu₂S en quantité très minoritaire est attestée par les pics à 32,6 ° et à 39,1 ° ainsi que le léger épaulement sur la droite du pic le plus intense du diffractogramme à 46.1 °.

Nous constatons que plus la quantité de S₈ ajoutée dans la réaction est importante, plus les phases de sulfure de cuivre détectées sont riches en soufre. En effet, pour 0,5 équ. de S ajouté, nous obtenons trois phases, deux phases plus pauvres en soufre Cu₂S et une phase plus riche en soufre Cu_{1,8}S, tandis que pour 1, 2 et 10 équ. on obtient uniquement la phase la plus riche en soufre Cu_{1,8}S. Ainsi, pour des quantités de soufre supérieur à 1 équ, l'ajout supplémentaire de S₈ ne permet pas d'insérer une quantité plus grande de soufre dans les nanoparticules.

Les tailles de Scherrer pour les différentes phases obtenues ont été calculées. Pour 1, 2 et 10 équ., la taille de Scherrer des cristaux de digénite Cu_{1,8}S est de 35 nm. Pour 0,5 équ., elle est de 30 nm pour la chalcocite orthorhombique Cu₂S. Il n'est pas possible de mesurer la taille de Scherrer pour la digénite Cu_{1,8}S car aucun des pics correspondant à cette phase n'est isolé. Qualitativement, la largeur des pics de digénite à intensité constante est du même ordre de grandeur que pour 1,2 et 10 équ. La taille de Scherrer doit donc être aussi du même ordre de grandeur.

Pour confirmer que l'analyse DRX reflète la composition de l'échantillon, des mesures d'analyses élémentaires ont été réalisées en utilisant la technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie via un microscope électronique à balayage (MEB-EDX). Les rapports molaires attendus, en prenant en compte les phases détectées par DRX et les résultats des mesures sont donnés en Table 2.

Nombre d'équivalents de S ajoutés	0,5	1	2	10
Phase (s) détectée (s) par DRX	Cu ₂ S + Cu _{1,8} S	Cu _{1,8} S	Cu _{1,8} S	Cu _{1,8} S
Rapport molaire Cu/S attendu (selon la DRX)	> 1,8	1,8	1,8	1,8
Rapport molaire Cu/S (MEB-EDX)	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1

Table 2 : Phase(s) détectée(s) par DRX, rapport molaire Cu/S attendu selon la DRX et rapport molaire Cu/S mesuré par MEB-EDX en fonction de la quantité de soufre ajoutée pour la sulfuration de nanoparticules de cuivre.

Dans tous les cas, les rapports molaires obtenus sont en accord avec les rapports molaires attendus d'après la DRX. Cela indique qu'il n'existe pas de phase supplémentaire amorphe ou aillant une très petite taille de cristallites (ou alors dans des proportions faibles), contenant du soufre ou du cuivre

dans des proportions différentes. On ne peut cependant pas exclure la présence d'une phase amorphe de composition élémentaire proche des phases détectées par DRX. Néanmoins, ces résultats consolident les informations structurelles données par la DRX. La technique d'analyse élémentaire que nous utilisons ne possède pas la résolution nécessaire pour observer des rapports Cu/S différents entre l'échantillon sulfuré avec 0,5 éq. de S et les trois autres (1,2 et 10 éq.)

2 Etude de la répétabilité des synthèses

Pour nos tests catalytiques, nous souhaitons utiliser des nanoparticules issues d'une synthèse répétable. Les synthèses ont donc été reproduites plusieurs fois et les nanoparticules ont été caractérisées par DRX et par MET. Sachant que la phase des nanoparticules est le paramètre que nous considérons le plus important pour nos tests catalytiques, commençons par comparer les diffractogrammes RX obtenus.

2.1 Répétabilité de la synthèse utilisant 0,5 équivalent de S

Les diffractogrammes RX obtenus pour la synthèse utilisant 0,5 éq. de S sont présentés en Figure 4.

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

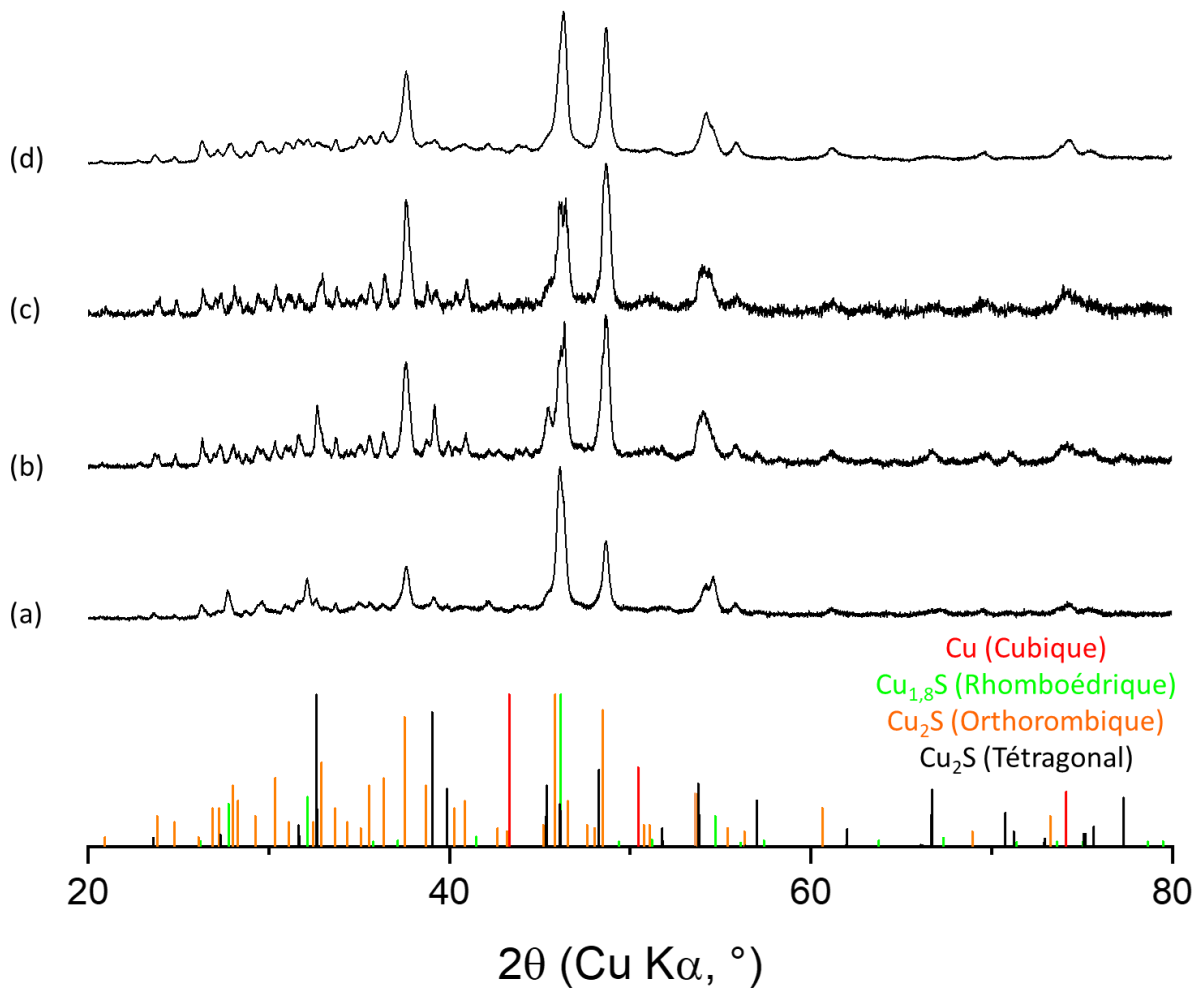


Figure 4: Diffractogramme RX de plusieurs échantillons de nanoparticules de cuivre sulfurées avec 0,5 eq.de S. à 250 °C pendant 2 h. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748), en orange pour la chalcocite orthorhombique Cu_2S (PDF 00-023-091) et en noir pour la chalcocite tétragonale Cu_2S (COD 2310609)

Les 4 synthèses donnent un mélange des trois phases : la chalcocite orthorhombique Cu_2S majoritaire, la chalcocite tétragonale Cu_2S et la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$. Les diffractogrammes peuvent être interprétés pour classer de manière qualitative la prédominance de chacune des phases dans les différents échantillons. Les résultats de cette interprétation sont résumés dans la Table 3.

Le diffractogramme de l'échantillon (a) a déjà été étudié en Partie 1. Il contient en plus de la phase majoritaire, une quantité minoritaire de digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ et très minoritaire de chalcocite tétragonale Cu_2S .

L'échantillon (d) correspond de près à la référence de chalcocite tétragonale Cu_2S . Les phases de chalcocite orthorhombique Cu_2S et de digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ sont tout de même présentes en quantités très minoritaires. Le léger épaulement sur la gauche du pic le plus intense à $46,1^\circ$

confirme la présence de chalcocite orthorhombique tandis que le léger épaulement sur la droite du pic à $54,2^\circ$ atteste la présence de la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$

Pour les échantillons (b) et (c), les positions des pics les plus intenses confirment que la phase de chalcocite orthorhombique Cu_2S est majoritaire. Cependant le pic $46,1^\circ$ est moins intense que le pic à $48,6^\circ$ alors que c'est l'inverse dans la référence de la chalcocite orthorhombique Cu_2S . Cela peut s'expliquer par la présence de chalcocite tétragonale Cu_2S en quantité minoritaire qui contribue majoritairement au pic à $48,6^\circ$. La présence des autres pics caractéristiques de cette phase est en accord avec cette proposition. L'inspection de ces pics caractéristiques montrent que la digénite n'est pas présente dans l'échantillon (b) mais présente en quantité minoritaire dans l'échantillon (c).

Phase	(a)	(b)	(c)	(d)
Chalcocite orthorhombique Cu_2S	Majoritaire	Majoritaire	Majoritaire	Majoritaire
Chalcocite tétragonale Cu_2S	Très minoritaire	Minoritaire	Minoritaire	Très minoritaire
Digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	Minoritaire	Très minoritaire	Absente	Très minoritaire

Table 3 : Proportion qualitative des trois phases détectées dans les différents échantillons issus de la synthèse avec 0,5 éq de S

Nous avons donné une interprétation satisfaisante et cohérente des diffractogrammes obtenus pour ces 4 synthèses en proposant un mélange de trois phases en proportions variables. Cependant, sachant que les diffractogrammes interprétés possèdent plusieurs dizaines de pics et qu'il existe plus d'une dizaine de phases de sulfure de cuivre répertoriées, il n'est pas certain que l'interprétation que nous proposons soit la plus juste. Il est possible qu'une phase de sulfure de cuivre n'ait pas été identifiée ou qu'un mélange d'autres phases explique mieux les diffractogrammes obtenus.

Si l'on s'en tient à cette interprétation, nous pouvons dire que la synthèse est moyennement répétable au sens de la DRX. En effet, la chalcocite orthorhombique Cu_2S est toujours la phase majoritaire mais les proportions des 3 phases varient significativement entre les 4 synthèses.

2.2 Répétabilité des synthèses utilisant 1 équivalent, 2 équivalents et 10 équivalents de S

La réaction a été répétée 2 fois pour la synthèse utilisant 1 éq. de S et 1 fois pour la synthèse utilisant 2 éq. de S. Les diffractogrammes RX obtenus pour ces synthèses sont présentés en Figure A2 et Figure A3. Dans tous les cas sauf un, la digénite est l'unique phase obtenue. Pour la synthèse 1 éq. S (b), la phase Cu_2S orthorhombique est obtenue comme phase minoritaire. Nous pouvons dire que ces deux synthèses sont bien répétables au sens de la DRX.

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

La synthèse utilisant 10 éq. de S n'a pas été répétée car elle ne présente pas d'intérêt particulier supplémentaire comparée aux synthèses utilisant 1 et 2 éq. de S. De plus, l'utilisation d'un excès de S₈, augmente le risque que des espèces sulfurées non désirées restent en surface des nanoparticules après lavage.

3 Etude de la morphologie des nanoparticules de sulfure de cuivre obtenues

Des clichés MET de tous les échantillons obtenus ont été réalisés pour compléter la caractérisation des nanoparticules. Ces résultats nous permettent d'étudier l'influence de la quantité de S₈ ajoutée sur la morphologie des nanoparticules obtenues. Ils nous donnent aussi des indices sur la nature du mécanisme de formation des sulfures de cuivre. Deux mécanismes principaux existent : soit l'ajout de soufre conduit à la dissolution des nanoparticules de cuivre puis à la recristallisation d'un sulfure de cuivre soit le soufre est directement inséré dans les nanoparticules de cuivre. Des clichés représentatifs sont présentés en Figure 5. Les nanoparticules obtenues sont dans tous les cas, facettées, polydisperses et polymorphes. Elles sont aussi parfois trouées et de formes convexes. Une mesure de la taille caractéristique moyenne des nanoparticules a été faite. Cette taille a été obtenue en mesurant pour chacune des nanoparticules la plus grande et la plus petite largeur de la section observée sur les clichés MET, pour 200 particules. Le chiffre donné est la moyenne de ces distances. Le pourcentage de nanoparticules trouées parmi 200 a été compté pour chaque échantillon. L'objectif est d'identifier d'éventuelles corrélations avec la quantité de S₈ ajoutée. Les résultats sont présentés dans la Table 4.

Eq. de S	Taille caractéristique (nm)	Nanoparticules trouées (%)
0,5	50, 100, 100 ,50	15
1	100, 90	5
2	105,80	0
10	90	0

Table 4 : Mesure de la taille caractéristique et du pourcentage de nanoparticules trouées pour les nanoparticules de cuivre sulfurées avec différentes quantités de S₈

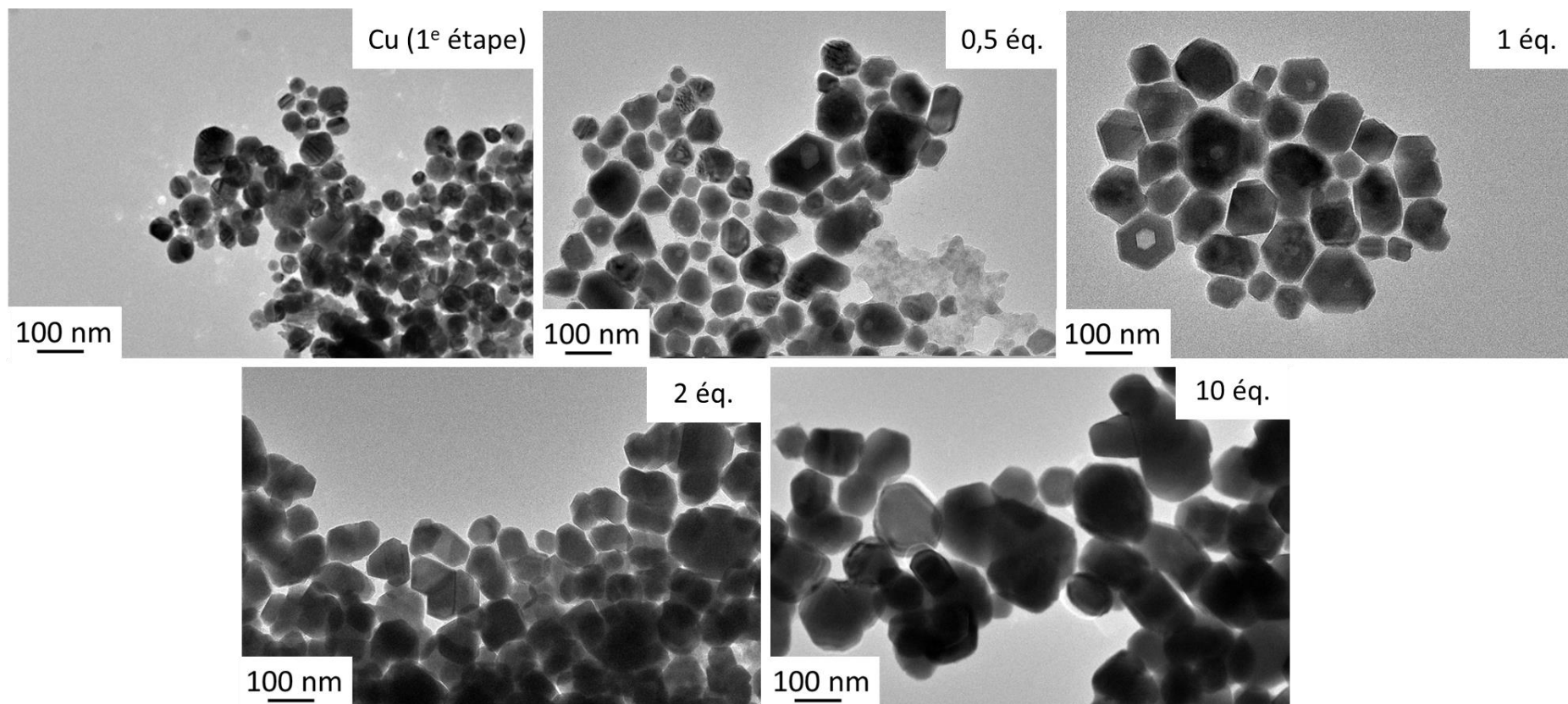


Figure 5 : Clichés MET des nanoparticules de cuivre avant sulfuration et sulfurées avec des quantités de soufre croissantes : 0,5, 1, 2 et 10 éq. de S à 250 °C pendant 2 h.

Commençons par étudier la taille caractéristique des nanoparticules. Les tailles obtenues sont similaires pour les échantillons issus de synthèses avec 1, 2 et 10 éq de S. On obtient une grande variabilité de taille pour la synthèse avec 0,5 éq : deux échantillons présentent une moyenne autour de 50 nm et deux autres autour de 100 nm. Ces résultats confirment la meilleure répétabilité des synthèses utilisant 1 et 2 éq. de S comparées à celle utilisant 0,5 éq. de S.

Un résultat commun apparaît pour tous les échantillons : la sulfuration des nanoparticules les font grossir. Il est certain que l'apport de matière par ajout du soufre dans la nanoparticule est un facteur de grossissement. Cependant, il ne peut expliquer un grossissement de la taille caractéristique des nanoparticules de 50 nm à 100 nm, qui correspond grossièrement à une multiplication par 8 du volume de l'objet initial. Plusieurs phénomènes pourraient expliquer ce grossissement : la dissolution des nanoparticules de cuivre et la cristallisation du sulfure bien sûr. Il est aussi possible que les nanoparticules de sulfure de cuivre une fois formées subissent un murissement d'Ostwald ou s'agrègent.

Le murissement d'Ostwald conduit à la croissance des nanoparticules les plus grosses et à la décroissance des nanoparticules les plus petites. La présence de particules de très grandes et de très petites tailles en comparaison à l'échantillon initial est caractéristique de ce phénomène. Peu de nanoparticules de petites tailles (inférieures à 10 nm) sont observées ici. Rappelons que les clichés MET ont été réalisés sur le produit isolé après lavage. Nous ne pouvons donc pas conclure quant à la présence de ce phénomène car il est possible que les nanoparticules les plus petites n'aient pas précipitées pendant les différentes étapes de lavage.

Des nanoparticules concaves sont observées. Les nanoparticules adoptent, en général, des formes convexes. Cela permet d'augmenter leur stabilité en diminuant leur surface de contact avec le milieu extérieur. L'agrégation de plusieurs nanoparticules conduit quant à elle, en général, à la formation d'objets concaves. La quantité de nanoparticules concaves semblent qualitativement augmenter avec la quantité de S_8 ajoutée. Nous savons que le phénomène d'agrégation est favorisé en présence d'une grande quantité d'espèces constitutives du matériau en solution. Une plus grande quantité de S_8 ajoutée implique certainement une plus grande quantité d'espèces contenant du S et du Cu solubles ce qui pourrait expliquer l'ampleur du phénomène d'agrégation lorsque 2 et 10 éq. de S sont ajoutés.

Regardons maintenant l'évolution du nombre de nanoparticules trouées. Leur fraction diminue avec la quantité de S_8 ajoutée, c'est-à-dire avec la concentration en espèces contenant du soufre en solution. L'apparition d'un ou plusieurs trous est typique d'un mécanisme d'insertion d'éléments légers dans des nanoparticules métalliques. Il est bien décrit dans la littérature sous le nom de « nanoscale Kirkendal effect ».⁸ .Il est expliqué de la façon suivante : Si l'élément léger diffuse plus

lentement vers l'intérieur de la nanoparticule que le métal ne diffuse vers l'extérieur. Un ou plusieurs trous apparaissent au cœur de la nanoparticule.

La vitesse de diffusion du S dépend de nombreux facteurs : de la taille et de la forme des nanoparticules, de la phase du matériau formé, du nombre de cristallites formant la nanoparticule de départ. Sachant que les nanoparticules de départ sont polydisperses et que certaines sont monocristallines tandis que d'autres sont polycristallines, on comprend pourquoi certaines particules sont trouées tandis que d'autres non dans certains échantillons.

La vitesse de diffusion du soufre est gouvernée par le gradient de concentration en soufre entre l'extérieur de la nanoparticule et la phase de cuivre métallique dans le cœur de la nanoparticule. Plus la concentration en soufre en solution augmente plus la vitesse de diffusion du soufre est grande. Ainsi pour de faibles concentrations de soufre, correspondant aux cas 0,5 éq. et 1 éq., nous nous trouvons dans le régime où la vitesse de diffusion du soufre dans certaines nanoparticules est plus faible que celle du cuivre. Il y a donc formation de trou dans ces nanoparticules. Pour de forte concentration de soufre, correspondant au cas de 2 et 10 éq., la vitesse de diffusion du soufre est augmentée, telle qu'elle est toujours supérieure à celle du cuivre dans toutes les nanoparticules. Il n'y a donc pas de formation de trou.

L'évolution de la taille des nanoparticules et la formation de trous semblent indiquer à la fois la présence du mécanisme de dissolution des nanoparticules de cuivre et recristallisation d'un sulfure de cuivre ainsi que du mécanisme d'insertion directe du soufre. Dans le but d'étudier plus finement l'influence de la quantité de soufre sur l'évolution de la morphologie des nanoparticules, nous avons réalisé la sulfuration d'un même batch de nanoparticules de cuivre avec différentes quantités de soufre. Cela nous permet d'éliminer l'influence de la variabilité de la première étape de synthèse de nanoparticules de cuivre sur les morphologies finales. Pour cela, nous avons divisé un brut de synthèse de nanoparticules de cuivre en 4 et nous avons ajouté des quantités différentes de soufre.

Cette stratégie implique quelques modifications expérimentales. La quantité de nanoparticules à sulfurer est divisé par quatre. La sulfuration est réalisée en tube de Schlenk dans un bain d'huile pour pouvoir réaliser les réactions simultanément. Cela nous contraint à diminuer la température jusqu'à 200 °C. Les détails de la procédure sont donnés dans la partie expérimentale. Des caractérisations par DRX et MET des poudres obtenues ont été réalisées et sont présentées en Figure 6 et en Figure 7.

L'analyse DRX donne des résultats très différents de ceux obtenus pour les réactions réalisées précédemment en ballon à 250 °C. Pour 2 et 10 éq., une unique nouvelle phase est détectée, il s'agit de la covellite CuS. De la digénite en quantité minoritaire est détectée en plus pour 1 éq. S. Pour 0,5 éq.,

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

nous obtenons un mélange de covellite hexagonale CuS , de digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ et de chalcocite orthorhombique Cu_2S . Parmi, les facteurs que nous avons fait varier : l'échelle de l'expérience, l'utilisation d'un tube de Schlenk plutôt que d'un ballon et la température, nous supposons que c'est la variation de la température qui est à l'origine des différences de phases obtenues. A 200 °C, la phase CuS covellite est très majoritairement obtenue lorsque le soufre est ajouté en quantité suffisante : 1, 2 et 10 éq. Cette phase est donc la plus stable à 200 °C tandis que c'était la digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, une phase plus pauvre en soufre, qui l'était à 250 °C. Pour 0,5 éq., le soufre est en quantité sous-stœchiométrique pour la formation de CuS : c'est certainement pour cela que deux autres phases sont obtenues. Il est intéressant de noter qu'à une température plus élevée une phase plus pauvre en soufre est obtenue. La réaction est donc sous contrôle thermodynamique.

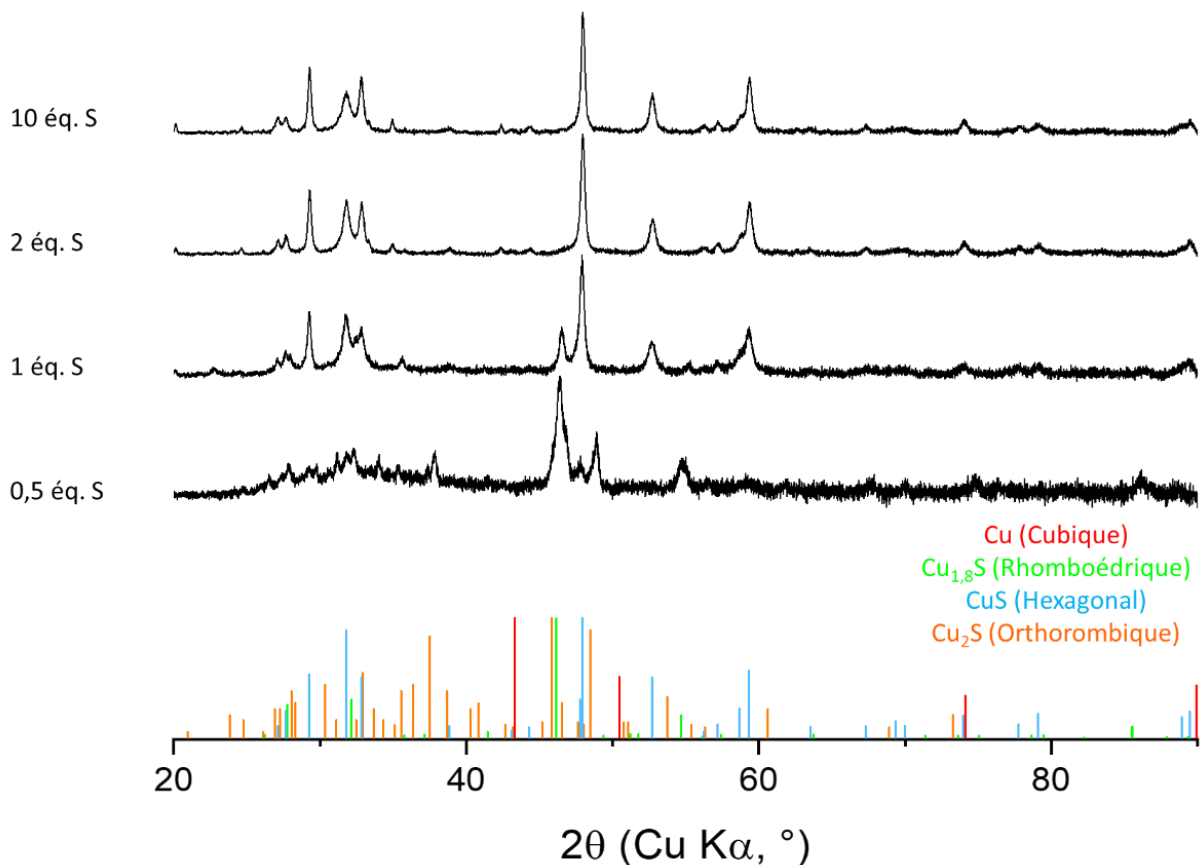


Figure 6 : Diffractogramme RX des nanoparticules de cuivre obtenues avec le protocole de synthèse modifié. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748), en bleu pour la covellite hexagonale CuS (PDF 00-006-0464) et en orange pour la chalcocite orthorhombique Cu_2S (PDF 00-023-091)

L'analyse MET montre que l'échantillon obtenu avec 0,5 éq. possède des caractéristiques communes avec ceux obtenus par la synthèse classique : nanoparticules facettées, présence de trous. Ce n'est pas le cas pour les échantillons obtenus avec 1,2 et 10 éq. qui montrent des morphologies bien plus rondes.

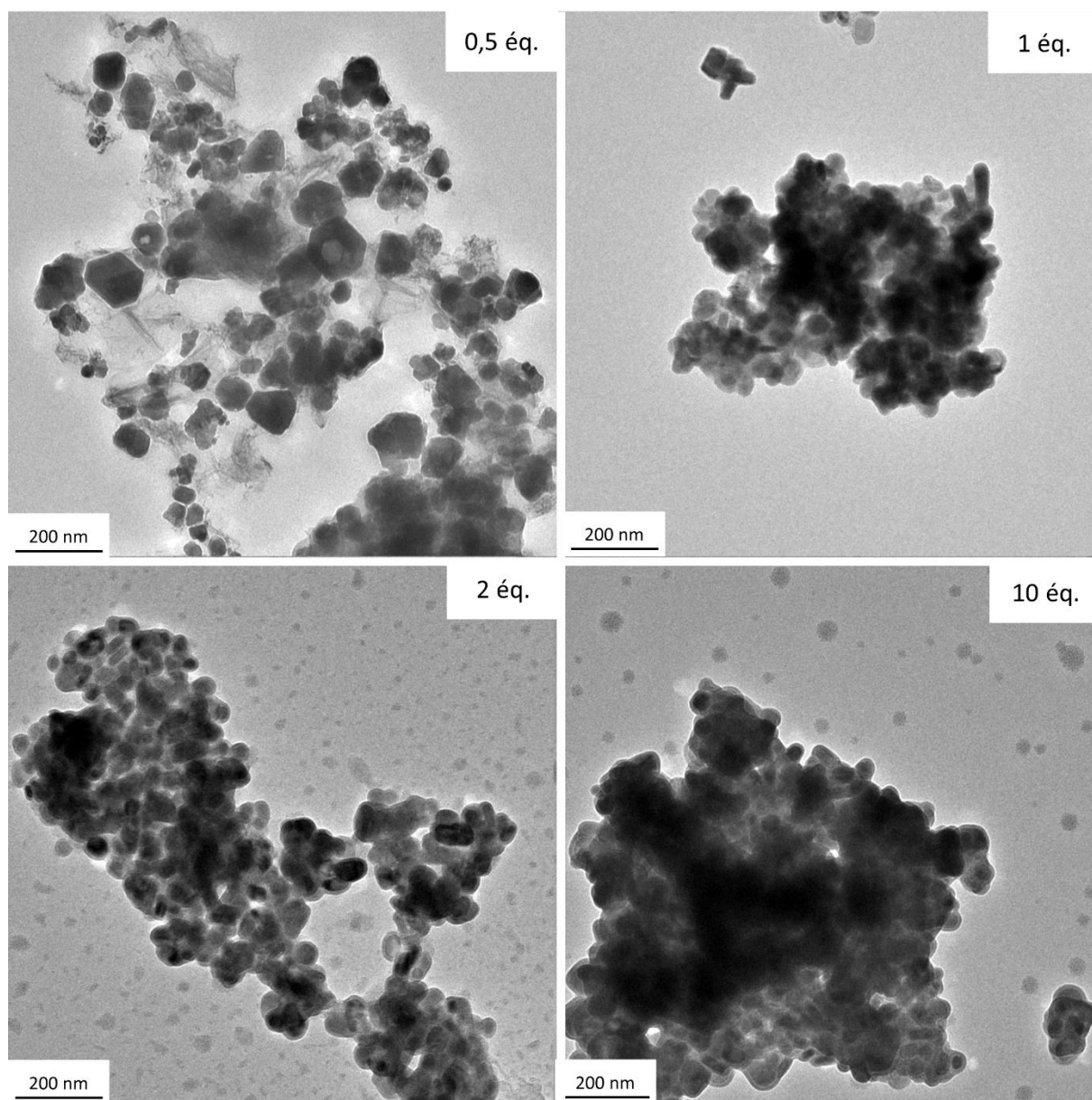


Figure 7 : Clichés MET des nanoparticules de sulfure de cuivre obtenues avec le protocole de synthèse modifié.

Les analyses DRX et MET montrent qu'en diminuant la température à 200 °C, des objets complètement différents ont été obtenus pour 1, 2 et 10 éq. Cette étape de sulfuration de nanoparticules de cuivre issues d'une même synthèse, réalisée dans un tube de Schlenk à 200 °C, n'est pas adaptée pour l'étude plus fine de la morphologie des nanoparticules de sulfure de cuivre obtenue à 250 °C. Ces essais nous ont cependant permis de découvrir qu'il était possible d'obtenir de la phase covellite CuS pure, au sens de la DRX, grâce au protocole que nous proposons.

Nous n'avons pas poursuivi cette étude de l'effet de la quantité de S₈ et des mécanismes de sulfuration des nanoparticules de cuivre pour deux raisons. Premièrement, la morphologie des nanoparticules est un point secondaire de notre étude. Notre objectif est d'obtenir des nanoobjets de phases pures. Deuxièmement, la morphologie des nanoparticules est mal définie au sein d'un échantillon car la

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

morphologie des nanoparticules de cuivre de départ est-elle-même mal définie. Nous l'avons vu au Chapitre 2, elles sont relativement polydisperses. Certaines nanoparticules sont monocristallines et d'autres polycristallines. Il faudrait donc pour poursuivre cette étude partir de nanoparticules de cuivre monodisperses et monocristallines.

4 Modification des paramètres de sulfuration pour l'obtention de la phase Cu₂S pure

Revenons maintenant à notre objectif initial : obtenir une phase de Cu₂S pure de manière répétable. Pour cela, nous avons diminué les températures et les temps de réaction à partir de la synthèse qui nous a majoritairement donnée la phase de chalcocite orthorhombique Cu₂S : 0,5 éq. de S. Nous ne nous sommes pas intéressés aux synthèses utilisant 1 et 2 éq., car, au regard des résultats obtenus à 200 °C, une diminution de température semble favoriser la formation de la phase CuS. Les diffractogrammes des échantillons obtenus sont présentés en Figure 8.

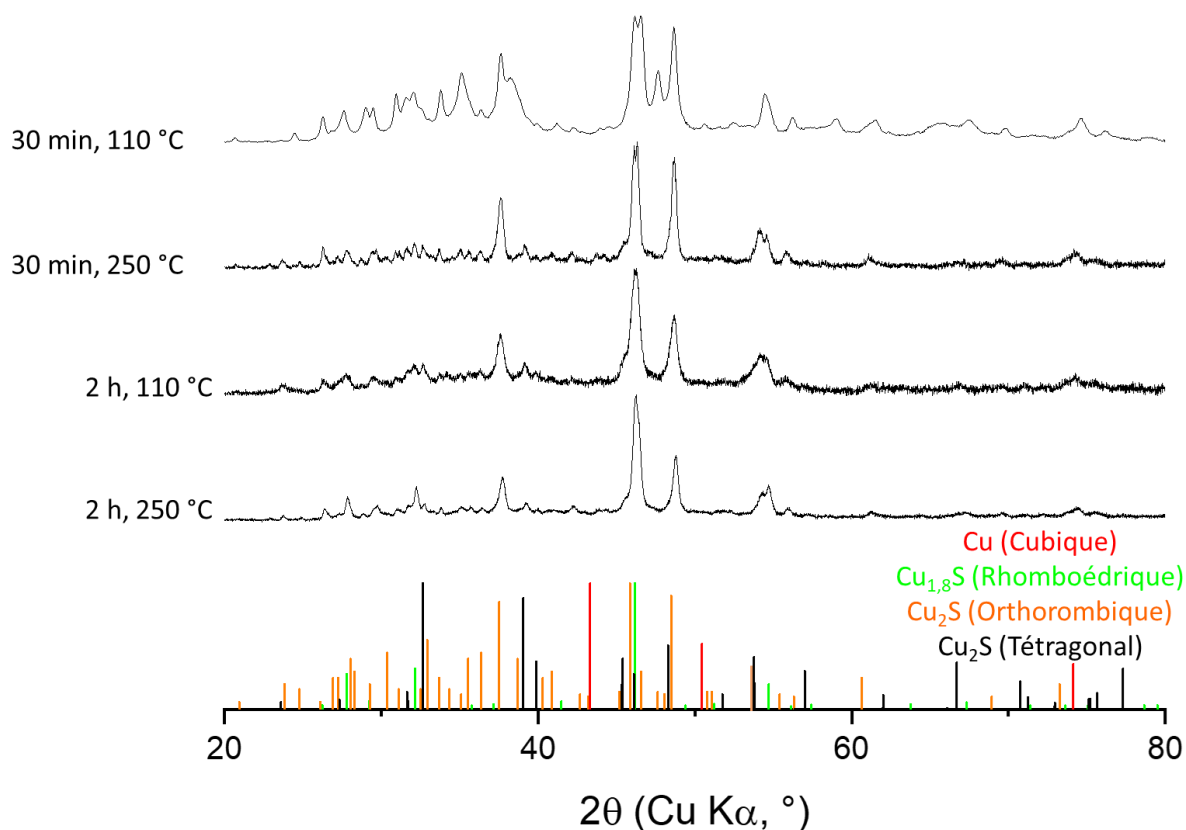


Figure 8 : Diffractogramme RX des nanoparticules de cuivre sulfurées avec 0,5 éq. pendant des temps et avec des températures différentes. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748), en orange pour la chalcocite orthorhombique Cu_2S (PDF 00-023-091) et en noir pour la chalcocite tétraponale Cu_2S (COD 2310609)

De nouveau, aucun pic correspondant à du cuivre métallique n'est détecté. Malgré des conditions de réaction plus douces, les nanoparticules sont toujours totalement sulfurées. Pour les échantillons obtenus par sulfuration pendant 30 min à 250 °C et pendant 2 h à 110 °C, on obtient un mélange de la chalcocite orthorhombique Cu_2S majoritaire, la chalcocite tétraponale Cu_2S et la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, comme pour les conditions de départ. Pour les conditions de réactions les plus douces, 30 min et 110 °C, la phase de chalcocite orthorhombique est présente. Cependant de nombreux pics d'intensité importante entre 20 et 40 ° ainsi qu'un pic notable à 47,7 ° sont détectés. Une ou plusieurs phases supplémentaires que nous n'avons pas réussi à attribuer sont donc présentes.

5 Bilan de la synthèse de nanoparticules

Faisons maintenant un bilan des synthèses réalisées, des phases obtenues et de la répétabilité avec lesquelles elles ont été obtenues. La Figure 9 regroupe ces résultats. Pour 0,5 éq. de S : nous obtenons presque toujours un mélange de chalcocite orthorhombique Cu_2S majoritaire, de chalcocite tétraponale Cu_2S et de digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ en quantité minoritaire ou très minoritaire. La proportion

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

de ces trois phases est peu répétable. Lorsque la sulfuration est réalisée à 110 °C pendant 30 min, une ou plusieurs autres phases majoritaires inconnues sont détectées.

Pour 1, 2 et 10 éq. de S : On obtient à 250 °C de manière répétable une unique phase digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ sauf pour un cas isolé où de la chalcocite tétragonale Cu_2S est présente en quantité minoritaire. On obtient, à 200 °C, la covellite CuS comme unique phase pour 2 et 10 éq. Une phase de digénite rhomboédrique en quantité minoritaire est obtenue pour 1 éq.

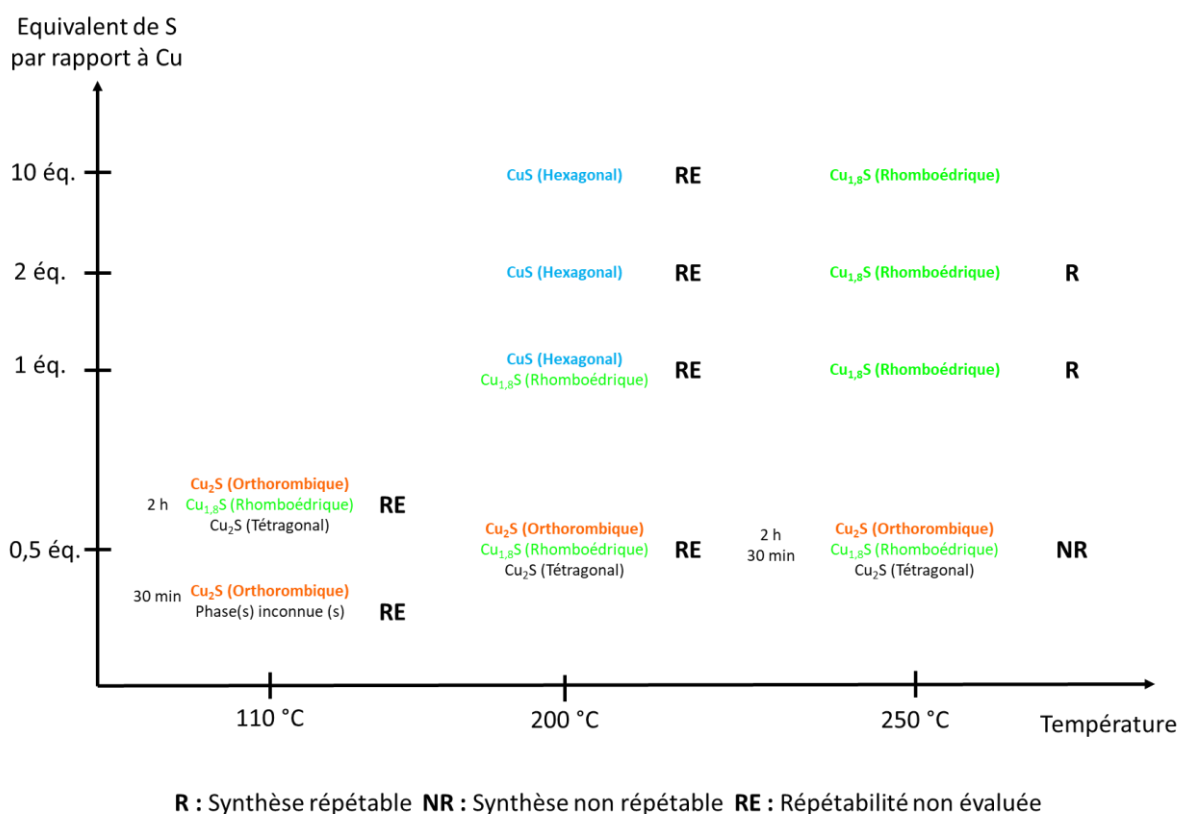


Figure 9 : Résumé des phases obtenues pour les différentes conditions de sulfuration des nanoparticules de cuivre. Pour un jeu d'équivalent de S et de température sont donnés : au centre, les phases obtenues (la phase majoritaire apparaît en gras), à gauche, les temps de réaction si la réaction n'a pas uniquement été réalisée pendant 2 h et à droite les informations sur la répétabilité de la synthèse

Avec la synthèse que nous proposons, nous n'avons pas pu obtenir facilement une phase de Cu_2S pure de manière répétable. Nous avons voulu tout de même réaliser des tests catalytiques et de stabilité vis-à-vis de phosphines avec des nanoparticules de sulfures de cuivre.

Le critère de répétabilité et de pureté des phases obtenues nous semble plus important que celui d'utiliser une phase où le cuivre est à un degré d'oxydation mieux défini, Cu_2S . Nous choisissons donc de concentrer notre étude sur une synthèse aboutissant à des nanoparticules de digénite pure de

manière répétable, plutôt qu'une synthèse nous donnant Cu_2S avec des impuretés dans des proportions non répétables. Nous utiliserons donc la synthèse utilisant 1 éq. de soufre. Utiliser peu de S_8 est un avantage car cela diminue le risque qu'il soit présent en fin de synthèse en surface des nanoparticules. Nous ferons désormais référence à cet échantillon avec l'abréviation **$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$** .

6 Caractérisation de la surface des nanoparticules

La surface des nanoparticules **$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$** a été caractérisée par spectrométrie photoélectronique X (XPS) pour confirmer que la surface des nanoparticules est formée de sulfure de cuivre. La poudre de nanoparticules a pour cela été déposée sur un wafer de silicium recouvert d'or, et la région Au 4f a été utilisée pour calibrer les spectres en énergie de liaison. Les résultats sont présentés en Figure 10. Lorsque aucune référence n'est spécifiée, les références XPS utilisées sont issues de la base de données du National Institute of Standards and Technology (NIST).⁹

La région de Cu $2p_{3/2}$ présente un signal à 932,3 eV en énergie de liaison (Figure 10a). La déconvolution complète n'a pas été faite car aucun signal satellite n'est visible sur le spectre. Ce signal est compatible avec Cu(0) (932,6 eV) ou un sulfure de cuivre Cu_2S (932,6 eV) $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (932 eV¹⁰), CuS (932 eV) ou de Cu_2O (932,2 eV) mais il ne peut pas correspondre à une surface de CuO (933,6 eV), ou de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (934,8 eV). La contribution de la composante S $2p_{3/2}$ au doublet S 2p observé (Figure 10b) est centré sur 162 eV ce qui est en accord avec la présence de Cu_2S (162,1 eV), de la digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ (161,95 eV¹⁰) et de CuS (161,9 eV) mais exclut la formation de soufre sous forme oxydée SO_x (> 165 eV). Le signal ne correspond pas non plus au soufre élémentaire S_8 (163,9 eV), ce qui indique qu'il a bien été éliminé dans l'étape de lavage et ne fausse pas les mesures d'analyses élémentaires présentées précédemment. Le signal dans la région O 1s présente une contribution très majoritaire, en gris, correspondant à des oxygènes dans des molécules organiques, attendues suite aux étapes de lavages des nanoparticules à l'air libre. Une contribution très minoritaire, en rouge, autour de 530 eV semblerait aussi présente et pourrait correspondre à des traces de CuO (529,7 eV) ou Cu_2O (530,2 eV) (Figure 10c).

Discutons de la composition de la surface. La faible contribution des pics correspondant à l'oxyde Cu_2O ou CuO et l'absence de signal correspondant à du soufre oxydé indique que la surface de la nanoparticule n'est pas ou très faiblement oxydée. La présence d'un signal correspondant à du cuivre métallique ou à un sulfure de cuivre dans la région Cu $2p_{3/2}$ et d'un signal de soufre caractéristique d'un sulfure de cuivre dans la région S 2p peut être interprété de deux manières : soit la surface est uniquement composée d'un sulfure de cuivre soit la surface est composée d'un mélange d'un cuivre métallique et d'un sulfure de cuivre. Sachant que du Cu(0) présent en surface de nanoparticules devrait

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

vraisemblablement être oxydé par le dioxygène de l'air pendant les étapes de lavage et au vu de la faible quantité d'oxyde détectée (traces), nous pouvons conclure que les nanoparticules sont composées d'une couche externe de sulfure de cuivre.

La position des signaux XPS Cu 2p_{3/2} et S 2p_{3/2} ne nous permet pas de conclure sur la phase de sulfure présente en surface des nanoparticules. L'hypothèse la plus crédible est qu'il s'agit de la même phase que celle détectée par DRX : la digénite Cu_{1,8}S.

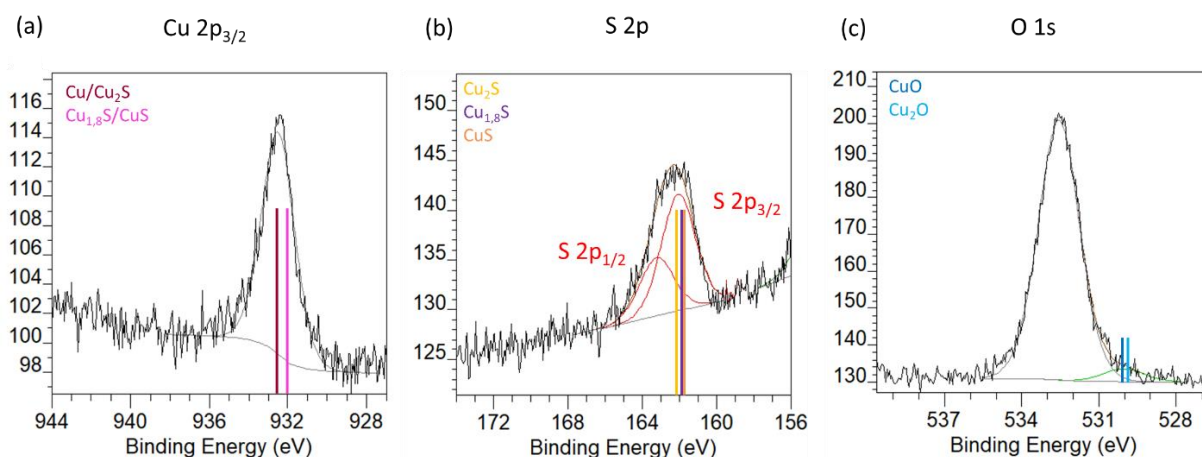


Figure 10 : Spectres XPS des régions (a) Cu 2p_{3/2}, (b) S 2p et (c) O 1s de nanoparticules de cuivre sulfurées avec 1 éq. de S. Les spectres ont été calibrés à partir des pics de la région Au 4f.

7 Etude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de phosphines

7.1 Tests d'activité des nanoparticules Cu_{1,8}S pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde avec et sans P(*n*-Bu)₃

Maintenant que nous avons confirmé que la surface des nanoparticules était formée de sulfure de cuivre nous pouvons réaliser des tests catalytiques pour évaluer leur activité. Nous avons utilisé la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde pour comparer les résultats avec ceux des nanoparticules de cuivre avec couche d'oxyde **Cu_B2_air** présentées au chapitre 2. La réaction a été réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. La réaction réalisée dans le THF avec 0,6 mol% de catalyseur à température ambiante n'a donnée aucune conversion du benzaldéhyde (voir détails dans la partie expérimentale). La réaction avec P(*n*-Bu)₃ seule ne donne pas de conversion non plus.

Comme dans le Chapitre 2, l'influence de l'ajout de phosphine a été testée en utilisant 0,6 mol% de P(*n*-Bu)₃. Une caractérisation par RMN ¹H est réalisée après 2 h de réaction. Le benzaldéhyde est

totalemment converti en l'alcool silylé correspondant. Ce produit est caractérisé par un singulet à 4,82 ppm. Le phénylsilane, bien qu'introduit en excès, est lui aussi complètement consommé. D'autres singulets apparaissent dans la région 4,6-5,2 ppm. Une réaction secondaire se produit donc certainement. Les spectres RMN ^1H du benzaldéhyde, du phénylsilane et du brut de réaction sont donnés en Figure A4.

7.2 Evolution de la morphologie des nanoparticules en contact avec $\text{P}(n\text{-Bu})_3$. Tests d'activité et d'identification des espèces lixiviées.

Fort de notre expérience avec les systèmes précédents, des clichés MET après contact avec $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ dans le THF pendant 2 h sont réalisés et une analyse de l'activité du surnageant est effectuée. Les clichés MET sont présentés en Figure 11.

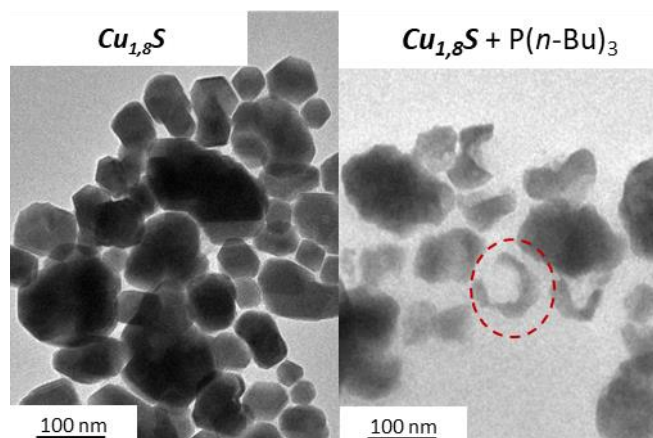


Figure 11 : Clichés MET de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ cuivre après 2 h (e) dans le THF et (f) dans une solution de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ dans le THF. Les analyses MET montre que la morphologie des nanoparticules de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ est dégradée par la présence de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$. Les nanoparticules sont partiellement dissoutes, comme si elles avaient été creusées à partir d'un ou plusieurs points de leur surface. Un test d'activité du surnageant pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde a été réalisé d'une manière légèrement plus simple que dans les chapitres précédents. La procédure est schématisée en Figure 12. Les nanoparticules ont été mises en contact avec une solution de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ dans le THF pendant 2 h. Les nanoparticules et les espèces lixiviées sont ensuite séparées par centrifugation. Les réactifs sont ensuite ajoutés au surnageant et leur conversion est estimée par RMN ^1H après 2 h. Le spectre RMN ^1H du benzaldéhyde, du phénylsilane et du brut de réaction sont donnés en Figure A5. Une conversion de 95 % du benzaldéhyde est obtenue. Comme pour le test de catalyse avec $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ et $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ le phénylsilane est complètement consommé. Le surnageant contient donc des espèces actives en catalyse.

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

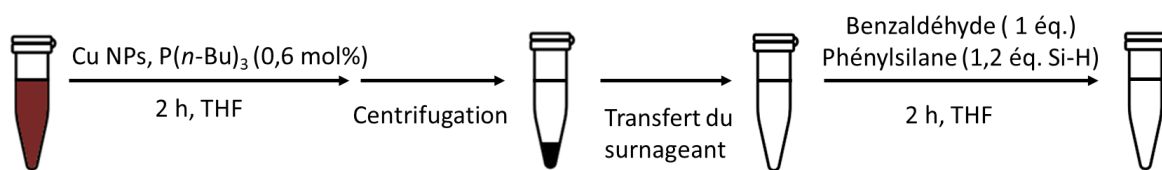


Figure 12 : Procédure expérimentale de test d'activité des espèces lixiviées

Le phénomène de lixiviation semble se produire pour les nanoparticules **Cu_{1,8}S** aussi. Pour comparer le phénomène avec le cas des nanoparticules de cuivre lavées à l'air et de cuivre avec une couche d'oxyde nous avons voulu identifier les espèces moléculaires issues de ce processus. Pour cela, comme dans le Chapitre 2, nous avons fait des mesures en spectrométrie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur (ESI-MS). Le même protocole que dans le Chapitre 2 a été utilisé (voir les détails dans la partie expérimentale). Le spectre de masse obtenu et son interprétation sont donnés en Figure A6 et en Table A1. Les mêmes espèces moléculaires formées de Cu(+) stabilisé par des phosphines sont détectées pour **Cu_B2_air**. Nous avons proposé, au Chapitre 2, que les catalyseurs de l'hydrosilylation du benzaldéhyde soient des composés analogues aux réactifs de Stryker issus d'espèces de Cu(+) stabilisées par des phosphines. Nous formulons la même hypothèse ici puisque les mêmes espèces sont détectés par ESI-MS. Contrairement au cas de **Cu_B2_air**, on observe la transformation du phénylsilane seul. Une ou plusieurs autres espèces non identifiées sont certainement formées dans le processus de lixiviation par les sulfures de cuivre. On note que des sulfures de phosphines sont détectés. Il est donc probable que P(*n*-Bu)₃ extrait du soufre des nanoparticules.

7.3 Comparaison de l'influence de l'ajout de P(*n*-Bu)₃ sur Cu_{1,8}S avec la littérature

Des études de l'influence du contact de phosphines tertiaires avec des nanoparticules de sulfure de cuivre ont déjà été réalisées. Le groupe de Robinson a reporté la lixiviation de nanoparticules de sulfure de cuivre de la phase roxbyite Cu_{1,81}S par P(*n*-Bu)₃ et la tri-*n*-octylphosphine (TOP) en utilisant un oxydant, le dioxygène ou du nitrate de cérium (IV) et d'ammonium dans le toluène.¹¹ Selon les auteurs, les phosphines extraient le soufre des nanoparticules de sulfure de cuivre en formant des sulfures de phosphines et le cuivre en formant des complexes de cuivre stabilisés par des phosphines Cu_x(PR₃)_y. Un signal à 680-700 cm⁻¹ caractéristique de la liaison P=S a été détectée par spectroscopie infrarouge et dans le cas de l'oxydation par le dioxygène un signal caractéristique du Cu²⁺ par résonance paramagnétique électronique (RPE). Dans le cas où aucun agent oxydant est utilisé, les auteurs décrivent une diminution de la taille des nanoobjets et une transformation de la phase des nanoparticules de la roxbyite Cu_{1,81}S à la chalcocite alpha Cu₂S. Les auteurs expliquent que cette transformation est due à l'extraction du soufre par les phosphines en solution sous la forme de sulfure

de phosphine. La transformation de la digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ en chalcocite tétragonale Cu_2S par la TOP pure sous atmosphère inerte a aussi été reportée par le groupe de Schaak.¹²

Résumons les points communs et les différences entre les résultats que nous avons obtenus et la littérature pour l'influence des phosphines sur les nanoparticules de cuivre sous atmosphère inerte. Pour ce qui est des points communs : la phosphine extrait du soufre de la nanoparticule en formant des sulfures de phosphines. Pour ce qui est des différences : dans notre étude les nanoparticules sont dissoutes de manière anisotrope. De plus d'après la forme des nanoparticules observées, une grande quantité du volume de la nanoparticule est dissoute. Dans les travaux de Robinson, on assiste seulement à une dissolution isotrope des nanoparticules conduisant à une réduction de leur taille. Dans les travaux de Schaak, la dissolution est aussi isotrope. La taille des objets après contact avec la TOP n'est pas étudiée dans le détail mais d'après les clichés MET présentés celle-ci semble être très légèrement inférieure à la taille initiale. Dans notre étude, nous avons vu grâce à l'ESI-MS que du cuivre avait été extrait des nanoparticules. Les clichés MET confirment ce résultat. En effet, la dissolution d'une si grande proportion des nanoparticules par ajout de phosphines ne peut-être expliquée par l'extraction seule du soufre ou du cuivre. La question de la dissolution du cuivre n'a pas été abordée dans les travaux de Robinson et Schaak. Dans ces deux études, il est seulement montré que du soufre est extrait puisque la phase formant les nanoparticules est $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ou $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ avant et Cu_2S après contact avec les phosphines.

Il est possible que la différence de résultats obtenus provienne uniquement des couples nanoparticules phosphines utilisées. En effet, nous avons testé la combinaison $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ et digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, le groupe de Schaak et le groupe de Robinson se sont intéressés respectivement aux couples $\text{P}(n\text{-Bu})$ et roxbyite $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ et TOP et digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$.

La différence des résultats pourrait aussi provenir des natures des couronnes de ligands stabilisant les nanoparticules. Celles-ci ne sont pas étudiées par Schaak et Robinson, cependant d'après les protocoles de synthèse utilisés, il semblerait que les nanoparticules soient respectivement stabilisées par le tertbutylthiol,¹³ sous sa forme de thiolate et par l'ion oléate¹⁴. De notre côté, le ligand des nanoparticules n'a pas été identifié. Il s'agit probablement des espèces moléculaires identifiées en fin de synthèse de nanoparticules de cuivre : amine, amide ou de leurs produits de réaction avec S_8 .

Les résultats expérimentaux sont en accord avec une meilleure stabilisation des nanoparticules dans les cas de la littérature que dans notre étude. En effet, dans nos travaux, tout se passe comme si la couronne de ligands, du fait de son irrégularité ou de la faiblesse de la liaison métal-ligand, permettait une interaction forte entre les atomes de surface de cuivre et de soufre avec les phosphines. La dissolution de la nanoparticule commence par l'attaque des phosphines sur un ou plusieurs points de

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

la surface. Ces phosphines dissolvent des atomes à la fois de soufre et de cuivre autour de ce point ce qui rend la surface localement plus instable et donc encore vulnérable à la dissolution. La dissolution de la nanoparticule va donc procéder par ce point. Ce mécanisme explique la morphologie de certaines nanoparticules après contact avec $P(n\text{-Bu})_3$. Un exemple typique est la nanoparticule, entourée en pointillé rouge en Figure 11f.

Un mécanisme similaire pour la lixiviation de nanoparticules d'or stabilisé par des thiols par les ions cyanure a été proposé par le groupe de Weller.¹⁵ Les ions cyanures attaquent les nanoparticules possédant un défaut dans la couche de ligands créant un défaut dans la couche inorganique externe de la nanoparticule. La lixiviation de la nanoparticule procède ensuite par ce site. Les étapes A et C de la Figure 13 décrivent ce mécanisme.

Dans le cas de Robinson et Schaak, il semblerait plutôt qu'il y ait une couche régulière de ligands plus forts. Celle-ci n'empêche cependant pas l'extraction du soufre par la phosphine, en témoigne la diminution du diamètre et le changement de composition de la nanoparticule de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ou $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ vers Cu_2S . Cette diminution de diamètre a aussi été observé par Weller et al.¹⁵ Pour l'expliquer, Weller propose que l'agent lixiviant, l'ion cyanure, déplace un ligand pour extraire un atome d'or de la nanoparticule. Cependant, une fois l'atome d'or extrait, la configuration de la couche de ligands et la force du ligand permet au ligand déplacé de se fixer de nouveau et de stabiliser la surface. Les étapes A et B de la Figure 13 décrivent ce mécanisme. Ce nouveau site ne présente pas d'instabilité particulière comparé aux autres sites de surface de la nanoparticule et la dissolution procède donc de manière isotrope. Selon nous, c'est la force des ligands stabilisant les nanoparticules utilisées par le groupe de Robinson et Schaak, les ions thiolates et oléates, qui permet à cet effet de réparation du site attaqué de se produire, ce qui entraîne une lixiviation isotrope au contraire de ce qui est observé dans nos travaux.

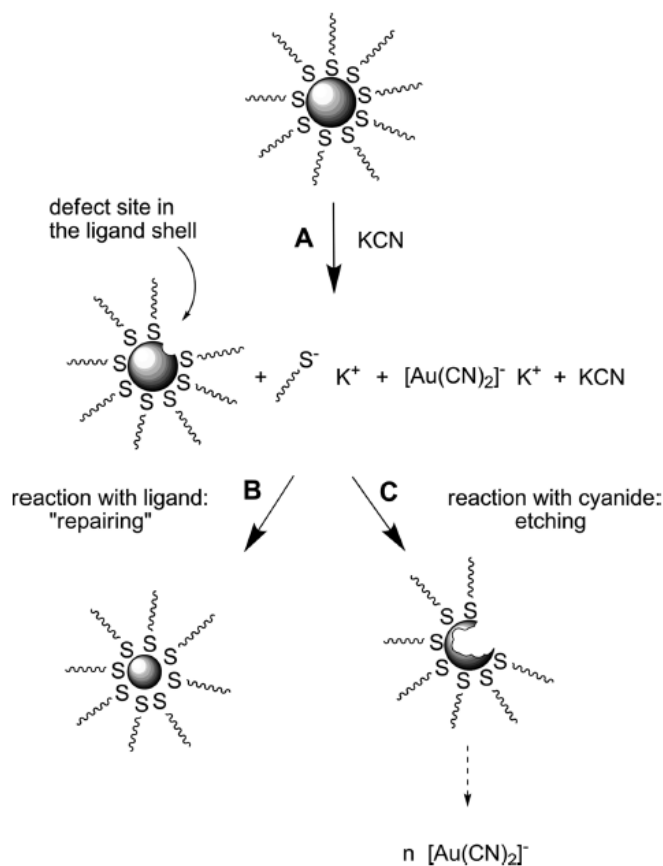


Figure 13 : Réactions modèles proposées par le groupe de Weller pour expliquer l'évolution de la morphologie, de la concentration et de la taille de nanoparticules d'or stabilisées par des thiols dans des expériences de corrosion par les ions cyanure. Figure extraite de l'article.¹⁵

Dans l'étude de Schaak, la transformation de phase de la roxbyite $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ en chalcocite tétragonale Cu_2S par $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ s'effectue en 5 min et les nanoparticules formés sont stables pendant 3 jours. La stabilité de ces nanoparticules pourrait être expliquée de deux manières différentes. On peut supposer que la phase de chalcocite tétragonale Cu_2S est particulièrement stable vis-à-vis des phosphines ou que les ligands thiolates sont particulièrement stabilisants. Lors de la lixiviation des nanoparticules, des ligands sont libérés dans le milieu réactionnel. Il est possible que cette augmentation de la concentration en ligands dans le milieu réactionnel augmente la capacité protectrice des couches de ligands vis-à-vis de la lixiviation. Cet effet a été démontré dans l'étude de Weller décrite auparavant.

La comparaison de nos résultats avec la littérature nous permet donc d'envisager plusieurs perspectives pour obtenir des nanoparticules stables. Il serait intéressant d'évaluer l'évolution de la morphologie des nanoparticules de digénite que nous avons synthétisées avec la TOP comme l'a fait le groupe de Schaak et avec d'autres phosphines encombrées, comme la tricyclohexylphosphine ou la tritertbutylphosphine. Il serait aussi intéressant de s'intéresser à la stabilité de nanoparticules de Cu_2S de chalcocite tétragonale. D'autre part, il serait pertinent de tester l'influence de la quantité de ligands

stabilisant en diminuant le nombre de lavage des nanoparticules que nous utilisons et l'influence de la force des ligands en synthétisant des nanoparticules de sulfure de cuivre stabilisées par des thiolates

8 Synthèse de nanoparticules de cuivre avec une couche de sulfure de cuivre

La nature du ligand semble avoir une influence prépondérante sur la stabilité des sulfures de cuivre vis-à-vis des phosphines. Nous avons cependant voulu tester l'effet de la présence d'un cœur de cuivre sur la stabilité d'une coquille de sulfure de cuivre en contact avec ces molécules. En effet, dans le cas de nanoparticules cœurs-coquilles, la nature du cœur de la nanoparticule peut avoir une influence sur la nature électronique des atomes de surface.

Ceci peut être dû à deux phénomènes. La croissance d'une phase, comme un sulfure de cuivre, sur une autre phase, comme du cuivre métallique, crée des déformations dans la phase de sulfure de cuivre conduisant à une structure ayant des paramètres de maille légèrement différents. Ainsi les recouvrements orbitaux entre atomes sont différents ce qui conduit à une structure électronique différente. Le second est le simple transfert de densité électronique entre la phase la plus riche en électron à la phase la plus pauvre en électron.

De tels effets ont très bien été décrits pour des nanoparticules cœur-coquille bimétallique. Dans une étude théorique, le groupe de Henkelman a montré l'influence sur la position du centre de la bande d d'une coquille de palladium de la nature du cœur d'une nanoparticule. Le déplacement du centre de la bande a une influence importante sur l'énergie d'activation de dissociation de O_2 et l'énergie de la liaison des atomes d'oxygènes provenant de la dissociation de O_2 sur le métal. Ces deux grandeurs gouvernent la réactivité du métal vis-à-vis de l'oxygène.¹⁶

Ainsi, la synthèse de nanoparticules contenant un cœur de cuivre et une coquille de sulfure de cuivre est une voie séduisante pour modifier les propriétés électroniques et donc les acidités de Lewis des atomes de surface. On peut supposer *a priori* que le cœur de cuivre, plus riche en électron, va avoir tendance à donner de la densité électronique et donc à diminuer l'acidité de Lewis des atomes de surface. Les conséquences de la déformation de la structure du sulfure de cuivre sur l'acidité de Lewis de surface ne sont pas prévisibles de façon triviale.

Pour obtenir cette couche de sulfure de cuivre, nous avons réalisé la sulfuration de nanoparticules de sulfure de cuivre avec 0,1 éq. de S_8 . La caractérisation DRX et MET des nanoparticules obtenues est donnée en Figure 14. L'analyse par DRX montre la présence d'une phase majoritaire de Cu(0) avec une taille de Scherrer de 25 nm et d'une phase minoritaire de Cu_2S avec une taille de Scherrer de 30 nm.

Cela suggère que les cristallites qui sont sulfurés le sont à cœur. La sulfuration entraîne un grossissement de ces cristallites qui passent d'une taille moyenne de 25 à 30 nm. S_8 est introduit en défaut pour la formation de Cu_2S . Ainsi si certains cristallites sont sulfurés à cœur, cela implique que d'autres ne sont pas sulfurés du tout. Cette hypothèse est confirmée par la détection d'un pic large centré à 37° correspondant à la phase de Cu_2O , déjà observé pour les nanoparticules de cuivre non sulfurées. Cette phase provient de l'oxydation du cuivre à l'air. Sa présence montre donc que du $Cu(O)$ est présent en surface de nanoparticules en fin de synthèse.

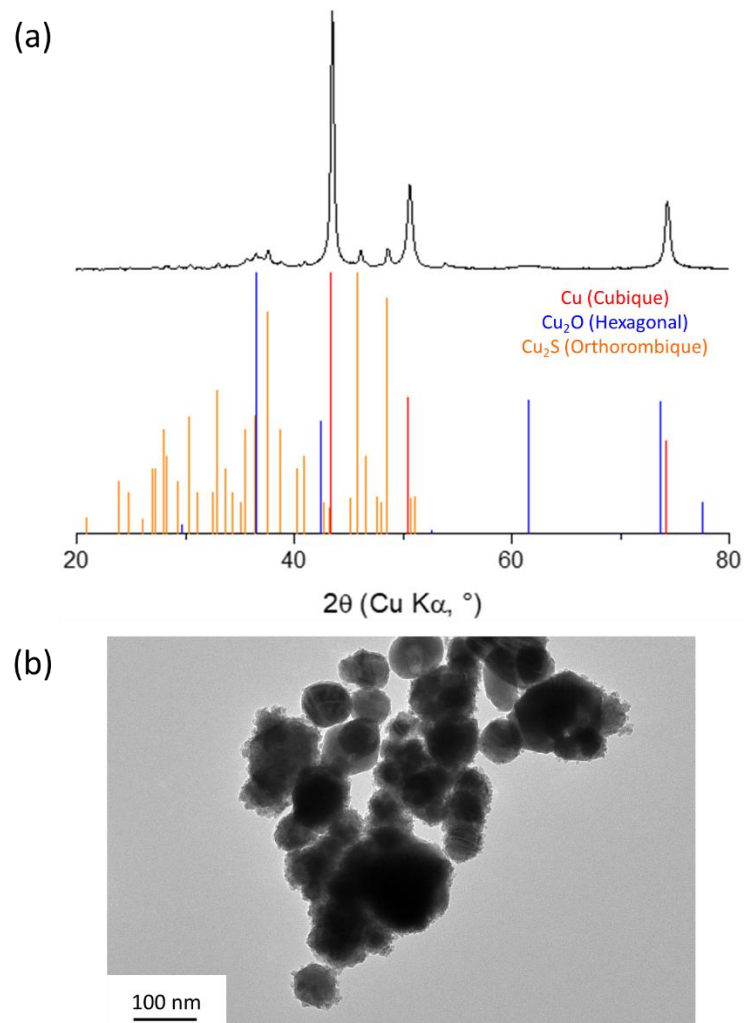


Figure 14 : (a) Diffractogramme RX des nanoparticules obtenues par sulfuration de nanoparticules de cuivre avec 0,1 éq. de S_8 . Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en bleu pour la cuprite hexagonale Cu_2O (COD 1010941) et en orange pour la chalcocite orthorhombique Cu_2S (PDF 00-023-091) (b) Clichés MET de ces mêmes nanoparticules.

La sulfuration des nanoparticules se produit donc sur certaines nanoparticules et non pas sur l'ensemble des nanoparticules simultanément. L'obtention de nanoparticules faites d'un cœur de

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

cuivre et d'une coquille de sulfure de cuivre ne semble donc pas possible avec le protocole de sulfuration que nous proposons.

9 Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, nous avons proposé un protocole de sulfuration qui permet d'obtenir en variant les quantités de S_8 utilisées, la température et le temps de réaction :

- Des nanoparticules de digénite $Cu_{1,8}S$ de phase pure de manière répétable
- Des nanoparticules formées de chalcocite orthorhombique Cu_2S très majoritaire ainsi que de chalcocite tétragonale Cu_2S et de digénite $Cu_{1,8}S$ dans des proportions minoritaires ou très minoritaires de manière non répétable.
- Des nanoparticules de covellite CuS de phase pure. La répétabilité de cette synthèse n'a pas été évaluée.

La morphologie des nanoparticules obtenues est cependant mal définie. Celle-ci pourrait être améliorée en partant de nanoparticules de cuivre plus monodisperses et monocristallines.

Nous avons vu que les nanoparticules de digénite $Cu_{1,8}S$ ne sont pas stables en présence de $P(n-Bu)_3$. La lixiviation de la digénite $Cu_{1,8}S$ par $P(n-Bu)_3$ donne des sulfures de phosphine et des complexes de $Cu(+I)$ stabilisé par des phosphines actifs pour la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde. La stabilité des nanoparticules synthétisées pourrait-être aussi étudiée vis-à-vis de phosphines plus encombrées. Une étude de la littérature nous a montré que des nanoparticules de Cu_2S ou des nanoparticules de sulfure de cuivre stabilisées par des ligands plus forts ou en plus grande quantité pourraient être stables vis-à-vis des phosphines.

Rappelons que l'idée qui a motivé l'étude des sulfures de cuivre est le moindre caractère $Cu(+I)$ comparés aux oxydes de cuivre. Nous pourrions aller plus loin dans cette stratégie en utilisant des nanoparticules de phosphore de cuivre. En effet, la liaison entre le cuivre et le phosphore est moins polarisée que la liaison entre le cuivre et le soufre. Ceci est notamment dû à la moindre électronégativité du phosphore comparée au soufre. Ainsi, dans des nanoparticules de phosphore de cuivre, le cuivre devrait avoir un caractère plus proche du $Cu(0)$ que pour un sulfure de cuivre. De plus, nous avons vu que l'extraction du soufre par formation de sulfure de phosphine est l'une des forces motrices du phénomène de lixiviation. Dans le cas d'un phosphore de cuivre, une extraction du phosphore par les phosphines de cette manière n'est pas possible car elle formerait des composés

instables. Les phosphures de cuivre sont donc de bons candidats pour obtenir des nanoparticules contenant du cuivre stable en présence de phosphines.

10 Annexes

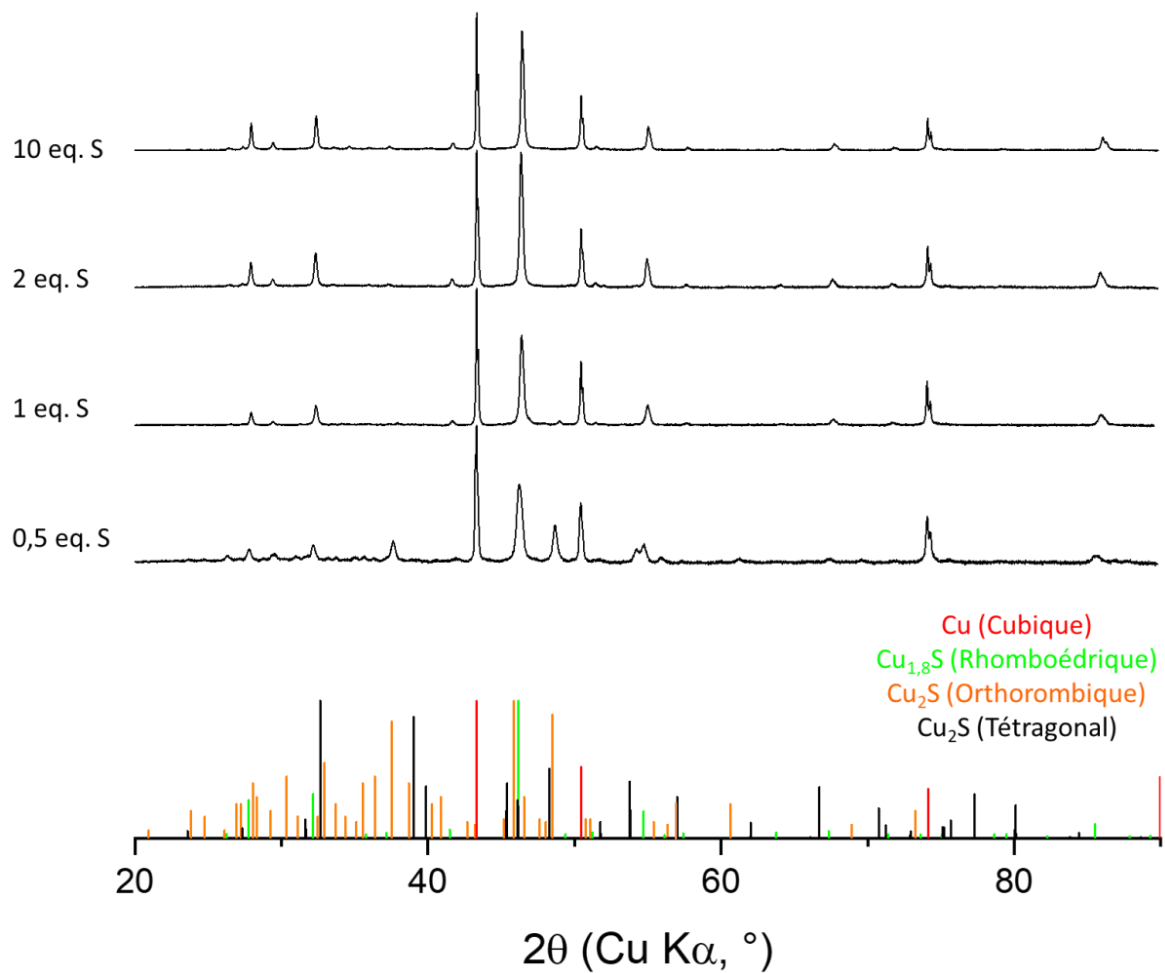


Figure A1 : (a) Diffractogramme RX des nanoparticules de cuivre sulfurées avec des quantités de soufre croissante : 0,5, 1, 2 et 10 éq. à 250 °C pendant 2 h. Les poudres ont été mélangées avec une référence de Cu(0) cubique dans des proportions massiques 1/1. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748), en orange pour la chalcocite orthorhombique Cu_2S (PDF 00-023-091)

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

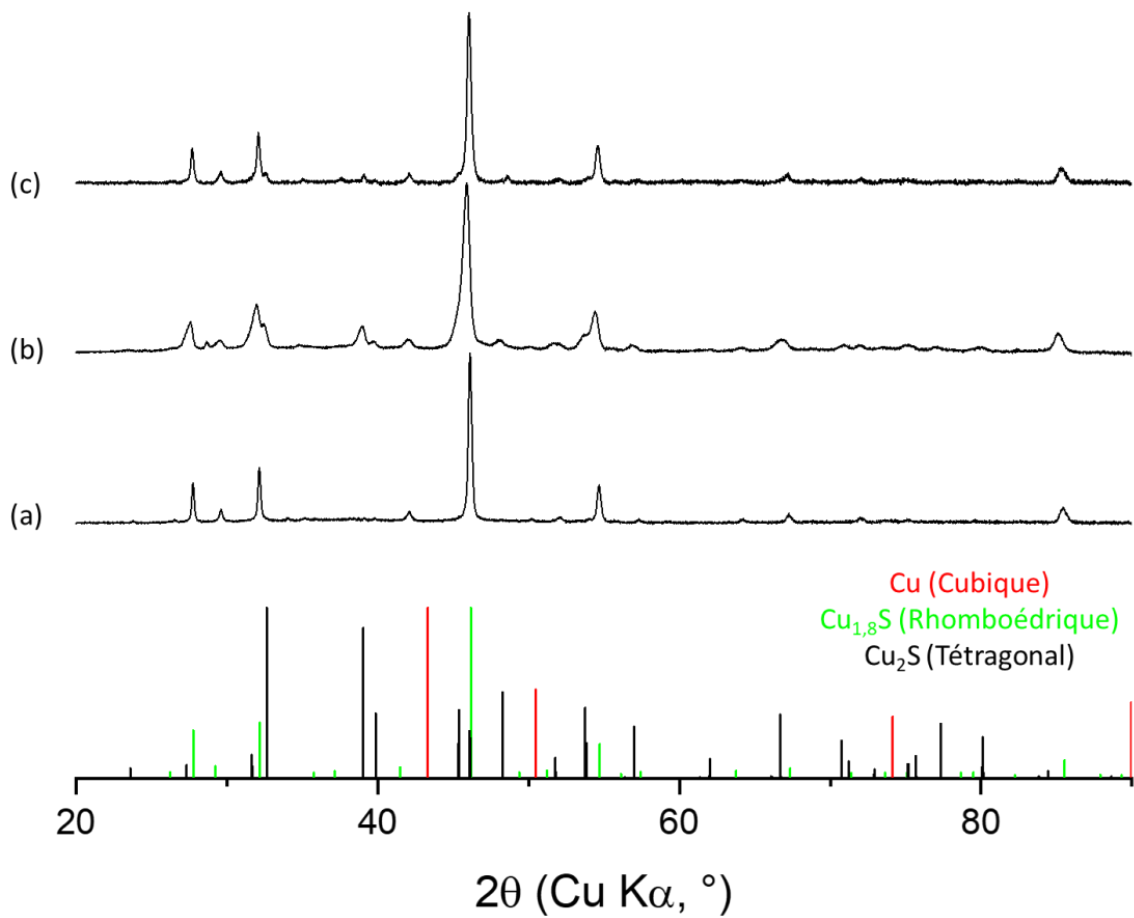


Figure A2 : Diffractogramme RX de plusieurs échantillons de nanoparticules de cuivre sulfurées avec 1 éq.de S. à 250 °C pendant 2 h. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748) et en noir pour la chalcocite tétragonale Cu_2S (COD 2310609)

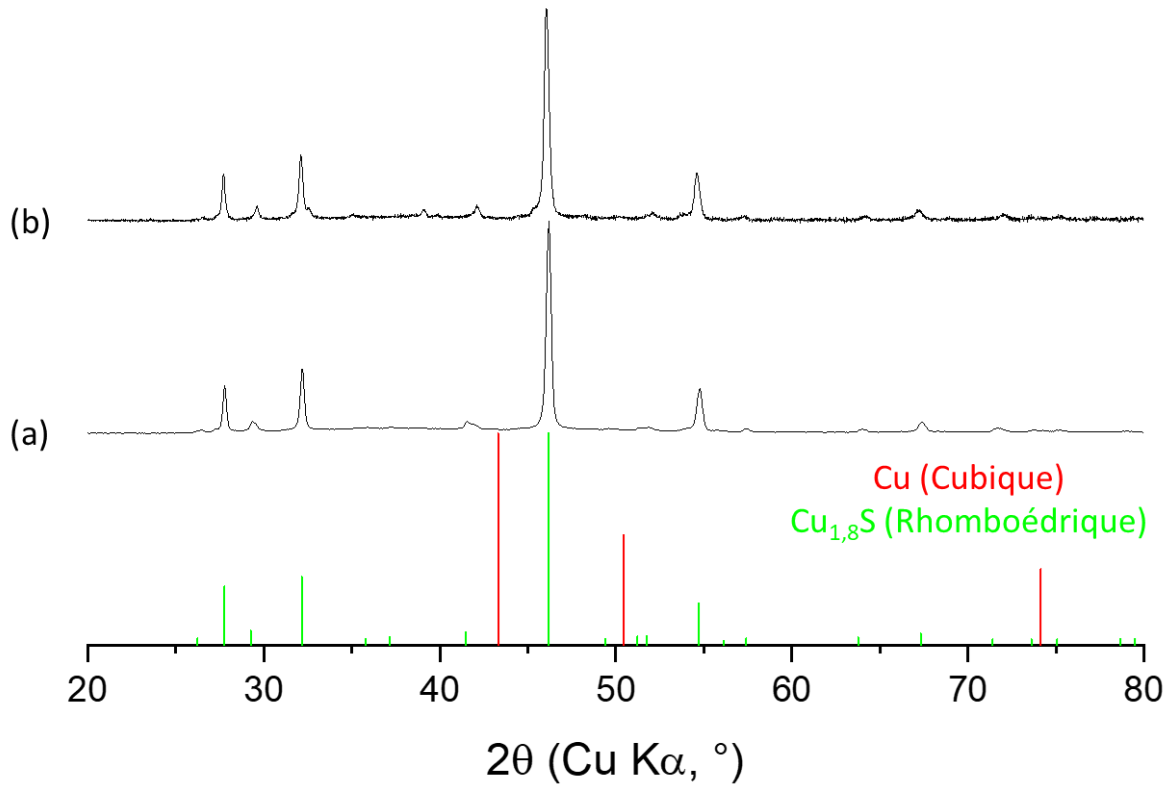


Figure A3 : Diffractogramme RX de plusieurs échantillons de nanoparticules de cuivre sulfurées avec 2 équ. de S. à 250 °C pendant 2 h. Référence DRX pour le cuivre cubique en rouge (COD 9008468), en vert pour la digénite rhomboédrique $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (PDF 00-047-1748)

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

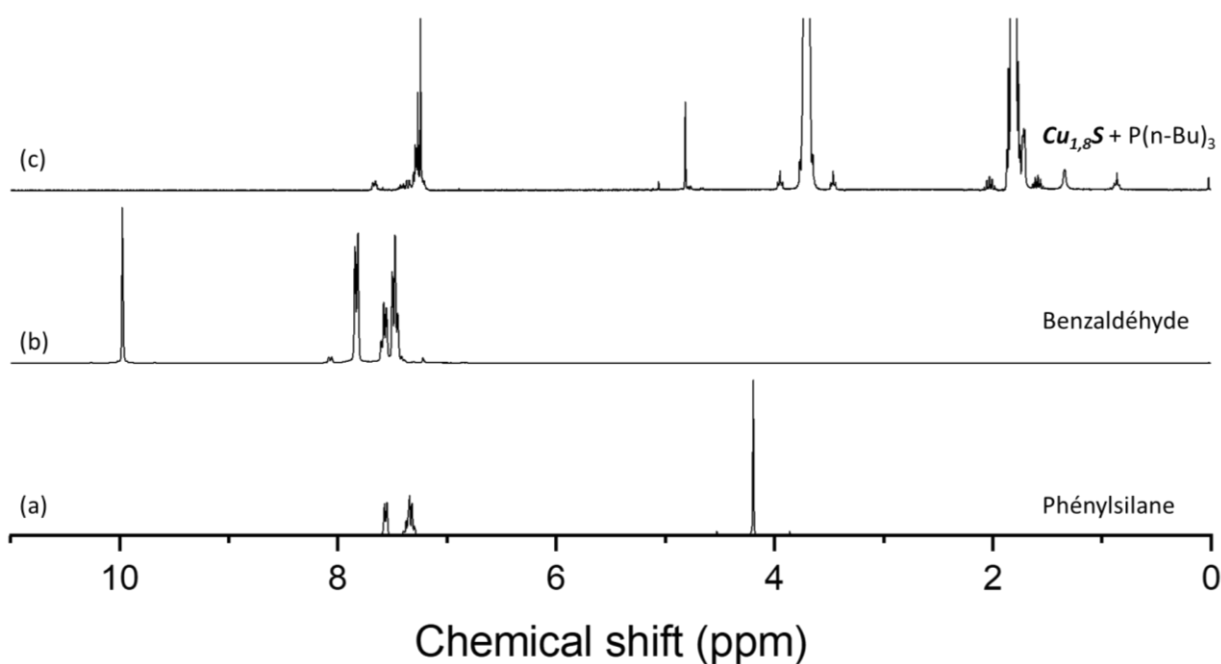


Figure A4 : Spectre RMN ^1H de (a) phénylsilane commercial, (b) benzaldéhyde commercial et (c) d'un aliquot du brut de la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par 0,6 mol% de $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ et de $\text{P}(\text{n-Bu})_3$.

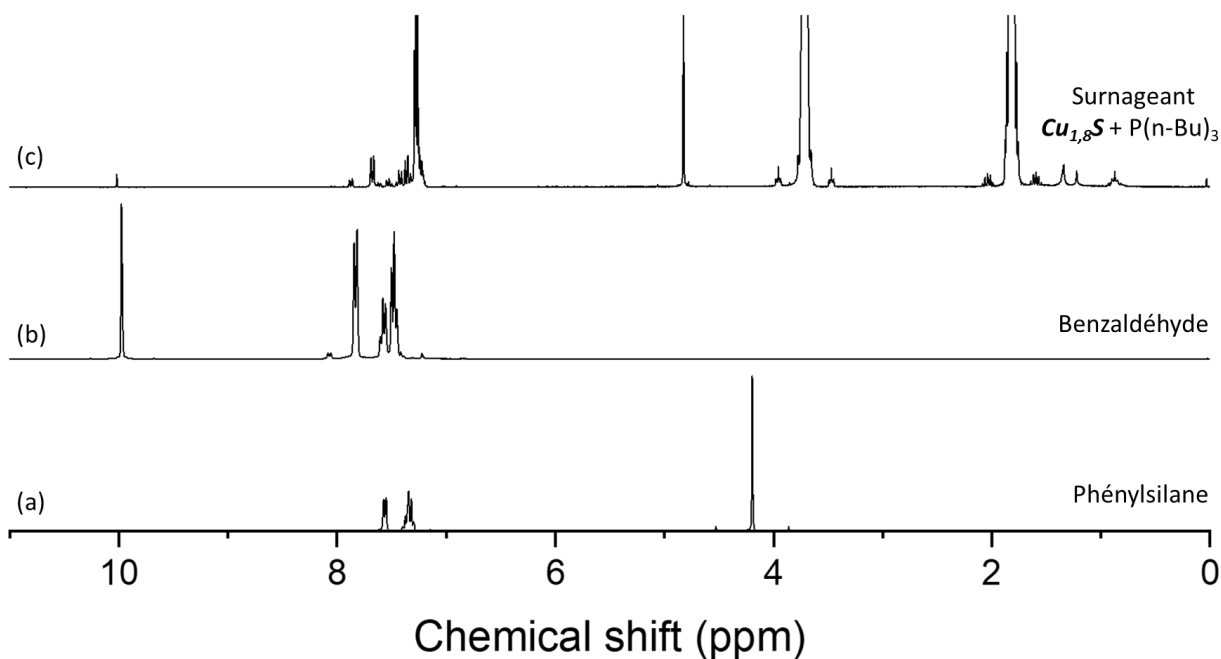


Figure A5 : Spectre RMN ^1H de (a) phénylsilane commercial, (b) benzaldéhyde commercial et (c) d'un aliquot du brut de la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par le surnageant provenant de la centrifugation du brut obtenu par contact entre $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ et $\text{P}(\text{n-Bu})_3$.

Chapitre IV

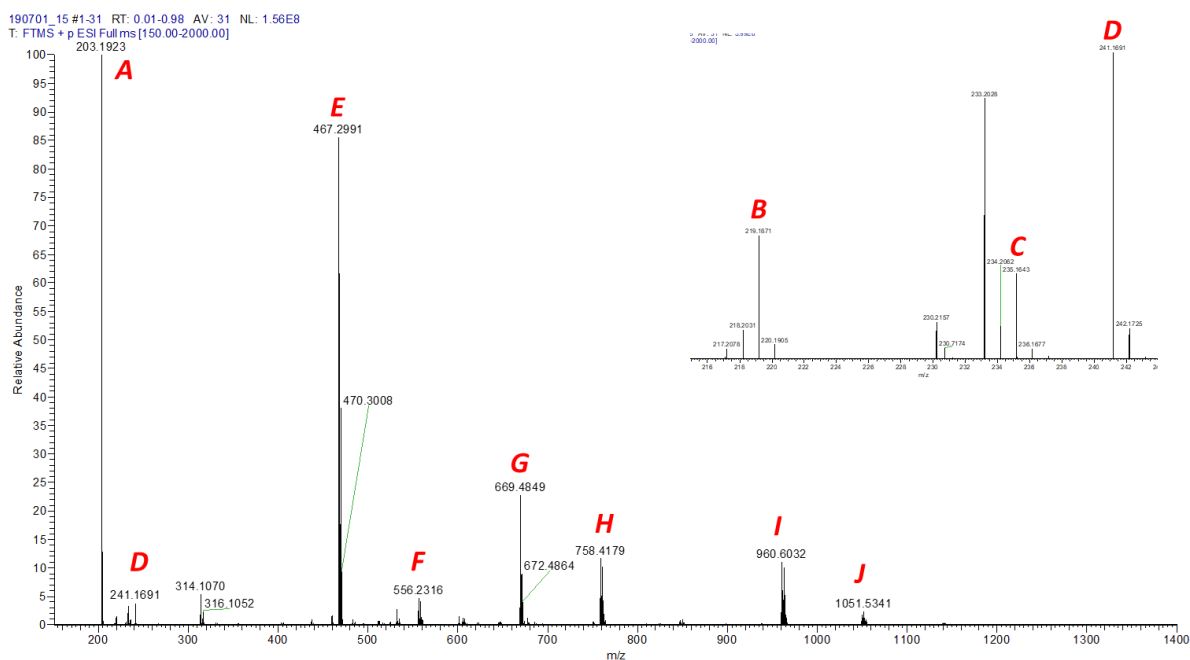


Figure A6 : Spectre de masse obtenu lors de l'expérience de mise en contact des nanoparticules de cuivre sulfurées avec 1 éq. de S avec une solution de $P(n\text{-Bu})_3$ dans le THF.

Entrée	Masse mesurée	Formule chimique proposée	Masse théorique correspondante
A	203,1923	$\text{HPC}_{12}\text{H}_{27}$	203,1929
B	219,1871	$\text{HOPC}_{12}\text{H}_{27}$	219,1880
D	235,1643	$\text{HSPC}_{12}\text{H}_{27}$	235,1649
E	241,1691	$\text{NaOPC}_{12}\text{H}_{27}$	241,1697
F	467,2991	$(P(n\text{-Bu})_3)_2\text{Cu}$	467,2997
G	556,2316	$(P(n\text{-Bu})_3)_2\text{Cu}_2\text{CN}$	556,2323
H	669,4849	$(P(n\text{-Bu})_3)_3\text{Cu}$	669,4847
I	758,4179	$(P(n\text{-Bu})_3)_3\text{Cu}_2\text{CN}$	758,4174
J	960,6026	$(P(n\text{-Bu})_3)_4\text{Cu}_2\text{CN}$	960,6024

Table A1 : Structures ionisées interprétées à partir du spectromètre de masse en Figure A6

11 Partie expérimentale

Synthèses et sulfuration avec S_8 des nanoparticules de cuivre à partir de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ et d'oléylamine

Dans un tricol de 100 mL, l'oléylamine est ajoutée (25,5g, 95,3 mmol, 9,3 eq.) et dégazée par trois cycles de 5 min de vide et de purge par $\text{N}_2(\text{g})$. $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (2,55 g, 9,55 mmol, 1 eq.) est ajouté sous flux de $\text{N}_2(\text{g})$ formant un gel bleu turquoise. Le milieu réactionnel est chauffé à 250 °C pendant 2 h. Sa couleur change progressivement du bleu turquoise, au vert profond, au marron et enfin au noir. On

Sulfuration de nanoparticules de cuivre et tests de stabilité des nanoparticules obtenues en contact avec des phosphines

laisse le milieu réactionnel refroidir à température ambiante et S_8 (0,1, 0,5, 1, 2 ou 10 éq de S) est ajouté en gardant le milieu sous atmosphère inerte. Le milieu est chauffé de nouveau à 250 °C pendant 2 h puis laissé refroidir à T.A. Le brut est séparé dans deux tubes de centrifugations. De l'éthanol (20 mL) est ajouté et les tubes sont agités grâce à un vortex. Les nanoparticules sont ensuite isolées par centrifugation (9000 RPM, 10 min, T.A.). Le surnageant est évacué et les nanoparticules sont redispersées dans l'hexane (20 mL) par sonication. De l'éthanol (20 mL) est ajouté et les tubes sont agités par sonication. Les tubes sont centrifugés (9000 RPM, 10 min, T.A.). Cette opération est répétée 2 fois. Les nanoparticules sont séchées au contact de l'air.

Protocole de synthèses modifié pour la sulfuration de nanoparticules de cuivre issues d'un même batch avec différentes quantités de S_8

La synthèse de nanoparticules de cuivre n'est pas modifiée. En fin de réaction, le tricol est transféré en boîte à gants sans contact avec l'air. Le brut est divisé également dans 4 tubes de Schlenk et la quantité adéquate de S_8 (0,5, 1, 2 ou 10 éq de S) est ajoutée. Les tubes sont plongés dans un bain d'huile à 200 °C pendant 2 h puis laissé refroidir à T.A. La procédure de lavage est reproduite à l'identique en divisant les volumes de solvants par 4.

Test d'activité catalytique du couple nanoparticule et ligand pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de ligands dans le THF (300 μ L, 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le phénylsilane (40 μ L, 0,4 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μ L, 1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre obtenue. Après 2 h d'agitation à température ambiante, un aliquot du brut est analysé par RMN 1H dans le $CDCl_3$.

Identification des espèces issues de la lixiviation des nanoparticules de sulfure de cuivre par $P(n-Bu)_3$

Les nanoparticules de sulfure de cuivre (2,5 mg) sont dispersées dans $P(n-Bu)_3$ (2 mL) et agitées à T. A. pendant 1 semaine. La suspension est ensuite diluée dans le THF (5 mL) et centrifugée (30000 g, 25 min, T.A.). Le surnageant est éliminé et le solide obtenu est redispersé dans le THF (5 mL). Cette opération est répétée 2 fois. Pour les analyses ESI-MS, cette suspension (15 μ L) est diluée dans l'acétonitrile (1 mL).

Protocole expérimental pour tester l'activité catalytique pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde des espèces issues de la lixiviation de nanoparticules de cuivre par $P(n\text{-Bu})_3$

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules de cuivre (2,5 mg, 0,03 mmol, 0,6 mol%) sont dispersées dans le THF (5 mL). Après addition d'une solution de $P(n\text{-Bu})_3$ dans le THF (300 μL , 0,1 M, 0,03 mmol, 0,6 mol%), le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min. Le phénylsilane (40 μL , 0,5 mmol, 1,2 eq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μL , 1 mmol, 1 eq.) sont ajoutés à la suspension rouge sombre obtenue. Après 2 h d'agitation à température ambiante, un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 . Le reste du brut est centrifugé (6500 RPM, 20 min, T.A.) et le surnageant est gardé. Au surnageant sont ajoutés le phénylsilane (40 μL , 0,5 mmol, 1,2 eq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μL , 1 mmol, 1 eq.) et le milieu réactionnel est agité 2 h à T.A. Un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 .

12 Références

- (1) Kumar, P.; Nagarajan, R.; Sarangi, R. Quantitative X-Ray Absorption and Emission Spectroscopies: Electronic Structure Elucidation of Cu₂S and CuS. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1* (13), 2448–2454. <https://doi.org/10.1039/c3tc00639e>.
- (2) Dharsana, U. S.; Sai Varsha, M. K. N.; Khan Behlol, A. A.; Veerappan, A.; Thiagarajan, R. Sulfidation Modulates the Toxicity of Biogenic Copper Nanoparticles. *RSC Adv.* **2015**, *5* (38), 30248–30259. <https://doi.org/10.1039/c4ra17322h>.
- (3) Cheng, G.; Hight Walker, A. R. Transmission Electron Microscopy Characterization of Colloidal Copper Nanoparticles and Their Chemical Reactivity. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396* (3), 1057–1069. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-3203-0>.
- (4) Urbanová, M.; Kupčík, J.; Bezdička, P.; Šubrt, J.; Pola, J. Room-Temperature Sulfidation of Copper Nanoparticles with Sulfur Yielding Covellite Nanoparticles. *Comptes Rendus Chim.* **2012**, *15* (6), 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2012.03.014>.
- (5) Wu, C.; Yu, S. H.; Chen, S.; Liu, G.; Liu, B. Large Scale Synthesis of Uniform CuS Nanotubes in Ethylene Glycol by a Sacrificial Templating Method under Mild Conditions. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16* (32), 3326–3331. <https://doi.org/10.1039/b606226a>.
- (6) Jiang, C.; Zhang, W.; Zou, G.; Xu, L.; Yu, W.; Qian, Y. Hydrothermal Fabrication of Copper Sulfide Nanocones and Nanobelts. *Mater. Lett.* **2005**, *59* (8–9), 1008–1011. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.11.046>.
- (7) Thomson, J. W.; Nagashima, K.; MacDonald, P. M.; Ozin, G. A. From Sulfur-Amine Solutions to Metal Sulfide Nanocrystals: Peering into the Oléylamine-Sulfur Black Box. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (13), 5036–5041. <https://doi.org/10.1021/ja1109997>.
- (8) Yang, Z.; Yang, N.; Pileni, M. P. Nano Kirkendall Effect Related to Nanocrystallinity of Metal Nanocrystals: Influence of the Outward and Inward Atomic Diffusion on the Final Nanoparticle Structure. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (39), 22249–22260. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06000>.
- (9) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database <https://srdata.nist.gov/xps/citation.aspx>. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>.

- (10) Chakraborty, B.; Kalra, S.; Beltrán-Suito, R.; Das, C.; Hellmann, T.; Menezes, P. W.; Driess, M. A Low-Temperature Molecular Precursor Approach to Copper-Based Nano-Sized Digenite Mineral for Efficient Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *Chem. - An Asian J.* **2020**, *15* (6), 852–859. <https://doi.org/10.1002/asia.202000022>.
- (11) Nelson, A.; Ha, D. H.; Robinson, R. D. Selective Etching of Copper Sulfide Nanoparticles and Heterostructures through Sulfur Abstraction: Phase Transformations and Optical Properties. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (23), 8530–8541. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02764>.
- (12) Steimle, B. C.; Lord, R. W.; Schaak, R. E. Phosphine-Induced Phase Transition in Copper Sulfide Nanoparticles Prior to Initiation of a Cation Exchange Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (31), 13345–13349. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c06602>.
- (13) Ha, D. H.; Caldwell, A. H.; Ward, M. J.; Honrao, S.; Mathew, K.; Hovden, R.; Koker, M. K. A.; Muller, D. A.; Hennig, R. G.; Robinson, R. D. Solid-Solid Phase Transformations Induced through Cation Exchange and Strain in 2D Heterostructured Copper Sulfide Nanocrystals. *Nano Lett.* **2014**, *14* (12), 7090–7099. <https://doi.org/10.1021/nl5035607>.
- (14) Ding, X.; Liow, C. H.; Zhang, M.; Huang, R.; Li, C.; Shen, H.; Liu, M.; Zou, Y.; Gao, N.; Zhang, Z.; Li, Y.; Wang, Q.; Li, S.; Jiang, J. Surface Plasmon Resonance Enhanced Light Absorption and Photothermal Therapy in the Second Near-Infrared Window. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (44), 15684–15693. <https://doi.org/10.1021/ja508641z>.
- (15) Schulz, F.; Vossmeier, T.; Bastús, N. G.; Weller, H. Effect of the Spacer Structure on the Stability of Gold Nanoparticles Functionalized with Monodentate Thiolated Poly(Ethylene Glycol) Ligands. *Langmuir* **2013**, *29* (31), 9897–9908. <https://doi.org/10.1021/la401956c>.
- (16) Tang, W.; Henkelman, G. Charge Redistribution in Core-Shell Nanoparticles to Promote Oxygen Reduction. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130* (19), 1–6. <https://doi.org/10.1063/1.3134684>.

Chapitre V : Nouvelle voie de
synthèse de nanoparticules de
cuivre stabilisées par des
carbènes N-hétérocycliques :
mécanisme et caractérisation

Table des matières

1	Synthèse du précurseur de NHC.....	187
2	Synthèse avec 1, 2 et 3 équivalents	188
3	Etude du mécanisme de synthèse.....	192
3.1	Première étape : Réaction entre CuMes et l'Imid bisC ₁₂	193
3.2	Deuxième étape : Réaction avec NaH à température ambiante	195
3.3	Troisième étape : Chauffage du milieu réactionnel au reflux du toluène pendant une nuit 197	
3.3.1	Etude de la réduction de Cu(+I) en Cu(0)	197
3.3.2	Etude des mécanismes moléculaires	198
3.4	Bilan de l'étude mécanistique des synthèses <i>Cu_NHC_1</i> et <i>Cu_NHC_2</i>	203
4	Caractérisation des nanoparticules par absorption des rayons X (XAS)	204
5	Conclusion et perspectives.....	207
6	Annexe.....	209
7	Partie expérimentale	218
8	Références.....	221

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

Dans cette partie, notre objectif est de synthétiser des nanoparticules de cuivre plus stables vis-à-vis des phosphines tertiaires. Nous avons vu au Chapitre 2 que la présence d'une couche d'oxyde pourrait diminuer la stabilité des nanoparticules de cuivre. Nos travaux au Chapitre 3 ne nous ont pas permis d'élucider totalement l'origine de cet oxyde. Une des hypothèses est qu'il soit formé à partir d'oxygène initialement contenu dans les précurseurs des nanoparticules. C'est pourquoi nous proposons dans cette partie une synthèse de nanoparticules à partir de précurseur ne contenant pas d'oxygène.

Au Chapitre 4, nous avons vu que la nature des ligands semblait avoir une influence sur la stabilité des nanoparticules de sulfure de cuivre lors d'ajouts de ligands. De nombreuses études se sont intéressées à l'influence des propriétés des ligands sur la stabilité des nanoparticules métalliques vis-à-vis du milieu extérieur. Les structures des espèces moléculaires discutées dans cette section sont données en Figure 1. Dans le cas du cuivre, c'est l'influence de la nature du ligand sur l'oxydation de nanoparticules de cuivre qui a été principalement étudiée. Fau et *al.*, par exemple, a étudié l'oxydation par l'air des nanoparticules de cuivre par spectroscopie ultraviolet-visible (UV-vis).¹ Les nanoparticules stabilisées par l'hexadécylamine (**A**) sont plus stables comparées à celles stabilisées par l'acide oléique (**B**). Les nanoparticules les plus stables sont celles dont la couronne de ligands est à la fois stabilisée par l'hexadécylamine et une diamine issue de la décomposition du précurseur de cuivre.

Pour ce qui est de la stabilité des nanoparticules vis-à-vis de ligands ajoutés, le cas des nanoparticules d'or vis-à-vis de ligands forts, les thiols, a été étudié en profondeur dans la littérature. Lorsque les ligands stabilisant les nanoparticules d'or sont faibles, l'ajout de thiols conduit à la dégradation des nanoparticules. Ce phénomène a été mis à profit par de nombreux groupes de recherche pour obtenir des nanoparticules d'or de taille inférieure à 2 nm voire des nanoclusters. Le groupe de Chang, par exemple, a synthétisé de petites nanoparticules d'or de 1,6 nm par ajout dans l'eau pendant 72 h du thiol **C** sur des nanoparticules d'or de 2,9 nm stabilisées par le chlorure de tétrakis(hydroxyméthyl)phosphonium (**D**).²

L'utilisation de thiolate pour stabiliser les nanoparticules vis-à-vis des thiols eux-mêmes a été explorée par de nombreux groupes. Claire Goldmann a étudié les dynamiques d'échange entre différents thiols sur des nanoparticules d'or dans ses travaux de thèse.³ Si, dans la plupart des cas, les nanoparticules initiales sont stables, dans d'autres, l'ajout de thiols conduit à une dégradation partielle des nanoparticules pour former des nanoparticules de petites tailles. Par exemple, des objets de tailles inférieures à 1 nm sont observés par microscopie électronique en transmission (MET) après 475 h lors de l'ajout du thiol **E** sur des nanoparticules de 4,6 nm stabilisées par le dodécane-thiol (**F**).

L'utilisation de ligands plus forts semble donc stabiliser les nanoparticules d'or vis-à-vis des thiols. C'est ce constat qui a très certainement poussé certains groupes de recherche à utiliser des ligands encore plus stabilisants : les carbènes N-hétérocyclique (NHC). Le groupe de Johnson a obtenu un résultat encourageant en utilisant des nanoparticules stabilisées par un NHC fonctionnalisé par un groupement polyéthylène glycol (**G**).⁴ Les nanoparticules sont parfaitement stables en présence de glutathione (**H**). Pour les tests d'ajout du 2-mercaptoéthanol (**I**), des mesures d'UV-vis montrent que la morphologie des nanoparticules est globalement conservée. Toutefois, des complexes Au-NHC sont détectés par RMN ¹H après 26 h. Le groupe de Crudden a quant à lui réussi à stabiliser des nanoparticules d'or vis-à-vis des thiols en utilisant un NHC benzimidazolidene bidenté (**J**).⁵ En effet, après 48 h de contact avec le dodécane-thiol (**F**) dans le THF le spectre UV-vis des nanoparticules est inchangé. De plus, aucun signal correspondant à du soufre n'est détecté par spectroscopie électronique X (XPS), ce qui prouve qu'il n'y a pas de thiol sur la surface d'or. La dissolution des nanoparticules d'or stabilisées par des NHC par ajout d'un thiol est un mécanisme connu. Elle consiste en la coordination d'un thiol et le départ d'un complexe Au-NHC. Ainsi, si aucun thiol n'est détecté à la surface de la nanoparticule cela prouve indirectement qu'il n'y a pas de dissolution de la nanoparticule d'or.

Bien entendu, nous ne pouvons pas comparer un à un les exemples cités ci-dessus car les tests de stabilité sont réalisés vis-à-vis de thiols différents et dans des conditions de réaction, notamment de solvants, différentes. Ces exemples montrent cependant qu'utiliser des ligands très forts, tels que les NHC, est une stratégie pertinente pour obtenir des nanoparticules stables vis-à-vis de l'ajout de ligands extérieurs. Dans ce chapitre, nous allons réaliser la synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC dans le but d'évaluer leur stabilité vis-à-vis de bases de Lewis.

La synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC est un champ nouveau. Notre groupe a reporté la première synthèse de ce type en 2019, les nanoparticules obtenues sont stabilisées par le 1,3-didodecylimidazolidene (**K**).⁶ Cette synthèse utilise un composé exotique, un adduit d'un NHC et d'un borane, en tant que précurseur de NHC et agent réducteur. Dans ces travaux de thèse, nous avons voulu proposer une synthèse plus accessible. Nous avons donc remplacé le NHC-BH₃ par le bromure de 1,3-didodecylimidazolidium (ImidbisC₁₂), un précurseur de NHC plus facile à synthétiser, et nous avons utilisé NaH en tant que réducteur. Nous utiliserons le cuivre mésityl (CuMes) en tant que précurseur de cuivre. Ce précurseur a pour avantage d'être soluble dans certains solvants organiques comme le toluène. De plus, il ne contient pas d'oxygène, ce qui est un point remarquable puisque nous souhaitons éviter toute oxydation des nanoparticules de cuivre.

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N- hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

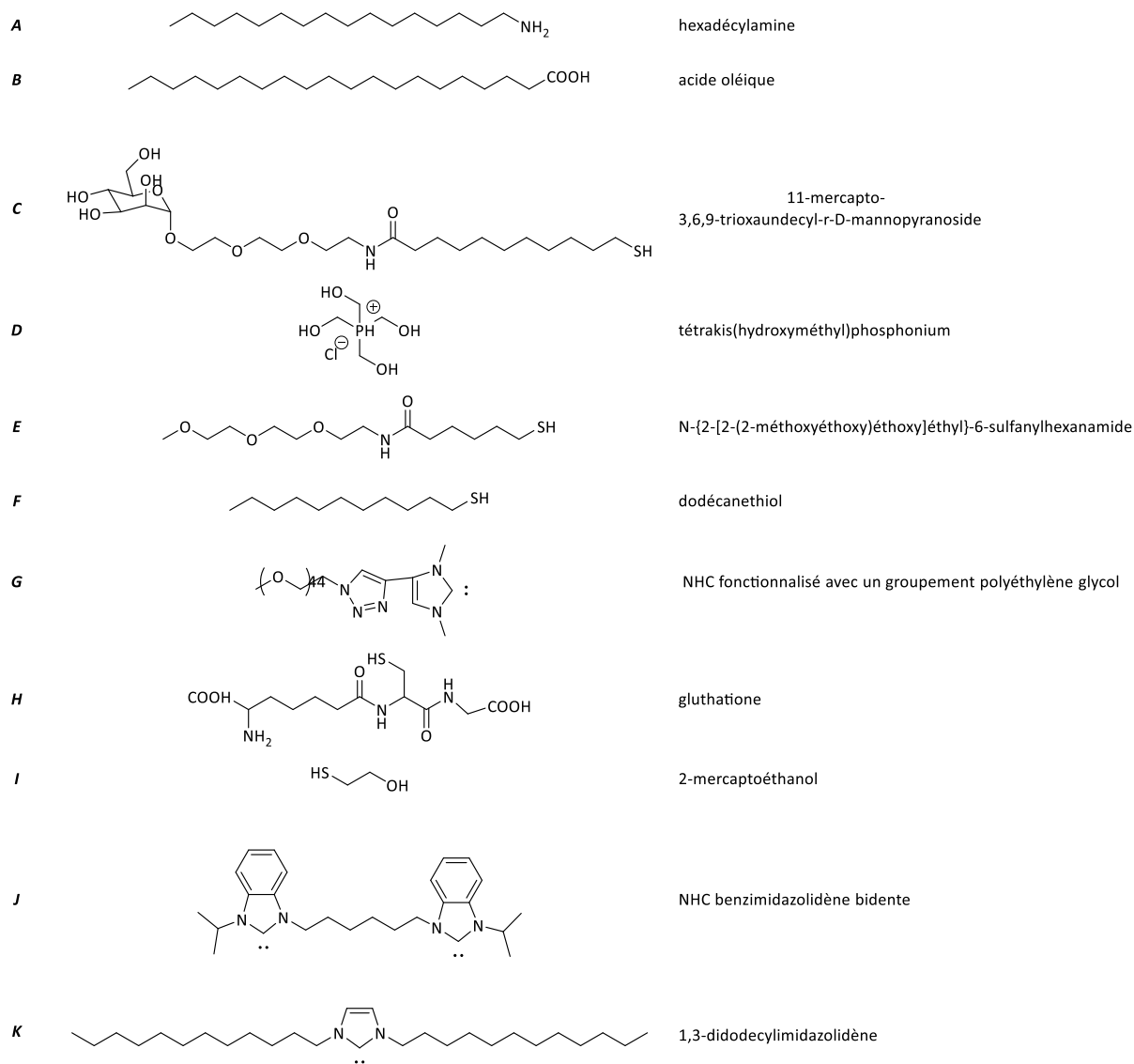


Figure 1 : Structures des espèces moléculaires discutées dans cette partie

1 Synthèse du précurseur de NHC

Le précurseur de NHC que nous avons utilisé est le bromure de 1,3-didodécylimidazolium (ImidbisC₁₂), représenté sur la Figure 2. Ce précurseur n'est pas commercial mais peut-être synthétisé en grande quantité en une étape à partir de produits commerciaux : l'imidazole, le bromododécane et NaH. Plusieurs batches d'ImidbisC₁₂ ont été produits pendant ces travaux *via* une procédure de la littérature modifiée.⁷ Les premiers ont été synthétisés par Alexandre Porcheron (LCMCP et IPCM, Sorbonne Université) et le dernier par moi-même. Nous allons décrire brièvement le protocole ici. L'imidazole est déprotonée par NaH dans le tétrahydrofurane (THF) sous atmosphère inerte puis le bromododécane est ajouté. L'alkylation des deux azotes de l'imidazole est réalisée en agitant le milieu à T.A. pendant 1 h puis en chauffant au reflux du THF pendant 48 h. Les détails de la procédure de

synthèse et de lavage sont donnés dans la partie expérimentale. Le bromure de 1,3-didodécylimidazolium est obtenu sous la forme d'une poudre blanche. La caractérisation RMN ^1H et RMN ^{13}C du produit obtenu est donnée en Figure A1. Celui-ci contient parfois des traces du produit de monoalkylation de l'imidazole non éliminés pendant les étapes de lavage. Nous constatons que le carbone portant le H labile du cycle hétéroaromatique n'est pas détecté en RMN ^{13}C .

2 Synthèse avec 1, 2 et 3 équivalents

Les nanoparticules ont été synthétisées en utilisant une procédure en deux étapes. Le milieu réactionnel est conservé sous atmosphère inerte pendant toute la procédure de synthèse. Celle-ci est résumée en Figure 2. Les synthèses ont été réalisées avec 1, 2 et 3 éq d'ImidbisC₁₂. Nous ferons référence aux échantillons issus de ces 3 synthèses avec les abréviations ***Cu_NHC_1***, ***Cu_NHC_2*** et ***Cu_NHC_3***. Premièrement, 1 éq de CuMes et 1, 2 ou 3 éq. d'ImidbisC₁₂ sont mis à réagir dans le toluène sec pendant 2 h. NaH est ensuite ajouté dans le milieu réactionnel et le toluène est porté à reflux pendant 16 h. La réaction donne une suspension rouge sombre et un précipité noir. Le brut est ensuite centrifugé à 30000 RPM et lavé à l'hexane sous atmosphère inerte deux fois (voir les détails en partie expérimentale). Les poudres gris-noir obtenues ont d'abord été caractérisées par XPS. Un signal très intense correspondant au sodium est toujours obtenu. Aucun signal correspondant au cuivre n'a été détecté pour les trois échantillons. Ceci semble suggérer que le produit obtenu est majoritairement constitué du NaH introduit en excès pendant la réaction. Pour confirmer cette hypothèse, une analyse MET a été réalisée sur l'échantillon obtenu avec 3 éq. d'ImidbisC₁₂ (Figure 3). NaH est détecté sous la forme d'un sel dont les cristaux ont une taille d'environ 10 μm . En utilisant un plus fort grossissement, on constate la formation de nanoparticules ayant des tailles comprises entre 1 et 10 nm. Nous supposons que ces nanoparticules sont des nanoparticules de cuivre. La coloration rouge sombre du brut de synthèse, caractéristique des nanoparticules de cuivre de cette taille, soutient cette hypothèse.⁸ Selon nous, celles-ci n'ont pas été détectées par XPS car elles sont présentes en quantité moindre comparée à NaH.

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N- hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

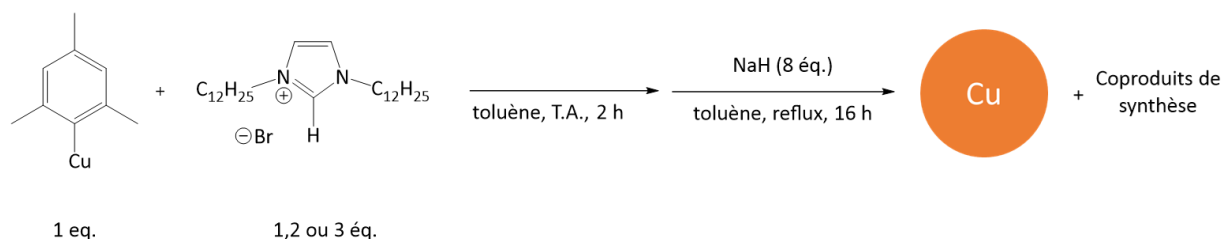


Figure 2 : Procédure de synthèse des nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC

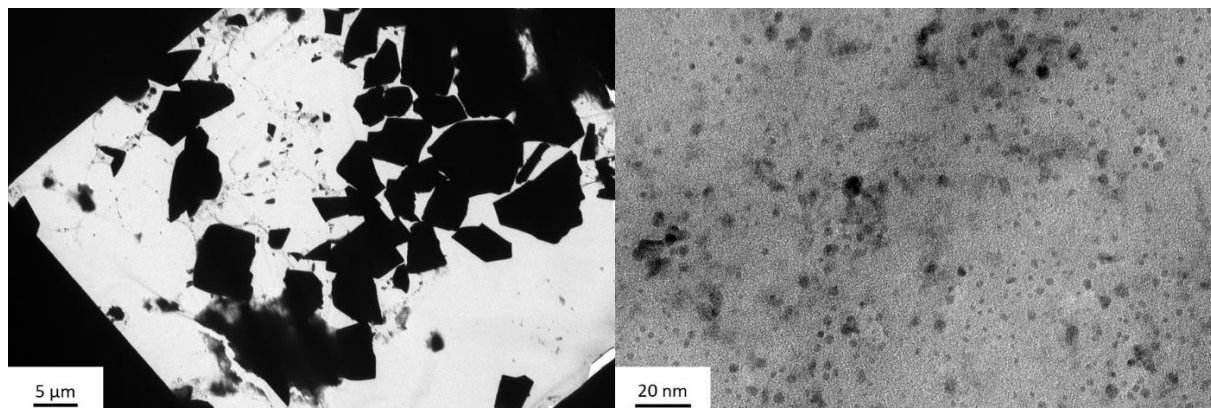


Figure 3 : Clichés MET de la poudre isolée après la synthèse 3 éq ImidbisC12

Dans le but de séparer les nanoparticules de cuivre du sel, la synthèse est reproduite avec une légère modification. Le brut de réaction est centrifugé avec une faible vitesse de rotation (1000 RPM, 6 min) pour faire précipiter les sels. Le surnageant garde sa couleur rouge profond ce qui suggère que les nanoparticules ne précipitent pas pendant cette étape. Le surnageant est conservé, centrifugé à 30000 RPM et lavé à l'hexane sous atmosphère inerte deux fois (voir les détails en partie expérimentale).

Les clichés MET réalisés montrent que les plus gros cristaux de sels ont été éliminés. Néanmoins des cristaux de sels de quelques centaines de nanomètres sont détectés. Les nanoparticules sont toujours observées.

Un signal de Cu est obtenu par XPS pour les trois échantillons. Ceci confirme que l'amélioration de la procédure de lavage nous a permis d'avoir plus de nanoparticules de cuivre dans le solide obtenu en fin de synthèse. Les régions CuLM2 et N1s des spectres XPS sont données en Figure 4B et Figure 4C. L'analyse élémentaire est donnée dans la Table A1. Les signaux des transitions Auger du cuivre (CuLM2) sont intrinsèquement complexes à analyser. Pour les interpréter, nous les avons donc comparés à des spectres de références de CuMes, de Cu(0) et des nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC obtenues par Frogneux et *al.* que l'on notera **Cu_NHC_ref** (Figure 4A).⁶ Pour **Cu_NHC_1** et **Cu_NHC_3**,

on retrouve les deux transitions majeures, marquées par des flèches rouges, des signaux Cu(0) et **Cu_NHC_ref** respectivement à 566 à 569 eV. Pour ce qui est des transitions mineures, marquées par des flèches bleues, on ne retrouve qu'une transition pour **Cu_NHC_1** à 572 eV. Les échantillons **Cu_NHC_1** et **Cu_NHC_3** sont donc formés de Cu(0). La comparaison avec le spectre obtenu pour CuMes nous permet de dire que si de l'oxyde est formé, il est présent en quantité très minoritaire. Les transitions mineures ne sont pas toutes détectées du fait de la faible quantité de cuivre dans l'échantillon et du faible rapport signal/bruit du spectre obtenu. Le spectre de **Cu_NHC_2** est très similaire à celui de CuMes. Cela indique que cet échantillon est formé de cuivre oxydé. Pour la région N1s, les deux spectres obtenus pour **Cu_NHC_1** et **Cu_NHC_3** possèdent le même pic caractéristique d'un NHC coordonné à une surface de cuivre métallique à 400,6 eV. Pour **Cu_NHC_2**, un épaulement supplémentaire à 401,3 ppm dans la région où est attendu l'azote du 1,3-didodécylimidazolium est obtenu.

Nous pouvons affirmer grâce à ces mesures XPS que les échantillons **Cu_NHC_1** et **Cu_NHC_3** sont formés de nanoparticules de cuivre métallique stabilisées par des NHC. Les espèces détectées pour l'échantillon **Cu_NHC_2** sont typiques de la dégradation de nanoparticules de cuivre et de NHC par l'oxygène et par l'eau. Une imprécision expérimentale conduisant à l'entrée d'air lors du lavage de cet échantillon est très certainement responsable de la dégradation de l'échantillon **Cu_NHC_2** formé originellement de nanoparticules de cuivre stabilisées par NHC. Nous n'avons donc pas poursuivi l'interprétation des spectres correspondant à cet échantillon. L'analyse élémentaire de la surface obtenue (par l'XPS) pour **Cu_NHC_1** et **Cu_NHC_3** nous livre des informations supplémentaires sur l'échantillon. Le Cu et le Na sont obtenus dans un même ordre de grandeur : ils représentent respectivement 4,4 % et 4,1 % pour **Cu_NHC_1** et 2,6 % et 6,6 % pour **Cu_NHC_3**. Cela est en accord avec une grande quantité de sels dans l'échantillon. Des mesures d'analyse élémentaire permettant d'obtenir la composition chimique de tout l'échantillon, par la technique de spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie réalisées grâce à un microscope électronique à balayage (MEB-EDX) ou de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) nous permettrait de confirmer ce point.

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

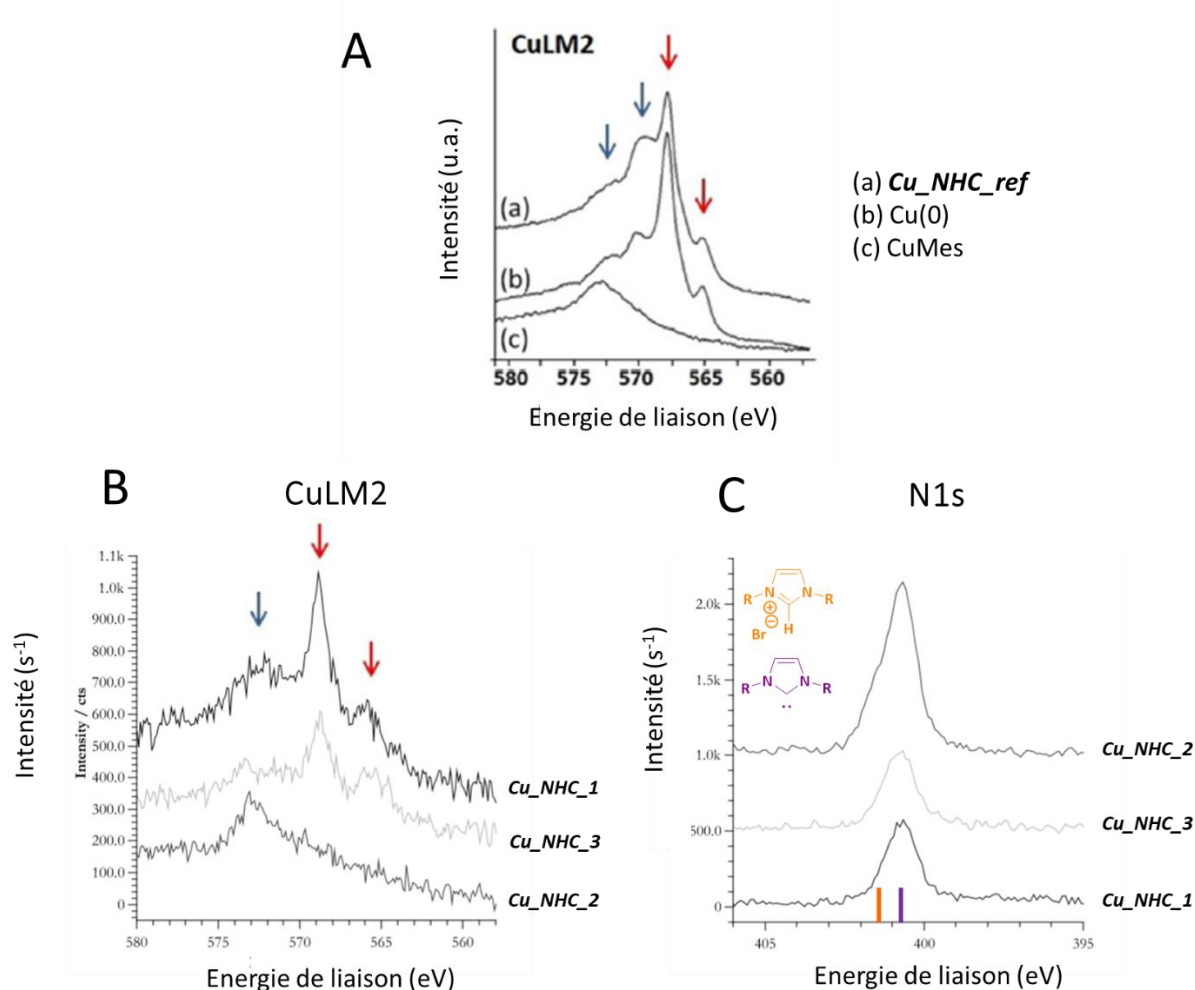


Figure 4 : (a) Région CuLM2 des spectres XPS de *Cu_NHC_ref*, d'une référence de Cu(0) et de CuMes ; la figure est adaptée de la réf 6. (b) Région CuLM2 et (c) région N1s des spectres XPS de *Cu_NHC_1*, *Cu_NHC_2* et *Cu_NHC_3*. La position des autres références utilisées est donnée par des barres verticales de couleur.

La synthèse que nous proposons nous permet donc d'obtenir des nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC à partir de précurseurs plus accessibles. Lors de ces synthèses, des quantités de poudre comprises entre 5 et 10 mg sont généralement obtenues. Si l'on considère que cette poudre est uniquement composée de cuivre, le rendement de la synthèse est compris entre 25 % et 50 %. Cette valeur est très surestimée car l'échantillon est composé des ligands organiques de surface et de sels. Nous pouvons donc dire que le rendement de la synthèse est faible. Dans le but de proposer des perspectives d'amélioration de cette voie de synthèse et d'identifier le chemin réactionnel menant à la formation des nanoparticules, nous avons réalisé une étude mécanistique de la synthèse.

3 Etude du mécanisme de synthèse

Le mécanisme de la synthèse a été étudié pour 1, 2 et 3 éq. d'imidazolium. Les réactions ont été effectuées dans le toluène- d_8 en divisant l'échelle de la réaction par 10 dans des tubes RMN Young. Ces tubes peuvent être fermés hermétiquement pour garder le milieu réactionnel sous atmosphère inerte lors de l'analyse RMN. Des analyses RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ont été réalisées à chaque étape de la réaction. Une étape de réaction a été ajoutée pour **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3** (*n.b.* : nous réutilisons la même nomenclature que dans la section précédente, mais les échantillons analysés ci-dessous sont bien ceux produits par l'étude *in situ*). Au lieu de chauffer directement le milieu réactionnel au reflux du toluène après ajout de NaH, le milieu est laissé à réagir 2 h à T.A., l'étape de chauffe est ensuite faite normalement (voir les détails dans la partie expérimentale). La procédure de synthèse est résumée dans la Figure 5.

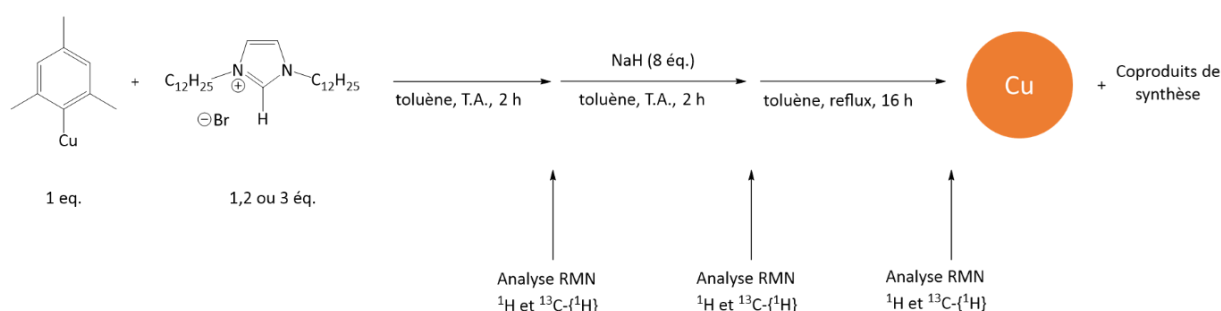


Figure 5 : Synthèse des nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC suivie par RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$

Dans ce suivi mécanistique, des variations de déplacement chimique de l'ordre de 0,5 ppm en RMN ^1H et de l'ordre de 0,3 ppm en RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ ont été observées pour des produits connus ou identifiés grâce à la multiplicité et l'intégration des pics RMN. Ainsi, nous ne discuterons que de variations importantes de déplacement chimique, supérieure à 1 ppm dans l'analyse des spectres. L'imidazolium et le CuMes que nous utilisons ne sont pas toujours purs. Ainsi, pour faciliter la lecture de l'interprétation proposée, les intégrations des spectres RMN ^1H ont été arrondies à 0,5 ou 1 équivalent près. Les intégrations non arrondies obtenues et les bilans réactionnels associés pour **Cu_NHC_1**, **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3** sont donnés dans les Figure A9, Figure A10, Figure A11 et Figure A12.

3.1 Première étape : Réaction entre CuMes et l'Imid bisC₁₂

Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C-^{{1}H} pour la première étape sont respectivement donnés en Figure 6 et en Figure A2. Dans tous les cas, pour la première étape, la RMN ¹H montre la consommation complète du cuivre mésityl et d'un équivalent d'ImidbisC₁₂. Celui-ci est donc complètement consommé pour la synthèse **Cu_NHC_1**. Le mésitylène caractérisé par deux singulets à 6,66 ppm et 2,14 ppm avec un ratio de 1 pour 3 est formé. Un autre produit possédant une signature semblable à l'ImidbisC₁₂ est détecté. Il possède les mêmes signaux que l'ImidbisC₁₂ décalés, sauf le signal du proton labile de l'imidazolium qui est absent.

Ces résultats suggèrent que CuMes réagit en tant que base de Brønsted avec l'ImidbisC₁₂ pour former le NHC correspondant. Dès sa formation, le NHC réagit avec les ions Cu⁺ et Br⁻ libres pour former le complexe Cu(NHC)Br. L'équation de cette transformation et les bilans de matière pour les trois synthèses sont donnés en Figure 7. Le nombre d'équivalent initial d'ImidbisC₁₂ introduit est noté **N**.

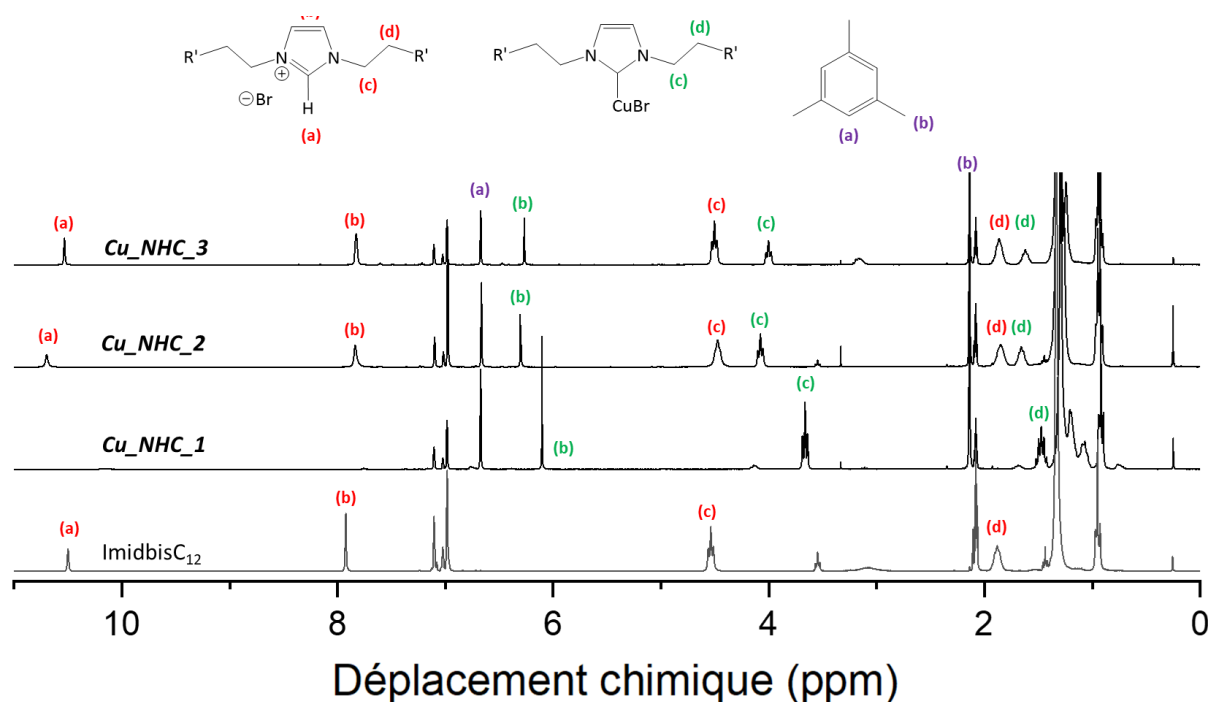


Figure 6 : Spectres RMN ¹H obtenus après la première étape des synthèses **Cu_NHC_1**, **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3** et de l'ImidbisC₁₂

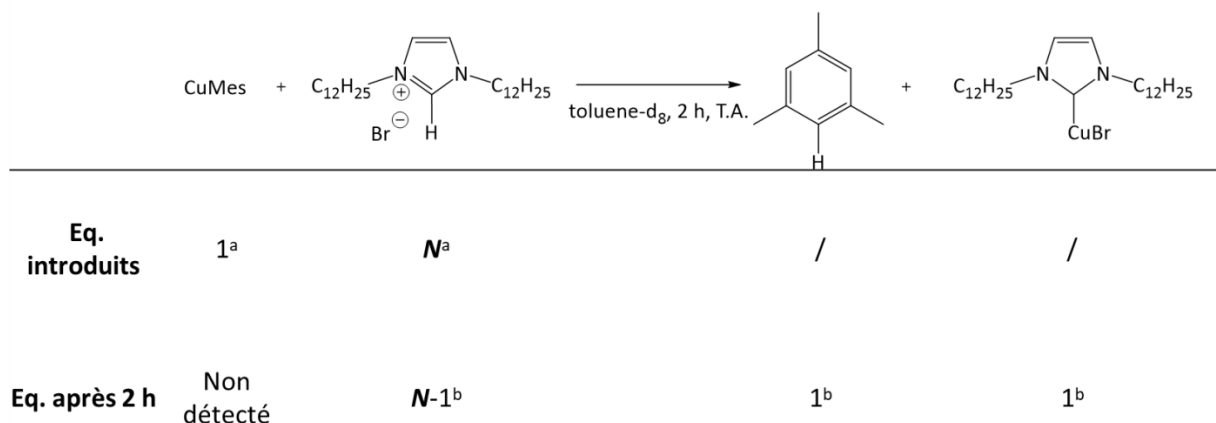


Figure 7 : Equation et bilan de matière pour la réaction entre CuMes et l'ImidbisC₁₂. La lettre **N** représente le nombre d'équivalents d'imidazolium introduits initialement. Notes du tableau : a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenus par intégration du spectre RMN ¹H.

La formation du complexe Cu(NHC)Br a été confirmée par un pic à 508,36887 m/z dans le spectrogramme de masse par ionisation utilisant un électronébuliseur (ESI-MS) du brut de réaction dilué dans l'acétonitrile. Ce pic correspond au complexe Cu(NHC)CN⁻. Nous avons déjà vu la présence de cet ion CN⁻ lors de mesure de masse aux Chapitres 2 et 4. Il est formé pendant l'analyse et se substitue vraisemblablement à l'ion Br⁻.

Les résultats en RMN ¹³C-{¹H} sont en accord avec la réaction proposée. Le mésitylène est formé. Deux de ses trois pics sont détectés en RMN ¹³C : à 21,2 ppm et à 127,3 ppm. Le troisième se superpose avec l'un des pics du toluène-d₈. Dans le cas de la synthèse **Cu_NHC_1**, le signal caractéristique de l'imidbisC₁₂ à 122,6 ppm disparaît après réaction. De manière surprenante, le signal attendu entre 165 et 205 ppm pour le carbone carbénique d'un complexe cuivre NHC n'est pas détecté.⁹ Deux signaux respectivement à 119,6 et 51,1 ppm sont cependant obtenus. Ces signaux se trouvent dans les mêmes régions que les pics du carbone éthylénique et du premier carbone lié à l'azote de la chaîne dodécyl de l'imidbisC₁₂. Nous les attribuons donc aux mêmes carbones pour l'espèce Cu(NHC)Br. Pour les synthèses **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3**, on retrouve à la fois les signaux correspondant au complexe Cu(NHC)Br et à l'imidazolium restant. Ceci est en accord avec l'hypothèse proposée.

3.2 Deuxième étape : Réaction avec NaH à température ambiante

Regardons maintenant les résultats pour la deuxième étape. Cette étape n'a pas été étudiée pour **Cu_NHC_1** car la seule réaction envisageable est la réduction de Cu(NHC)Br en présence NaH qui n'a pas été observée expérimentalement à température ambiante lors des essais préliminaires de synthèse. Nous obtenons des résultats très différents pour **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3**. Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ sont respectivement donnés en Figure 8 et en Figure A3.

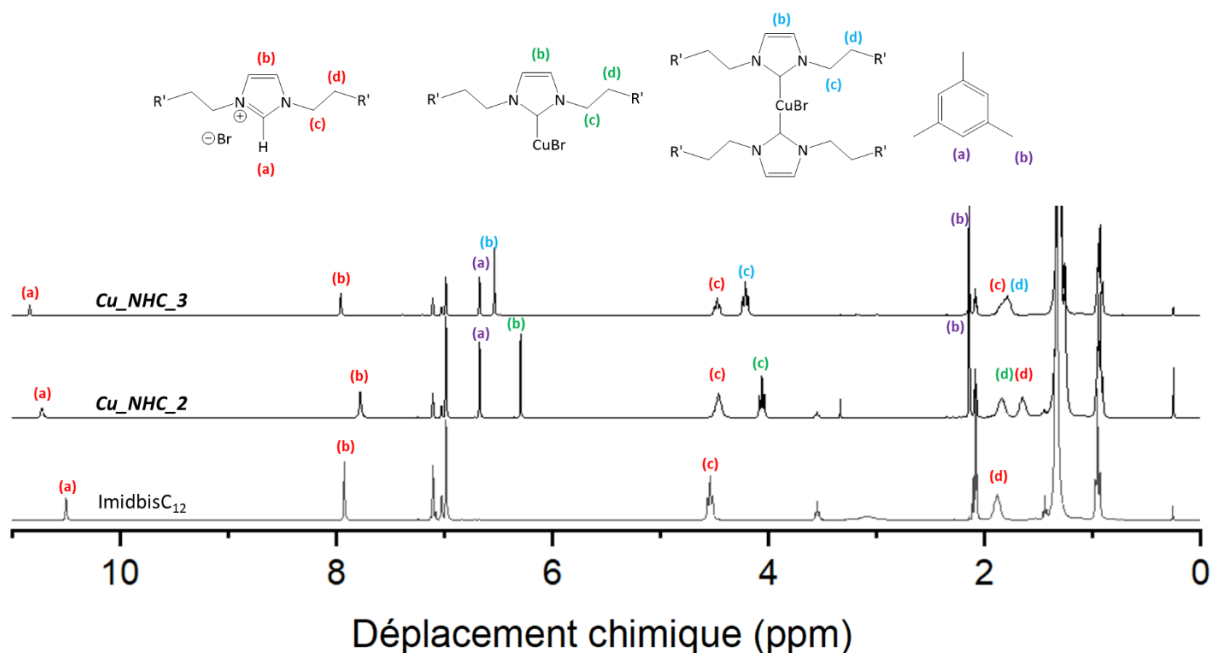


Figure 8 : Spectres RMN ^1H obtenus après la deuxième étape des synthèses **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3** et de l'ImidbisC₁₂

Pour **Cu_NHC_2**, le signal est quasiment inchangé. On observe une légère variation de l'intégration des signaux correspondant à Cu(NHC)Br. Tout se passe comme si NaH ne participait pas à la réaction à température ambiante.

Pour **Cu_NHC_3**, l'intégration des signaux correspondant à l'ImidbisC₁₂ diminue de 1 éq. Des signaux similaires à ceux détectés pour Cu(NHC)Br mais légèrement décalés vers les grands déplacements chimiques avec une intégration correspondant à 2 éq sont obtenus. Pour expliquer ces résultats, nous proposons que NaH déprotone 1 éq d'imidazolium en NHC (Figure 9a). Le NHC réagit avec le complexe Cu(NHC)Br pour former un complexe Cu(NHC)₂Br (Figure 9b). En RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, on retrouve les mêmes signaux qu'avant l'ajout de NaH, cependant l'intensité des pics de l'imidazolium comparée à celle des pics du complexe Cu(NHC)Br est diminuée. Un signal supplémentaire d'intensité faible est cependant détecté à 184,9 ppm. Selon nous, ce pic correspond au carbone carbénique du complexe Cu(NHC)₂Br. Ces résultats sont cohérents avec la formation d'un complexe Cu(NHC)₂Br. Nous en concluons que les

deux complexes ont des signatures très similaires en RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ et en RMN ^1H mis à part la présence supplémentaire du signal correspondant au carbone carbénique pour $\text{Cu}(\text{NHC})_2\text{Br}$ en RMN ^{13}C .

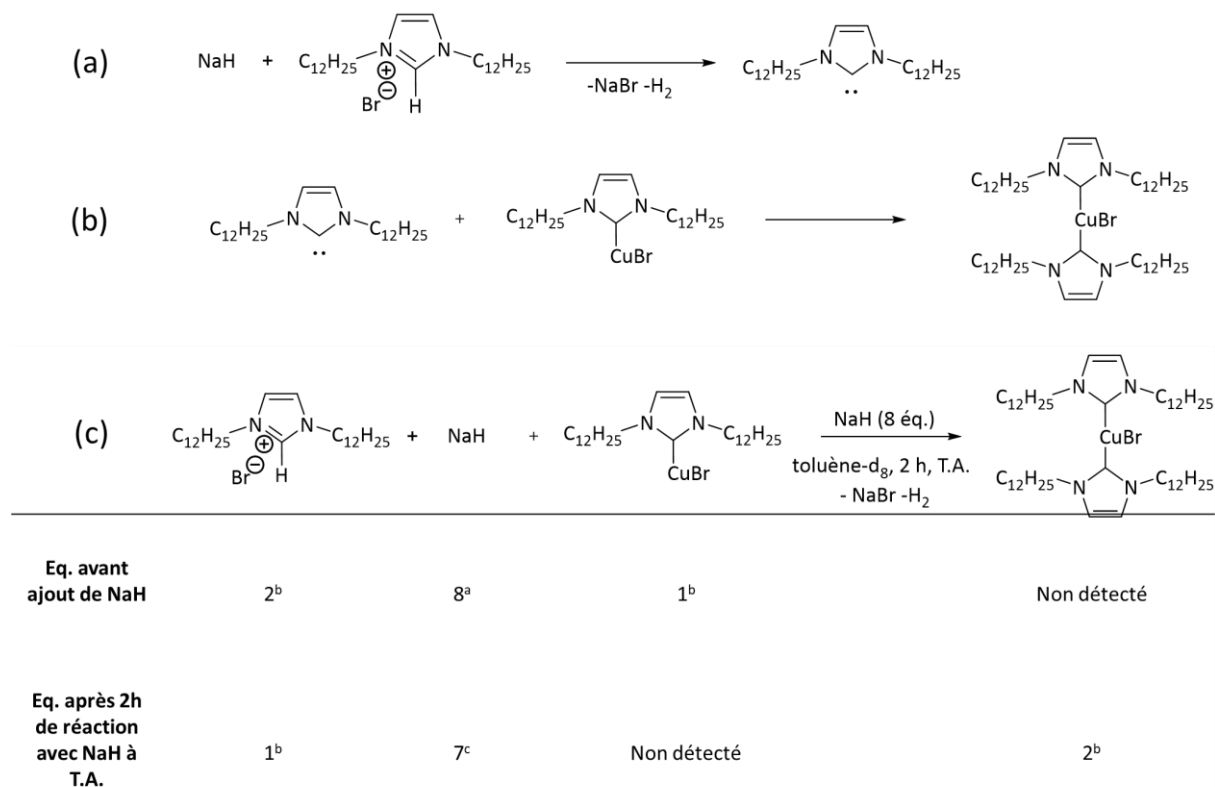


Figure 9 : (a) Réaction de déprotonation de l'imidbisC₁₂ par NaH (b) Formation de $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}_2$ à partir de $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}$ et (c) Réaction bilan et bilan de matière pour la deuxième étape de la synthèse **Cu₂NHC₃**. Notes du tableau : a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenu par intégration du spectre RMN ^1H . c : nombre d'équivalents déduit de l'avancement calculé pour la réaction

Ces deux manipulations ont été réalisées avec deux batchs d'imidbisC₁₂ différents. Nous avons supposé que la différence de réactivité de NaH provenait de différences entre les deux batchs et non de la quantité d'imidbisC₁₂ présent dans le milieu. L'analyse par RMN ^1H et RMN ^{13}C des deux batchs donne des résultats similaires. Le batch 1 présente cependant des impuretés supplémentaires absentes dans le batch 2. Les spectres RMN ^1H des deux batchs sont donnés en Figure A4.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons comparé la réactivité de NaH avec l'imidazolium seul pour les deux batchs. Nous avons réalisé la réaction de l'imidazolium avec une base très forte, le *n*-butyllithium (*n*-BuLi), pour obtenir une signature RMN du produit issu de la déprotonation de l'imidazolium (voir les détails dans la partie expérimentale). Le *n*-BuLi a déjà été utilisé avec succès pour la déprotonation du chlorure de 1,3-dimesitylimidazolium.¹⁰ Les spectres RMN ^1H et $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ sont respectivement donnés en Figure A5 et en Figure A6. Après réaction, le signal correspondant au H acide de l'imidazolium à 10-11 ppm n'est plus observé. Le signal correspondant aux protons

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

éthyléniques de l'imidazolium est décalé de 1,5 ppm vers les faibles déplacements chimiques. L'imidazolium est donc bien déprotoné. En RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, le signal caractéristique des protons éthyléniques de l'imidazolium à 122,6 ppm n'apparaît plus. Un autre signal à 118,7 ppm, qui pourrait correspondre au proton éthylénique du NHC, est détecté. Cependant aucun signal de déplacement chimique compris entre 210 et 220 ppm caractéristique du carbone carbénique d'un NHC n'est détecté. Il est possible que comme dans le cas de l'imidazolium et de $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}$ le signal n'apparaisse pas mais que le composé soit tout de même formé. Deux signaux supplémentaires à 129,3 et 125,6 ppm sont obtenus. Il s'agit certainement d'impuretés du *n*-BuLi. (voir les détails dans la partie expérimentale)

Dans le cas du batch 1, le spectre RMN ^1H est très similaire à celui de l'imidazolium déprotoné tandis que pour le batch 2, seul l'imidazolium est détecté. Les deux batchs se comportent donc différemment vis-à-vis de NaH. Nous supposons qu'une ou plusieurs des impuretés présentes dans le batch 1 catalysent la réaction de déprotonation de l'imidazolium par NaH. C'est la réactivité intrinsèque de l'imidazolium qui nous intéresse dans le cadre de cette étude mécanistique, nous n'avons donc pas poursuivi l'interprétation des données pour la synthèse **Cu_NHC_3** pour laquelle les impuretés interfèrent dans la réactivité du composé pur.

3.3 Troisième étape : Chauffage du milieu réactionnel au reflux du toluène pendant une nuit

3.3.1 Etude de la réduction de $\text{Cu}(+I)$ en $\text{Cu}(0)$

Nous nous sommes d'abord intéressés au mécanisme de réduction du $\text{Cu}(+I)$ en $\text{Cu}(0)$. Pour commencer nous avons réalisé la réaction sans NaH. En fin de réaction, le milieu réactionnel est toujours transparent et aucun solide n'a été formé. Cela confirme que NaH est bien nécessaire pour la réduction du cuivre. Deux mécanismes sont possibles : soit NaH agit en tant que réducteur (Figure 10a) soit NaH catalyse la dismutation du $\text{Cu}(I)$ (Figure 10b).

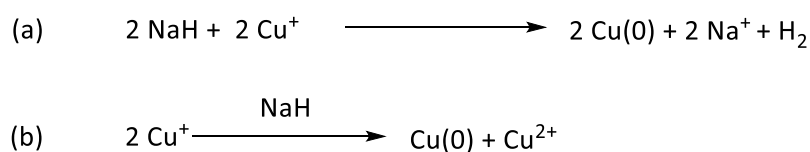


Figure 10 : Mécanisme de réduction de $\text{Cu}(+I)$ en $\text{Cu}(0)$ envisagé : (a) Réduction par NaH ou (b) dismutation de $\text{Cu}(+I)$

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons réalisé des mesures de résonance paramagnétique électronique (RPE) sur des mélanges correspondant au milieu réactionnel à chacune des étapes de la

réaction **Cu_NHC_1**. Cette technique est très sensible à la formation de Cu^{2+} . Les mesures ont été réalisées avec l'assistance de Stéphane Blanchard (IPCM, Sorbonne Université). Un échantillon de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le toluène a été utilisé comme référence. Les spectres mesurés sont donnés en Figure 11.

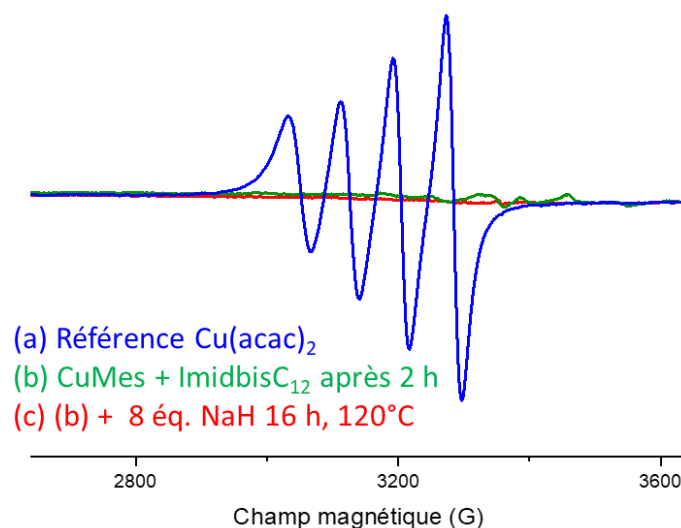


Figure 11 : Spectre RPE de (a) une solution de $\text{Cu}(\text{acac})_2$ à 10^{-5} M dans le toluène (b) $\text{CuMes} + \text{ImidbisC}_{12}$ après 2 h de réaction et (c) le milieu en fin de réaction : Après réaction de $\text{CuMes} + \text{ImidbisC}_{12}$ pendant 2 h, chauffage à reflux du toluène avec 8 éq de NaH.

Aucun signal correspondant au Cu^{2+} n'est obtenu pendant la réaction. Le signal faible du spectre (b) correspond à des impuretés organiques. Le mécanisme de dismutation du $\text{Cu}(+I)$ est donc écarté. Cela confirme donc que NaH réduit $\text{Cu}(+I)$ pour former les nanoparticules de cuivre.

3.3.2 Etude des mécanismes moléculaires

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la spéciation du cuivre lors de cette dernière étape de synthèse. Les spectres RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ sont respectivement donnés en Figure 12 et en Figure A8.

Commençons par **Cu_NHC_1** : un seul signal correspondant à un complexe $\text{Cu}(\text{NHC})_x\text{Br}$ ($x=1$ ou 2) intégrant pour 1 éq. est détecté en RMN ^1H . En RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, un signal très déblindé à 182,9 ppm est détecté. Nous l'avons vu précédemment, ce signal est caractéristique de la formation de $\text{Cu}(\text{NHC})_2\text{Br}$. Proposons maintenant des réactions chimiques pour expliquer la formation de $\text{Cu}(\text{NHC})_2\text{Br}$ et des nanoparticules de $\text{Cu}(0)$ dans cette étape. Le $\text{Cu}(0)$ provient de la réaction de $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}$ avec NaH. Cette réaction forme le NHC comme coproduit (Figure 13a). Les signaux du NHC obtenus par déprotonation de l'imidazolium par *n*-BuLi ne sont pas détectés en RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$. En effet, on n'observe

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

pas de signal autour de 118,7 ppm, caractéristique des protons éthyléniques. Cela indique que le NHC est un intermédiaire réactionnel à faible durée de vie. Il ne s'accumule pas mais réagit avec $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}$ présent dans le milieu pour former $\text{Cu}(\text{NHC})_2\text{Br}$ (Figure 13b). La réaction bilan et le tableau d'avancement pour cette réaction sont donnés en Figure 13c. Un avancement de 0,5 éq. nous permet d'expliquer les intégrations des produits en fin de réaction. Ceci est l'avancement maximal pour cette réaction. Le rendement de formation des nanoparticules de cuivre est donc au maximum de 50 % du fait de la formation du complexe $\text{Cu}(\text{NHC})_2\text{Br}$ stable dans les conditions de synthèse.

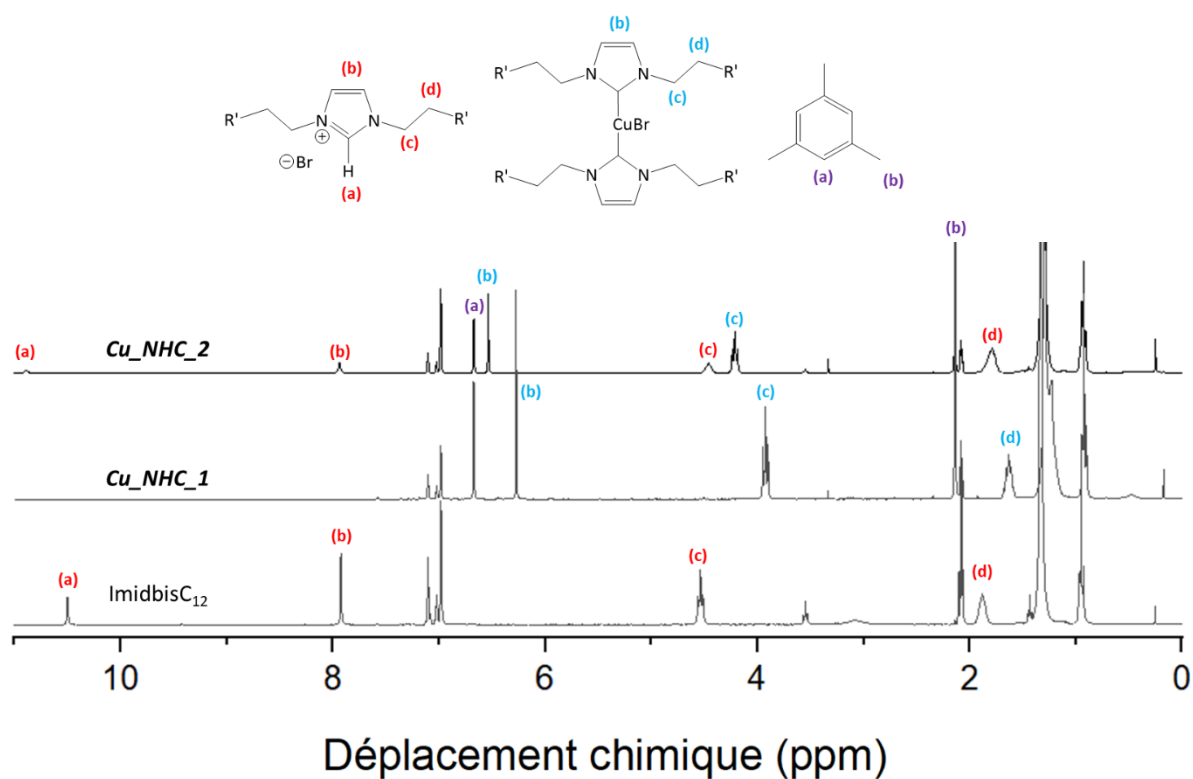
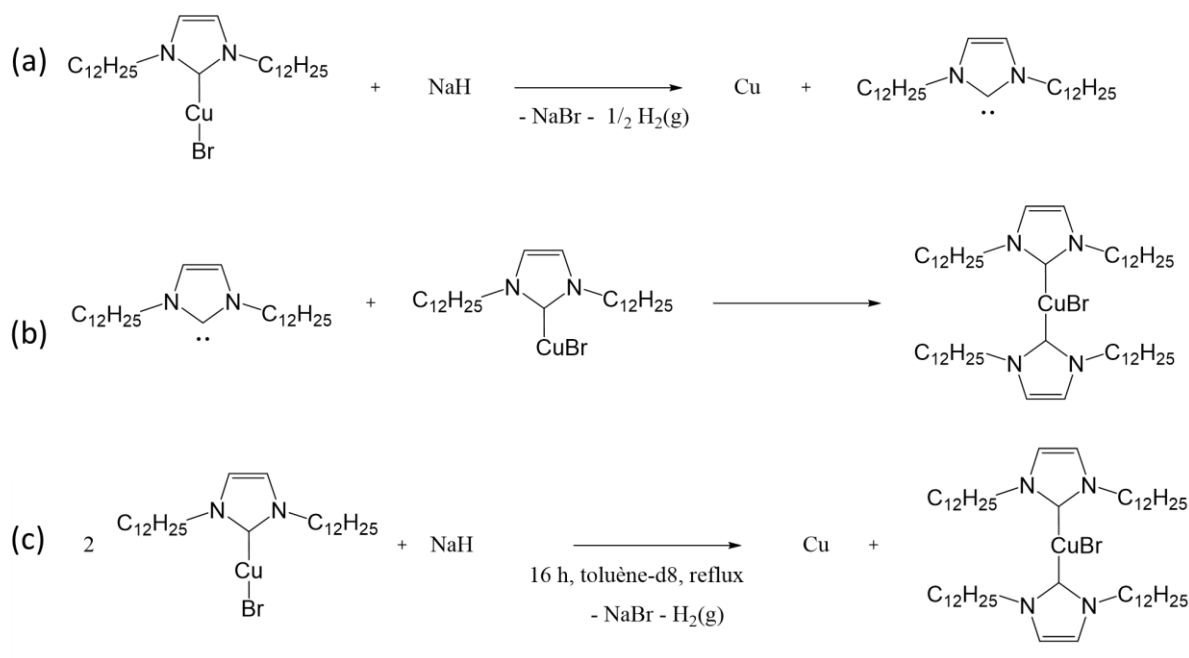


Figure 12 : Spectres RMN ^1H obtenus après la dernière étape des synthèses Cu_NHC_1 et Cu_NHC_2 et de l'ImidbisC₁₂



Eq. Avant chauffage	1 ^b	8 ^a	N.A.	Non détecté
Eq. Après chauffage au reflux du toluène, 16 h x=0,5	Non détecté	7,5 ^c	0,5 ^c	0,5 ^b

Figure 13 : (a) Réaction entre Cu(NHC)Br et NaH (b) Formation du complexe Cu(NHC)₂Br à partir de Cu(NHC)Br et du NHC (c) Réaction et bilan de matière pour la troisième étape de **Cu_NHC_1**. Notes du tableau : a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenu par intégration du spectre RMN ¹H. c : nombre d'équivalents déduit de l'avancement calculé pour la réaction. *n.b.* : la quantité de NHC greffé sur les nanoparticules étant négligeable, elle n'est pas considérée dans ce bilan de matière

Regardons maintenant le cas de **Cu_NHC_2**. Comme pour **Cu_NHC_1**, le NHC n'est pas détecté et des nanoparticules de cuivre ainsi que le complexe Cu(NHC)₂Br sont formés, ce qui nous permet de conclure à la décomposition de Cu(NHC)Br pour former Cu(0) et Cu(NHC)₂Br.

On constate en plus que 0,5 éq. d'imidazolium sont consommés et que la quantité de complexe Cu(NHC)₂Br est de 1 éq, soit 0,5 éq de plus qu'attendue. En effet, si l'on considère que Cu(NHC)Br est seulement formé par décomposition de 1 éq. de Cu(NHC)Br par NaH comme pour la synthèse **Cu_NHC_1**, nous devrions en obtenir 0,5 éq. Pour expliquer cette différence, nous proposons qu'il y a déprotonation de l'imidazolium en NHC par NaH (Figure 14a). Le NHC formé réagit ensuite avec Cu(NHC)Br pour former Cu(NHC)₂Br (Figure 14b). Il s'agit de la même réaction que celle observée pour **Cu_NHC_3** avec le batch 1. La réaction bilan est donnée en Figure 14c. Nous avons vu que la réaction de déprotonation de l'imidazolium n'était pas favorisée dans le toluène avec le batch 2 en l'absence

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

de complexe Cu(NHC)Br. Elle est certainement favorisée ici car la consommation du NHC par réaction avec le complexe Cu(NHC)Br déplace l'équilibre acido/basique en faveur de la déprotonation.

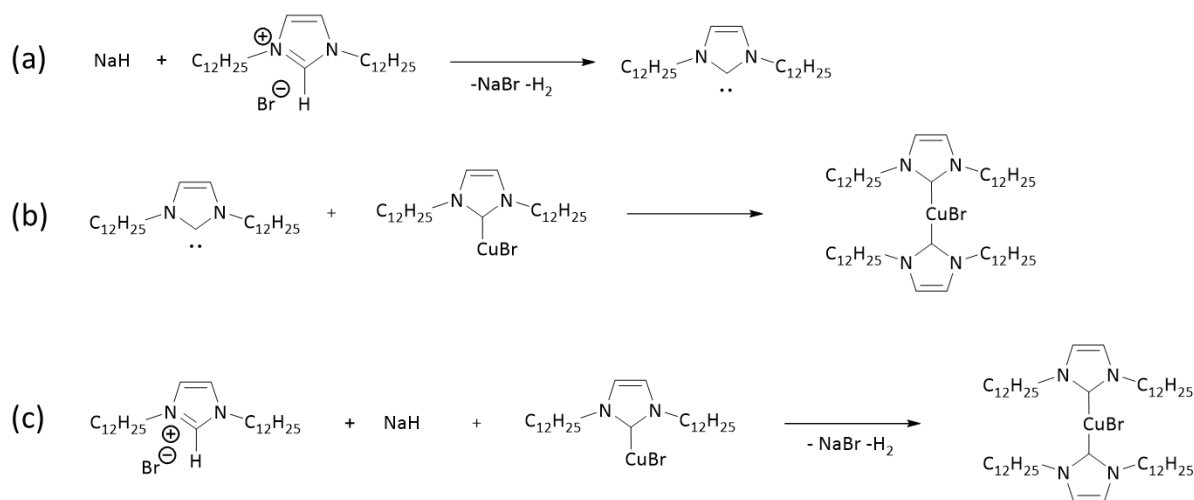
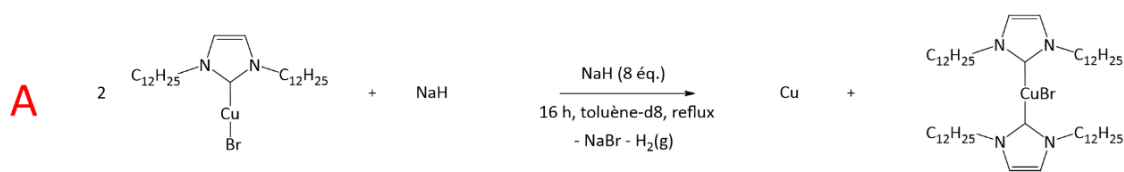


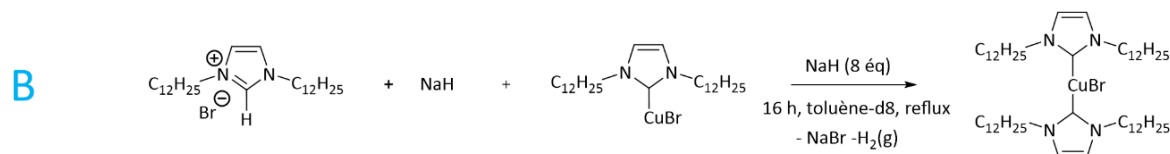
Figure 14 : (a) Réaction de déprotonation de l'ImidbisC₁₂ par NaH (b) Formation de Cu(NHC)₂Br à partir de Cu(NHC)Br et (c) Réaction bilan somme de ces deux transformations.

Pour réaliser le bilan de matière de cette étape pour **Cu_NHC_2**, nous avons écrit les tableaux d'avancement pour les deux réactions simultanées (Figure 15). La réaction **A** est la réaction de formation du Cu(0) et la réaction **B** est la réaction de formation de Cu(NHC)₂Br. Nous voyons qu'un avancement correspondant à 0,5 éq. pour la réaction de déprotonation de l'imidazolium et de 0,25 éq. pour la réaction de formation de Cu(0) permet d'expliquer les intégrations obtenues en fin de réaction.

Chapitre V



Eq. avant chauffage	1 ^b	8 ^a		Non détecté
Eq. pour les avancements x_A et x_B	$1-2x_A-x_B$	$8-2x_A-x_B$	x_A	x_A+x_B
Eq. après chauffage au reflux du toluène, 16 h $x_A=0,25$ $x_B=0,5$	Non détecté	7,25 ^c	0,25 ^c	0,75 ^b



Eq. avant chauffage	1 ^b	8 ^a	1 ^b	Non détecté
Eq. pour les avancements x_A et x_B	$1-x_B$	$8-x_A-x_B$	$1-2x_A-x_B$	x_A+x_B
Eq. après chauffage au reflux du toluène, 16 h $x_A=0,25$ $x_B=0,5$	0,5 ^b	7,25 ^c	Non détecté	0,75 ^b

Figure 15 : Tableaux d'avancement pour les réactions de décomposition de Cu(NHC)Br en Cu(0) et Cu(NHC)₂Br et de formation de Cu(NHC)₂Br à partir de Cu(NHC)Br et d'imidazolium. Notes du tableau : a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenu par intégration du spectre RMN ¹H. c : nombre d'équivalents déduit des avancements calculés pour les réactions

La présence d'une quantité d'ImidbisC₁₂ supérieure à 1 éq. rend donc possible la formation de NHC supplémentaire. Ceci augmente la quantité de cuivre sous la forme de Cu(NHC)₂Br qui ne se décompose pas pour former des nanoparticules de cuivre. Ce phénomène diminue le rendement maximal de la réaction de réduction comparé à la synthèse **Cu_NHC_1**, il est ici de 25 %.

3.4 Bilan de l'étude mécanistique des synthèses *Cu_NHC_1* et *Cu_NHC_2*

Nous avons pu, grâce à cette étude mécanistique, identifier les différentes étapes et intermédiaires menant à la formation des nanoparticules de cuivre. La Figure 16 résume les chemins réactionnels proposés pour les synthèses *Cu_NHC_1* et *Cu_NHC_2*.

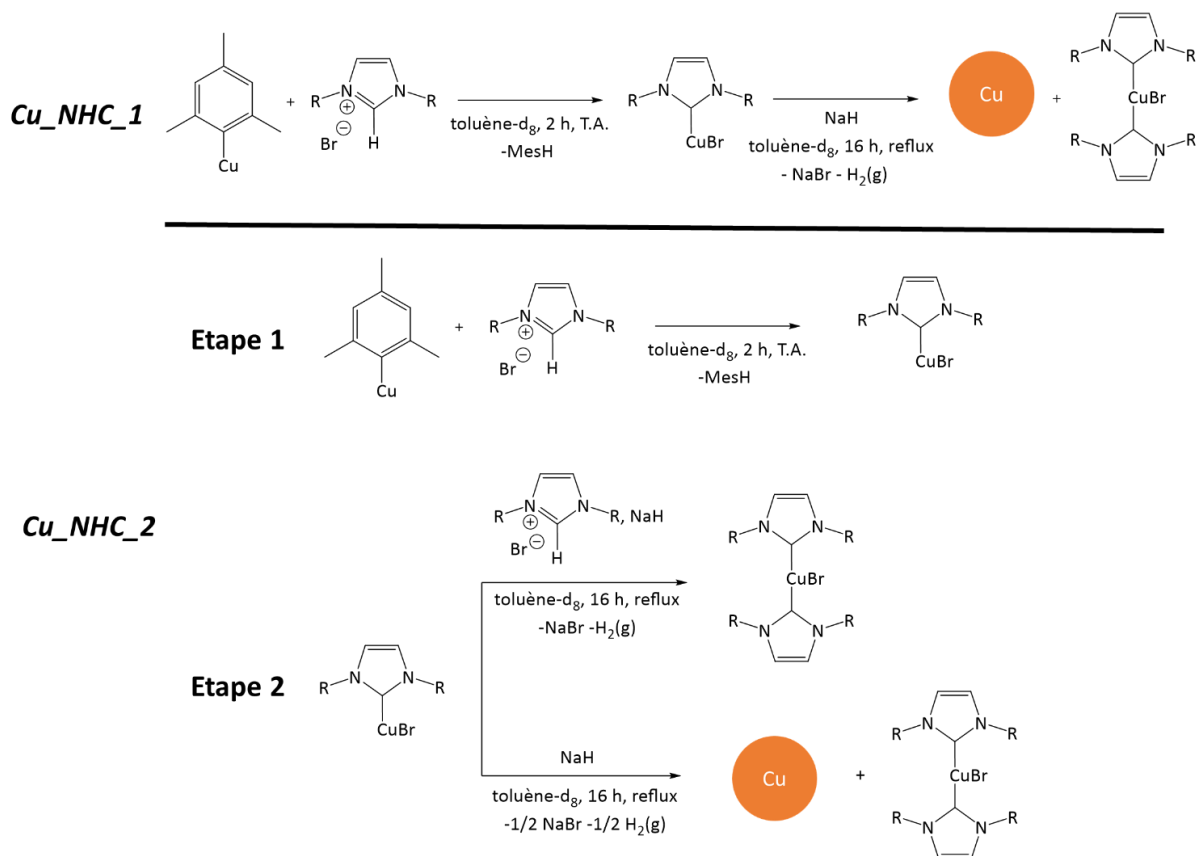


Figure 16 : Chemins réactionnels proposés pour les synthèses *Cu_NHC_1* (en haut) et *Cu_NHC_2* (en bas)

Nous pouvons tirer des enseignements de cette étude mécanistique pour améliorer la synthèse proposée. Premièrement, cette étude nous a permis de voir que la synthèse *Cu_NHC_1* est plus adaptée puisqu'elle nous permet d'obtenir un rendement maximal de 50 % contre 25 % pour *Cu_NHC_2*. Nous avons donc sélectionné cette voie de synthèse dans la suite.

Une voie pertinente pour contourner cette limitation est d'utiliser un autre imidazolium portant des substituants plus volumineux. De cette manière, l'encombrement stérique provoqué par ces substituants pourrait rendre le complexe $\text{Cu}(\text{NHC})_2\text{Br}$ instable et favoriser ainsi la réduction du complexe $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}$ en $\text{Cu}(0)$.

Dans le cas de *Cu_NHC_1*, seulement 0,5 éq. de NaH réagissent pour réduire le $\text{Cu}(0)$, nous pourrions donc envisager de diminuer la quantité de NaH introduite pour améliorer la pureté des nanoparticules

obtenues. Cela pourrait aussi avoir pour effet d'augmenter la quantité de cuivre isolée après lavage. En effet, il est très probable qu'une partie des nanoparticules formées pendant la synthèse soit issues d'un processus de nucléation ou d'agrégation secondaire sur les cristaux de NaH, le réducteur. Si c'est le cas, une partie des nanoparticules est perdue lors de l'étape d'élimination de l'excès de NaH par centrifugation à basse vitesse. Ainsi, en diminuant la quantité de NaH introduite on peut diminuer la quantité de nanoparticules de cuivre perdues lors du lavage.

4 Caractérisation des nanoparticules par absorption des rayons X (XAS)

Dans le but de confirmer les résultats concernant la nature des nanoparticules obtenues par la synthèse **Cu_NHC_1** et d'évaluer leur stabilité vis-à-vis de l'oxydation à l'air, les nanoparticules ont été caractérisées par absorption des rayons X au seuil K du cuivre sur la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL, avec l'assistance d'Andrea Zitolo. Le spectre de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) obtenu en conservant la poudre sous atmosphère inerte ainsi que des spectres de référence de Cu(0), Cu₂O et CuO sont donnés en Figure 17.

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

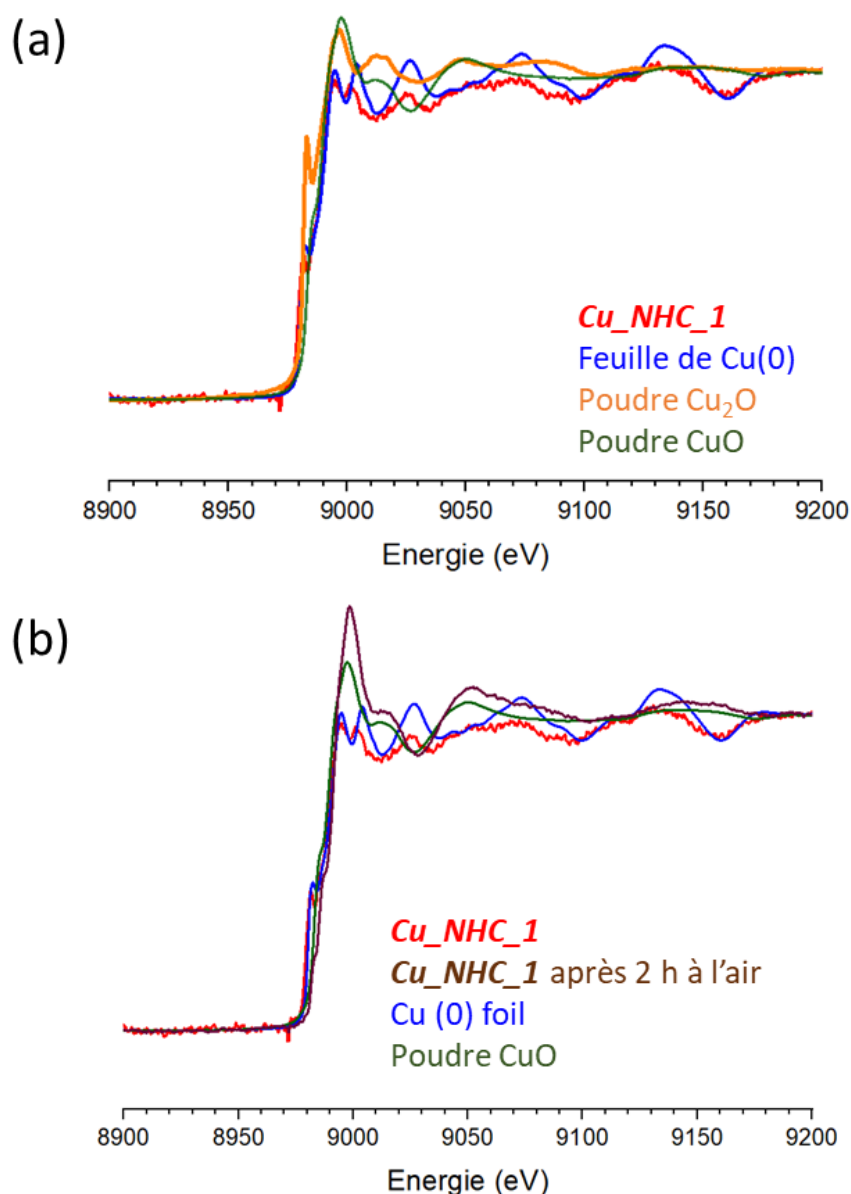


Figure 17 : (a) Spectre XANES de ***Cu_NHC_1*** (en rouge) et de références de Cu(0) (en bleu), Cu₂O (en orange) et CuO (en marron) (b) Spectre XANES de ***Cu_NHC_1*** avant (en rouge) et après 2 h d'exposition à l'air (en marron) et de références de Cu(0) (en bleu) et de CuO (en vert)

Le spectre obtenu avec la poudre de ***Cu_NHC_1*** possède les mêmes caractéristiques que la référence de cuivre métallique. Nous pouvons en conclure que les nanoparticules sont principalement formées de Cu(0) (Figure 19a). Les nanoparticules ***Cu_NHC_1*** ont été ensuite exposées à l'air et une nouvelle acquisition XAS a été réalisée (Figure 19b). Le spectre obtenu est très proche de la référence de CuO ce qui indique que les nanoparticules ont été oxydées. La présence de ligands ne protège pas les nanoparticules de l'oxydation à l'air à pression atmosphérique et température ambiante.

Nous avons voulu évaluer l'influence des ligands sur la stabilité des nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation de l'air. Pour cela, nous avons synthétisé des nanoparticules de cuivre ne possédant pas ou peu de ligands de surface. Nous nous sommes inspirés des travaux de Jansen et *al.*, qui a proposé une synthèse de nanoparticules d'or nues utilisant HAuCl_4 et une solution d'un réducteur fort, le naphthaléniure de sodium.¹¹ Les nanoparticules de cuivre ont été obtenues par l'ajout d'une solution de naphthaléniure de sodium dans le THF à une solution de CuMes dans le toluène à température ambiante sous atmosphère inerte (Figure 18a). Après agitation pendant 3 h, le brut réactionnel est lavé sous atmosphère inerte dans l'hexane selon la même procédure que les nanoparticules ***Cu_NHC_1***. Les détails de la procédure de synthèse sont donnés en partie expérimentale. Un cliché MET des nanoparticules obtenues est donné en Figure 18b. Les ligands potentiels des nanoparticules finales sont les co-produits de la réaction : le naphthalène et le mesitylure de sodium ou le solvant : le THF. Ces trois produits sont de très faibles ligands. Nous pouvons donc considérer ces nanoparticules comme une référence de nanoparticules de cuivre nues. Nous désignerons cet échantillon grâce à l'abréviation ***Cu_Nues*** dans la suite.

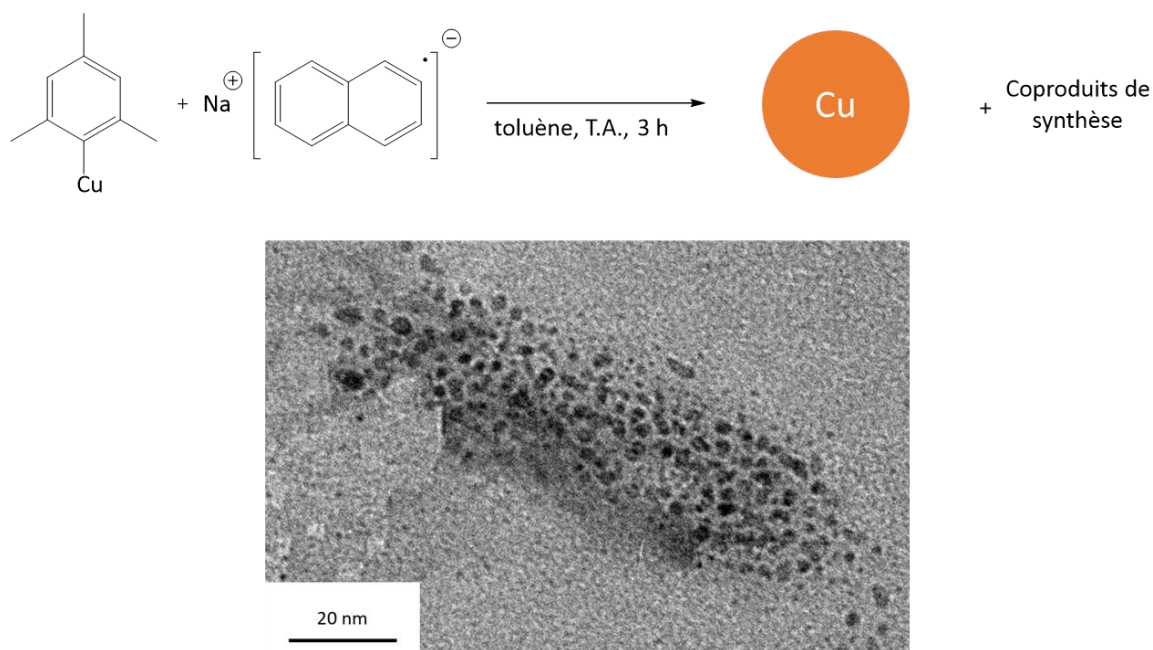


Figure 18 : (a) Procédure de synthèse et (b) Clichés MET des nanoparticules obtenues par réduction de CuMes par le naphthaléniure de sodium

Le spectre XANES des nanoparticules ***Cu_Nues*** effectué sous atmosphère inerte est donné en Figure 19. Le spectre des nanoparticules ***Cu_Nues*** possède les mêmes caractéristiques que la référence de CuO . Le traitement et la préparation des échantillons ***Cu_NHC_1*** et ***Cu_Nues*** est le même. Cependant on constate que les échantillons ***Cu_NHC_1*** et ***Cu_Nues*** sont respectivement sous la forme de $\text{Cu}(0)$ et de CuO lors de la mesure XAS, ce qui indique que ***Cu_Nues*** a été oxydé par des traces d'air certainement pendant les étapes de lavage ou de transfert des échantillons et que ***Cu_NHC_1*** non.

Ainsi, la présence de ligands de surface pour les nanoparticules **Cu_NHC_1** les rend moins sensible à l'oxydation de l'air.

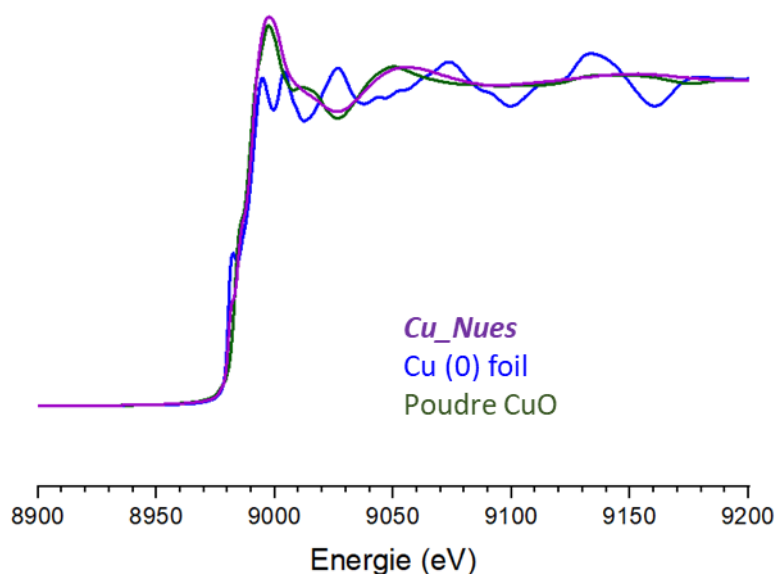


Figure 19 : Spectre XAS des nanoparticules **Cu_NHC_1** sous atmosphère inerte (en violet), des nanoparticules **Cu_Nues**, de références de Cu(0) (en bleu) et de CuO (en vert).

Ces mesures XAS nous ont donc permis de confirmer la nature métallique des nanoparticules **Cu_NHC_1**. La comparaison de ces nanoparticules avec des nanoparticules « nues » a montré que la présence des NHC confère une certaine stabilité aux nanoparticules vis-à-vis de l'oxydation.

Afin d'étudier plus finement l'interaction entre ces nanoparticules et des petites molécules, des mesures de NAP (Near Ambient Pressure)-XPS sur la ligne TEMPO-B du synchrotron Soleil des nanoparticules ont été réalisées. Cette technique permet de réaliser la mesure de l'état de surface des nanoparticules par XPS, avant, pendant et après le contact avec des gaz à des pressions jusqu'à 1 mbar. Nous avons choisi d'exposer les nanoparticules à O₂ pour étudier leur oxydation ainsi qu'à H₂ et CO₂ pour étudier l'activation de ces molécules par les nanoparticules en coopération ou non avec les ligands NHC de surface. Le traitement des données issues de ces mesures n'a pas encore été réalisé. Il s'agit d'une des perspectives à court terme pour l'étude de ce système de nanoparticules.

5 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons proposé une nouvelle synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC. Cette synthèse a de nombreux points positifs

- La surface des nanoparticules est formée de Cu(0).

- Le protocole de synthèse est simple et répétable.
- Les réactifs utilisés sont commerciaux sauf l'imidazolium qui peut être synthétisé en une étape à partir de produits commerciaux.

Celle-ci souffre de quelques défauts :

- Le rendement de la synthèse est faible.
- Les nanoparticules contiennent des traces des sels, NaH et/ou NaBr.
- Le précurseur CuMes est onéreux, ce qui rend plus difficile d'envisager l'augmentation d'échelle de la synthèse.
- Les nanoparticules ne sont pas dispersables dans le THF et le toluène.

Une étude mécanistique utilisant la RMN ^1H , la RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$, la RPE et l'ESI-MS nous a permis d'identifier le chemin et les intermédiaires réactionnels de cette réaction. D'après le mécanisme identifié, utiliser une quantité moindre de NaH ou un imidazolium plus encombré en tant que précurseur de NHC semble être des perspectives intéressantes pour obtenir un produit plus pur avec un meilleur rendement.

Notre compréhension du mécanisme réactionnel nous permet aussi de proposer une procédure alternative pour la synthèse de nanoparticules stabilisées par des NHCs. Le mécanisme pour la synthèse des nanoparticules **Cu_NHC_1** décrite dans ces travaux et la procédure alternative proposée sont résumés en Figure 20. Nous avons vu que le complexe Cu(NHC)Br était un intermédiaire clef dans cette synthèse. Il pourrait être intéressant de synthétiser et d'isoler ce précurseur à partir d'un précurseur de cuivre plus accessible. La synthèse d'un gramme du même complexe avec un NHC portant deux substituants adamantyl a été réalisée par Riant et *al.* à partir du 1,3-diadamantylimidazolium et de CuBr.¹² Cela permet d'utiliser un précurseur de cuivre plus abordable et donc d'envisager d'augmenter l'échelle de la synthèse. L'utilisation de NaH est à l'origine de certaines des limites de l'étape de réduction de la synthèse. Nous l'avons vu, NaH n'est pas un réducteur assez fort pour réduire tout le Cu(+I) introduit dans le milieu réactionnel. De plus, une partie des nanoparticules est peut-être issue d'un processus de nucléation hétérogène ou d'agrégation secondaire sur NaH et est perdue lors de l'étape de lavage. Enfin, une partie du sel présent dans le produit final est certainement NaH. Il serait intéressant donc d'utiliser un autre réducteur. Pour cela nous proposons d'utiliser le naphthaléniure de sodium. Il s'agit d'un réducteur soluble et très fort qui nous permettrait de surmonter les limites citées précédemment. Il est à noter que cette proposition ne nous permet pas de nous affranchir de la formation de NaBr.

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

A titre de perspective pour l'utilisation des nanoparticules issues de la synthèse **Cu_NHC_1** pour réaliser une interaction FLP semi-hétérogène, il serait intéressant de voir si l'ajout de phosphine tertiaire permettrait d'obtenir une suspension colloïdale stable de ces nanoparticules. Si c'est le cas, nous pourrions dans un second de temps d'étudier la stabilité des nanoparticules en contact de phosphines.

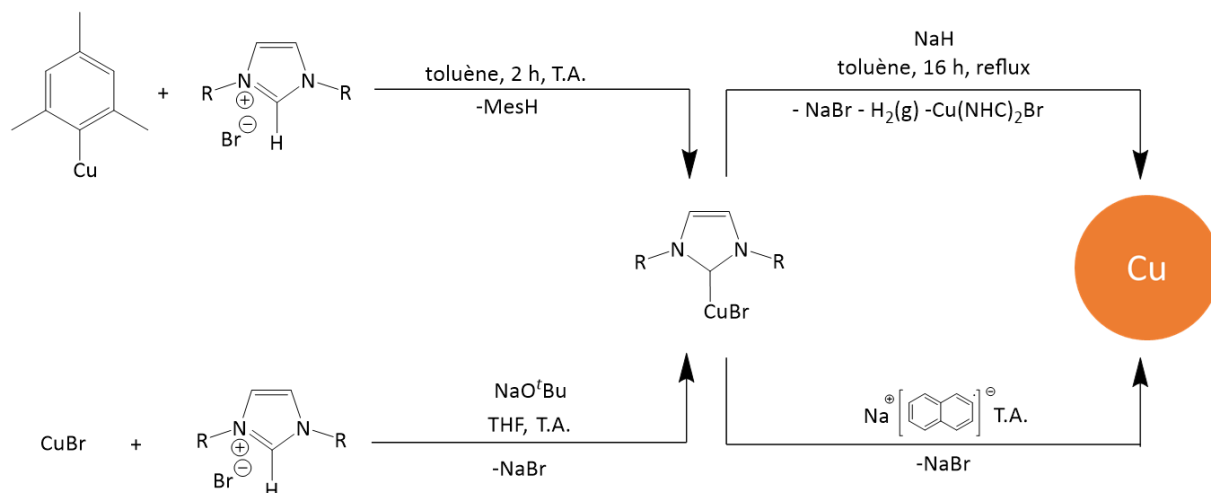


Figure 20 : Mécanisme proposé pour la synthèse **Cu_NHC_1** (en haut) et procédure alternative pour synthétiser des nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC

6 Annexes

	Cu_NHC_1	Cu_NHC_2	Cu_NHC_3
Br3p	2,5	1,8	6,9
C1s	66,1	83,3	66,8
Cu2p	4,4	1,3	2,6
N1s	4,8	5,8	4,0
O1s	18,2	6,9	13,3
Na1s	4,1	1,1	6,6

Table A1 : Analyses élémentaires de surface calculées à partir des spectres XPS de **Cu_NHC_1**, **Cu_NHC_2** et **Cu_NHC_3** obtenus sous atmosphère inerte.

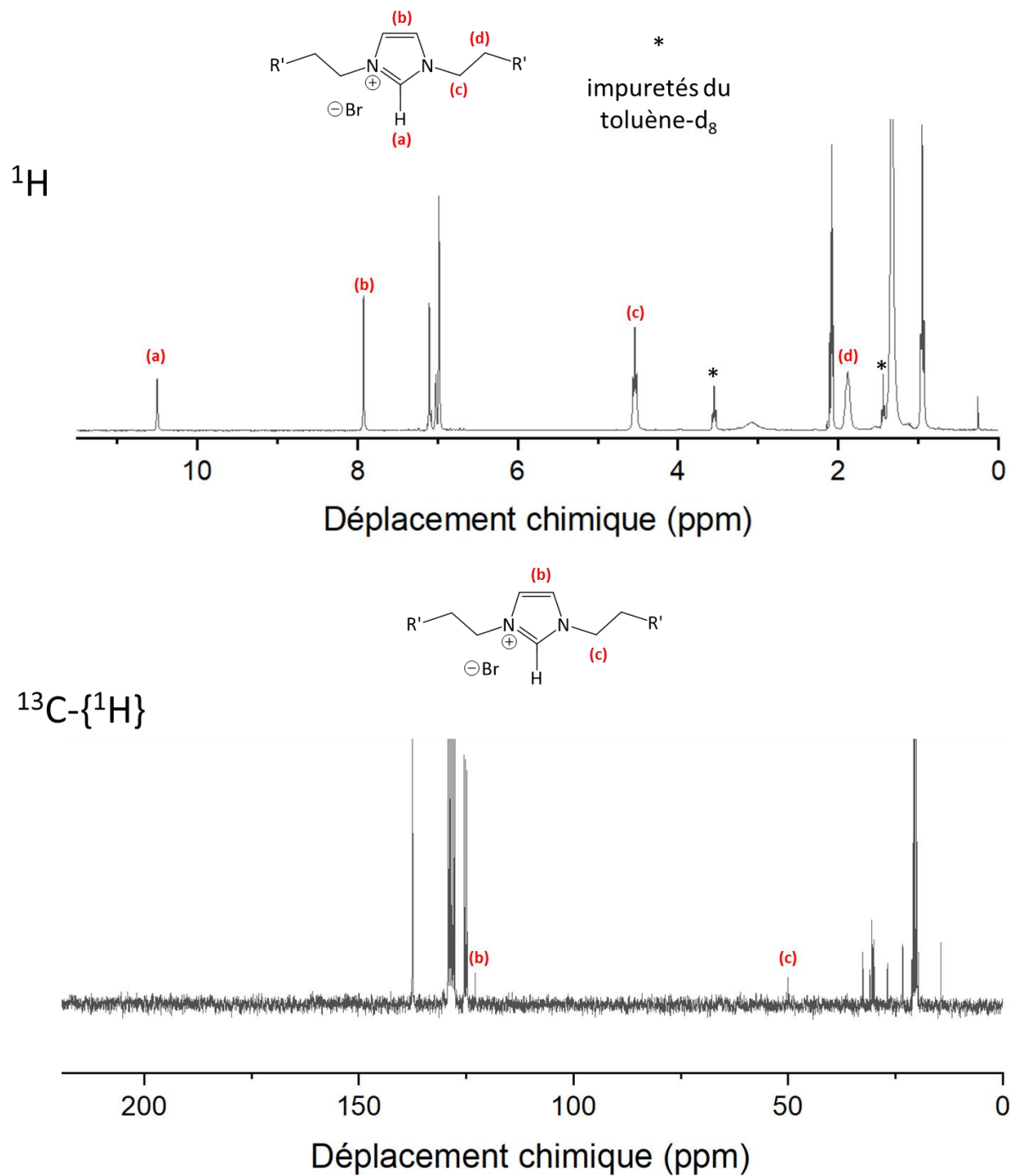


Figure A1 : Spectres RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ du 1,3-didodécylimidazolium dans le toluène- d_8

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

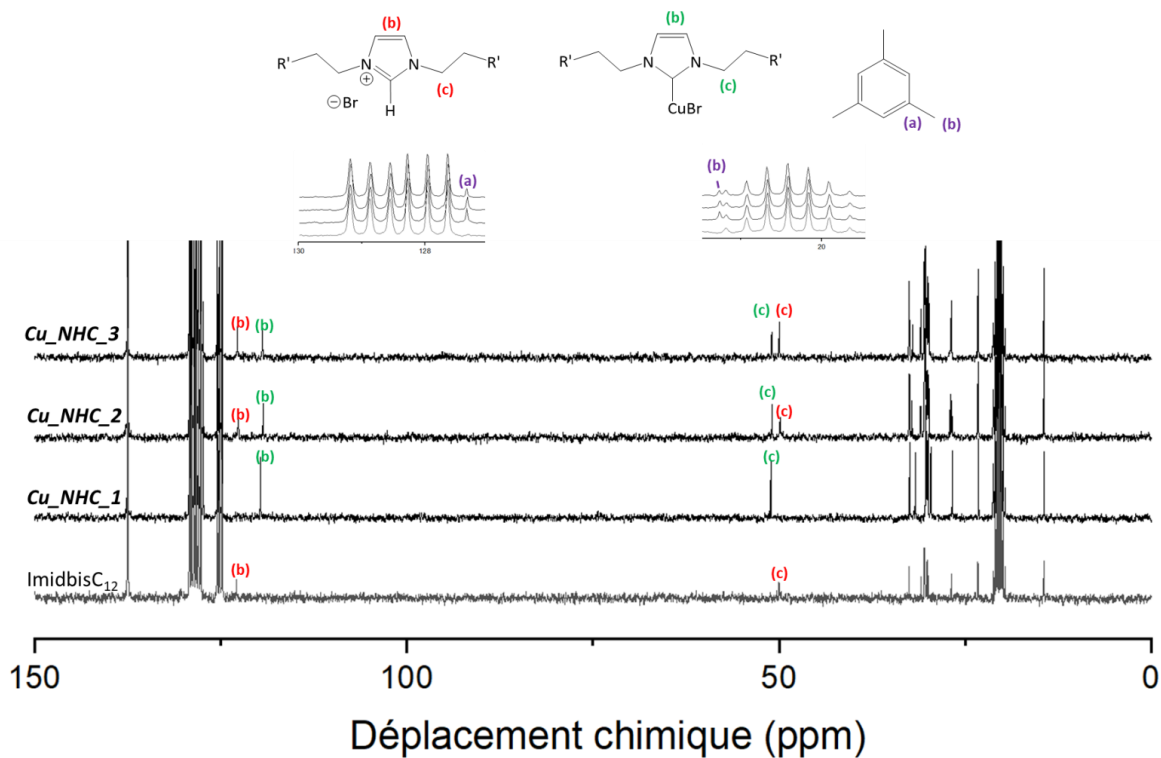


Figure A2 : Spectres RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ obtenus après les premières étapes des synthèses Cu_NHC_1 , Cu_NHC_2 et Cu_NHC_3

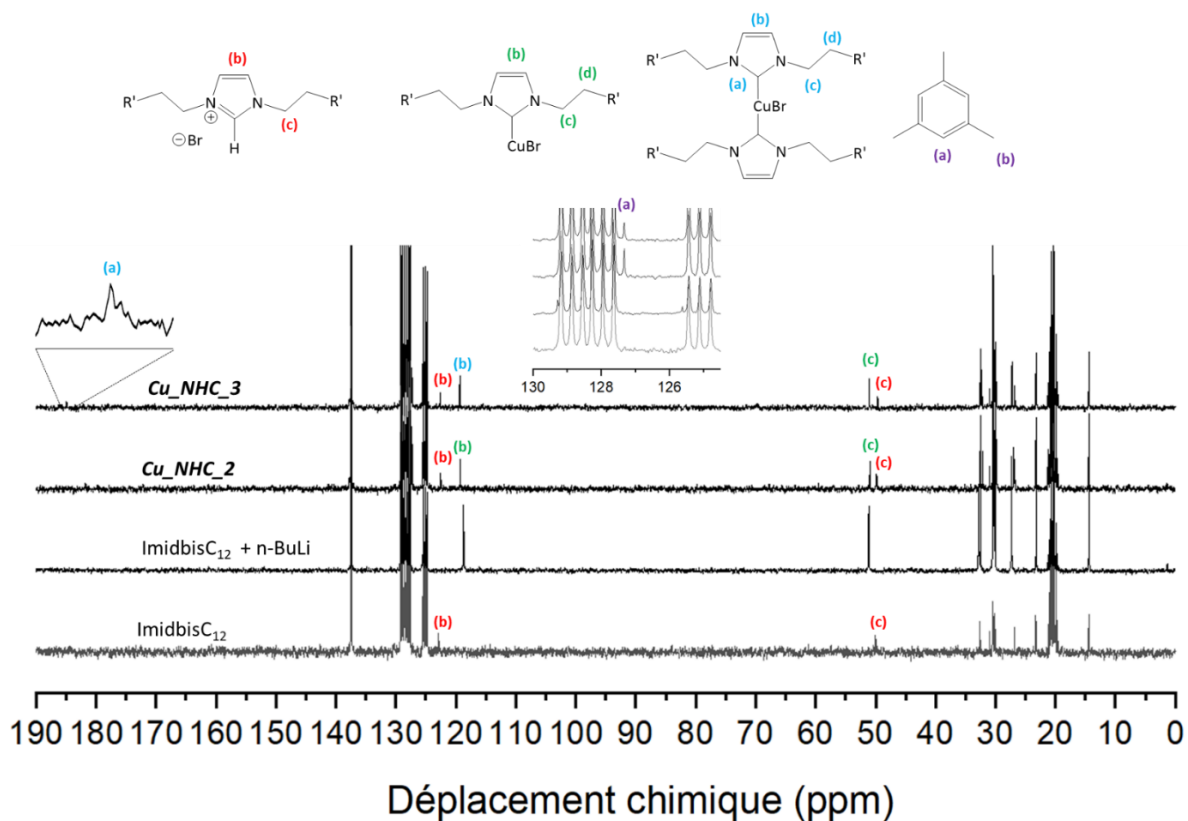


Figure A3 : Spectres RMN ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ obtenus après les deuxièmes étapes des synthèses Cu_NHC_2 et Cu_NHC_3

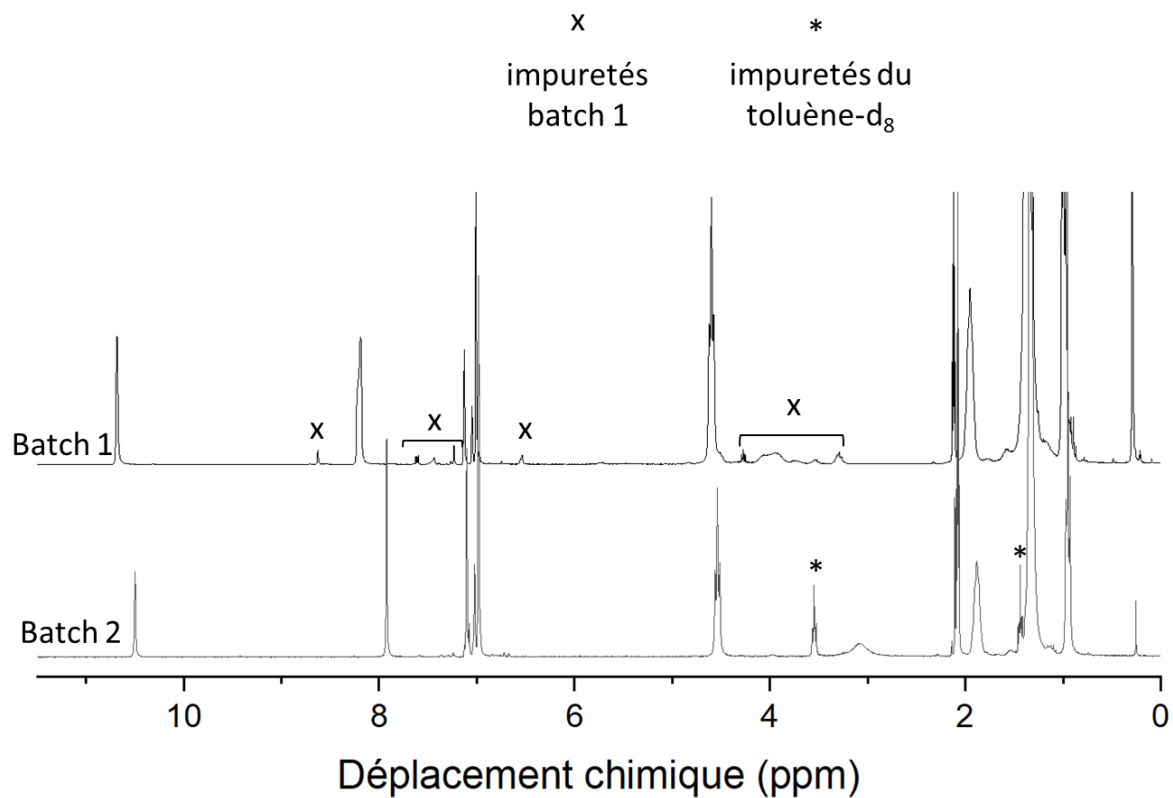


Figure A4 : Spectres RMN ^1H des deux batchs d'imidazolium utilisés pour l'étude mécanistique

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

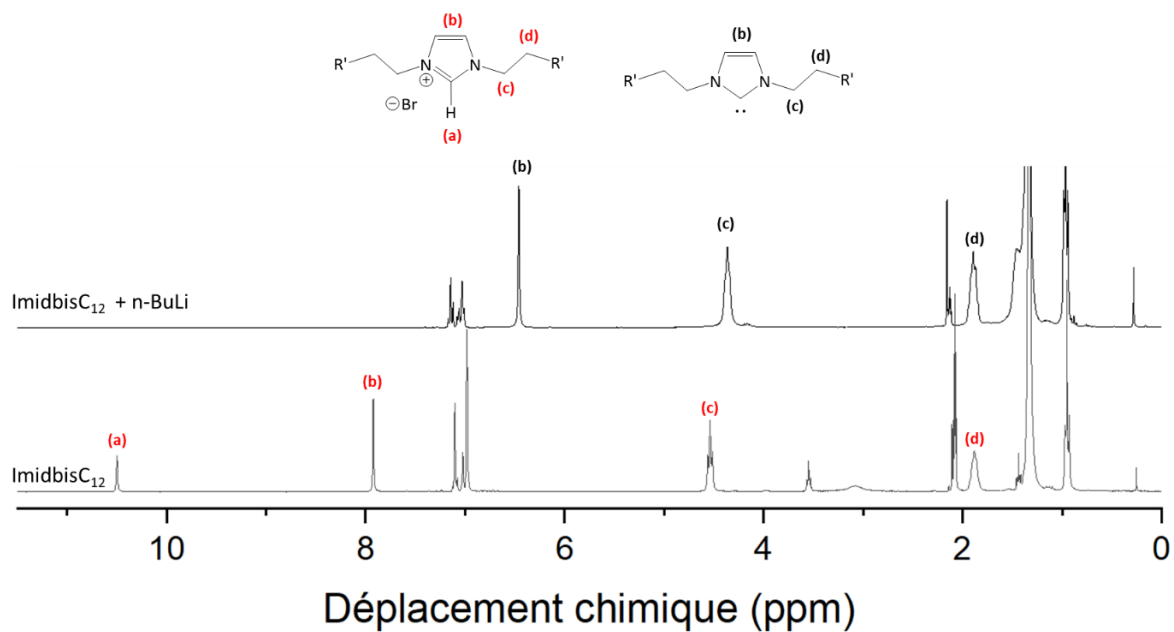


Figure A5 : Spectres RMN ^1H de l'imidbisC₁₂ et après réaction de l'imidbisC₁₂ avec *n*-BuLi

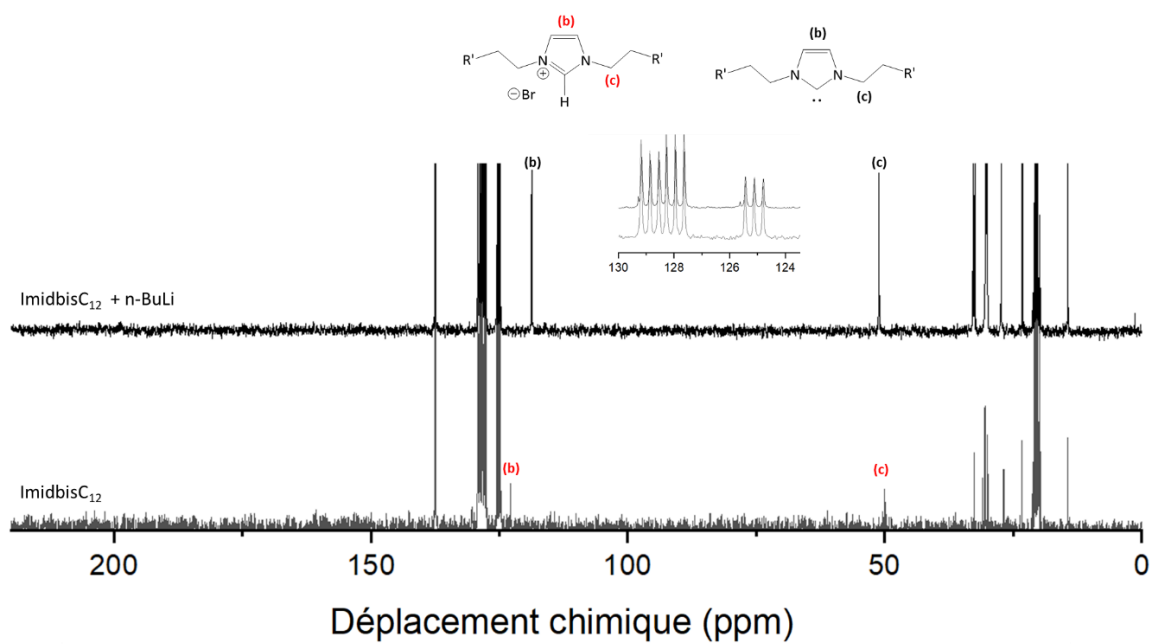


Figure A6 : Spectres RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ de l'imidbisC₁₂ et après réaction de l'imidbisC₁₂ avec *n*-BuLi

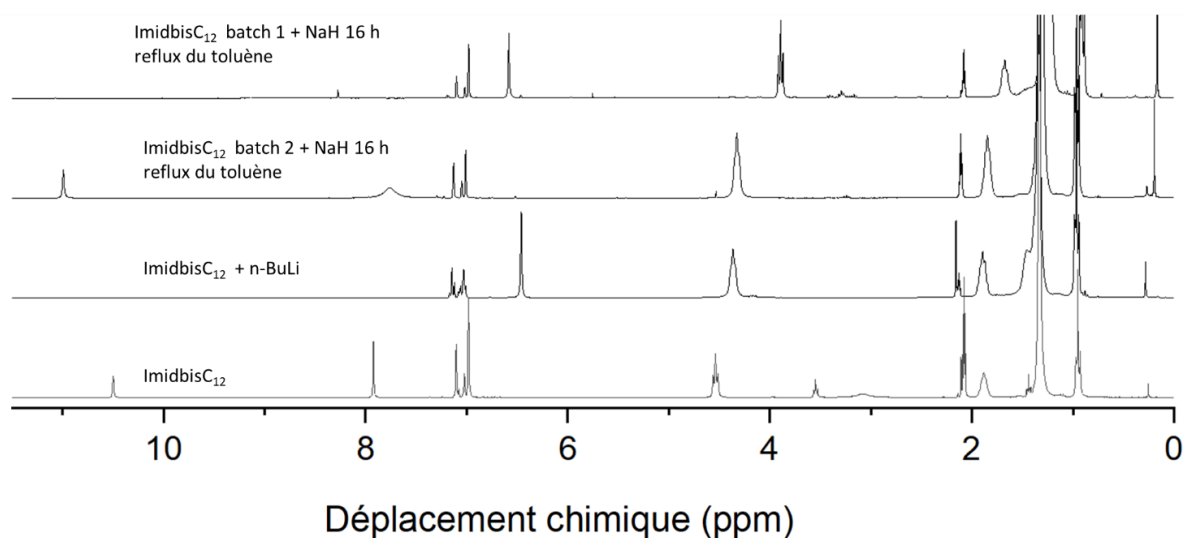


Figure A7 : Spectres RMN ^1H de l'ImidbisC₁₂, de l'imidbisC₁₂ déprotoné par *n*-BuLi et des deux batches d'imidbisC₁₂ après 16 h de réaction

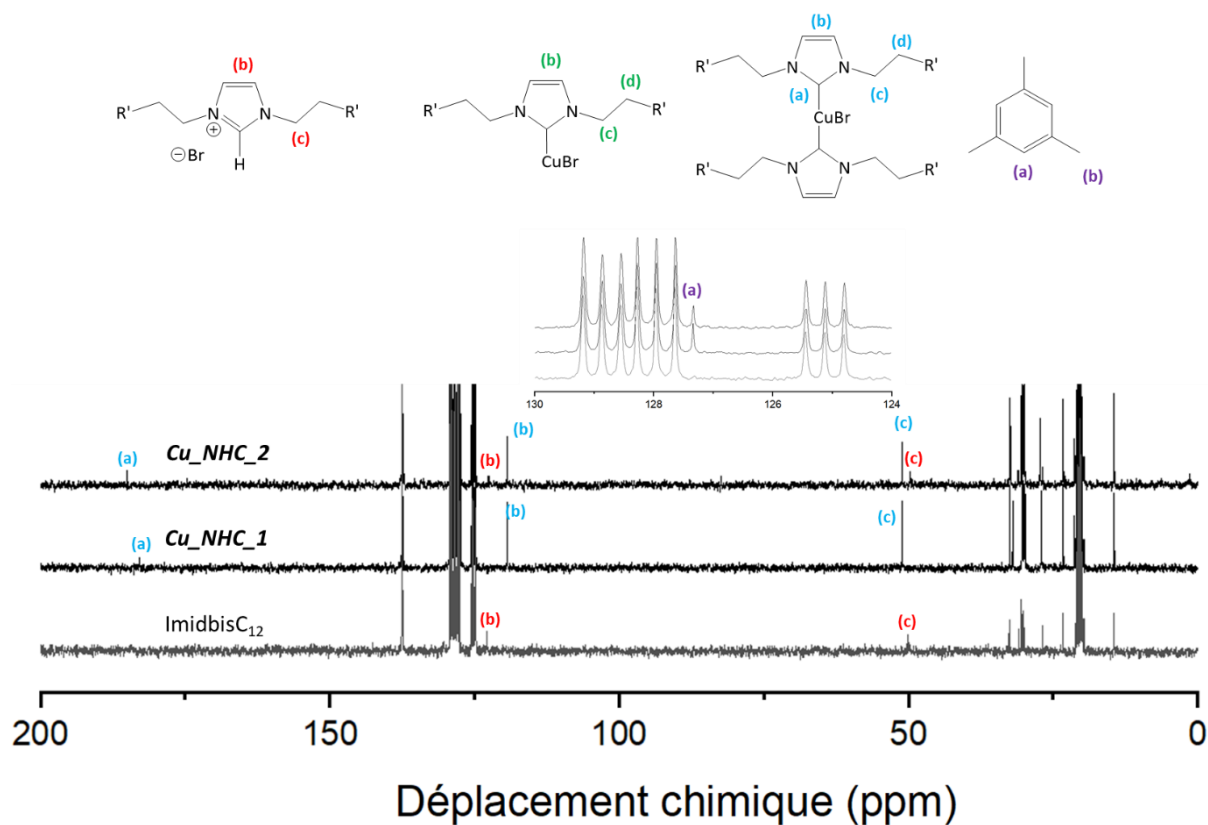
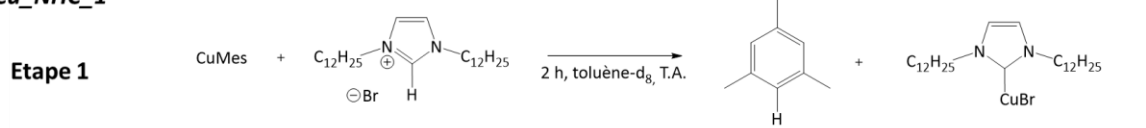


Figure A8 : Spectres RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ obtenus après les troisièmes étapes des synthèses *Cu_NHC_1* et *Cu_NHC_2*

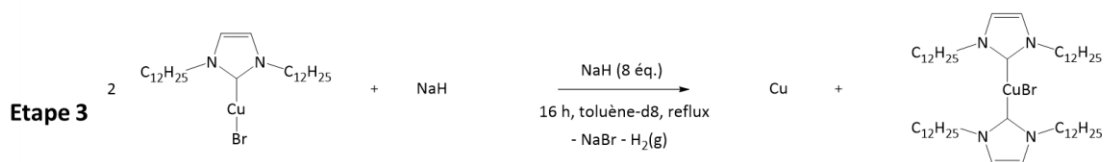
Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

Cu_NHC_1



Introduits	0,9 ^a	1 ^a	0,1 ^a	N.A.
-------------------	------------------	----------------	------------------	------

Après 2 h à T.A.	Non détecté	<0,1 ^b	0,8 ^b	0,9 ^b
-------------------------	-------------	-------------------	------------------	------------------



Avant chauffage	0,9 ^b	8 ^a	Non détecté	
------------------------	------------------	----------------	-------------	--

Après chauffage au reflux du toluène, 16 h x=0,5	Non détecté	7,5 ^c	0,5 ^c	1 ^b
---	-------------	------------------	------------------	----------------

Figure A9 : Bilan réactionnel obtenu à partir des intégrations des spectres RMN ¹H non arrondies pour la synthèse **Cu_NHC_1**. a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenus par intégration du spectre RMN ¹H. c : nombre d'équivalents déduit de l'avancement calculé pour la réaction.

Cu_NHC_2

Etape 1				
Introduits	1 ^a	2 ^a	/	/
Après 2 h	0	1,2 ^b	1 ^b	0,9 ^b
Etape 2				
Avant ajout de NaH	1 ^a	2 ^a	/	/
Après 2 h de réaction avec NaH à T.A. x=1	0	1,2 ^b	1 ^b	1,1 ^b

Figure A10 : Etape 1 et étape 2 du bilan réactionnel obtenu à partir des intégrations des spectres RMN ¹H non arrondies pour la synthèse **Cu_NHC_2**. a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenus par intégration du spectre RMN ¹H. c : nombre d'équivalents déduit de l'avancement calculé pour la réaction

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N-
hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

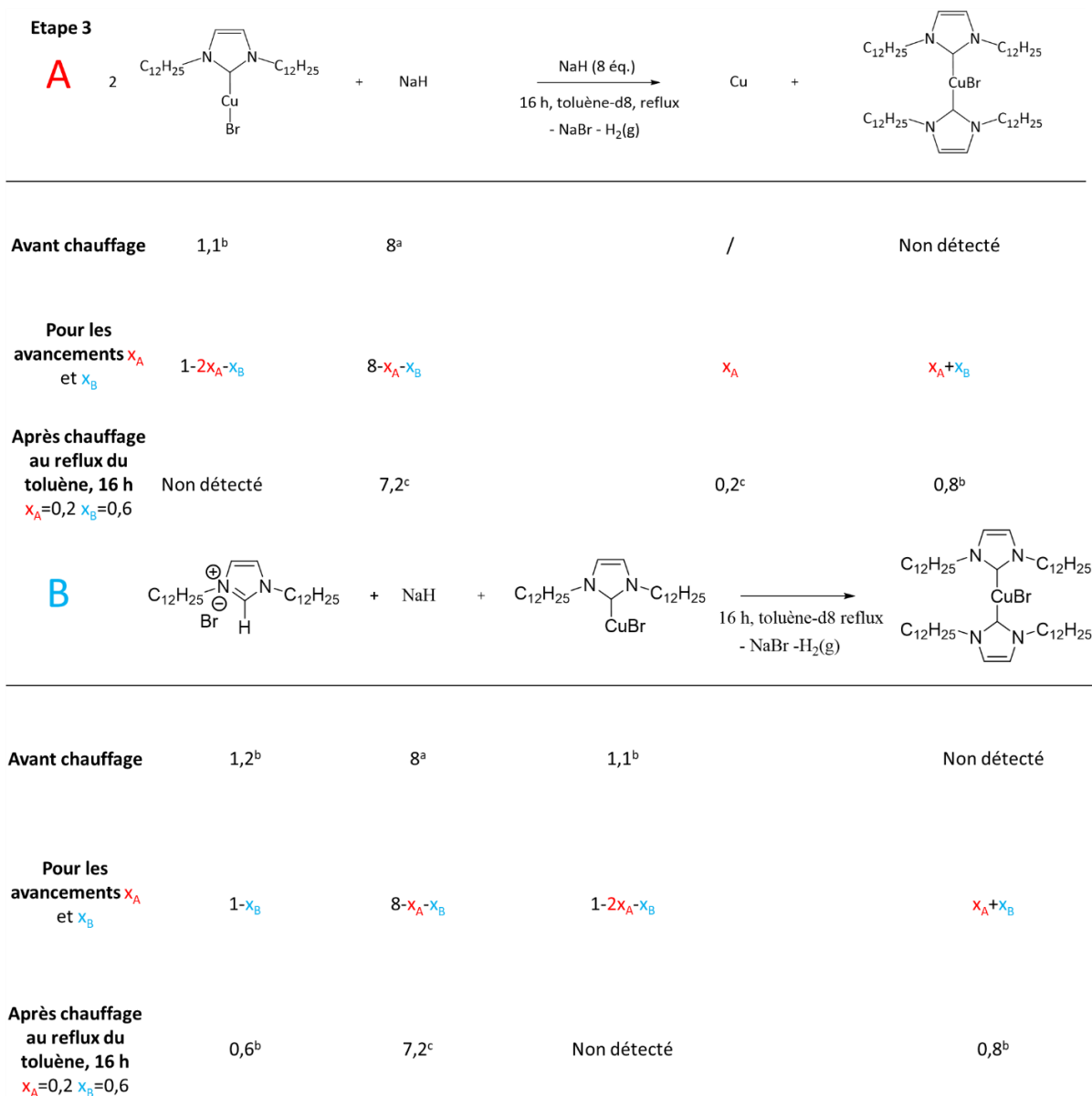


Figure A11 : Etape 3 du bilan réactionnel obtenu à partir des intégrations des spectres RMN ¹H non arrondies pour la synthèse **Cu_NHC_2**. a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenus par intégration du spectre RMN ¹H. c : nombre d'équivalents déduit de l'avancement calculé pour la réaction

Cu_NHC_3

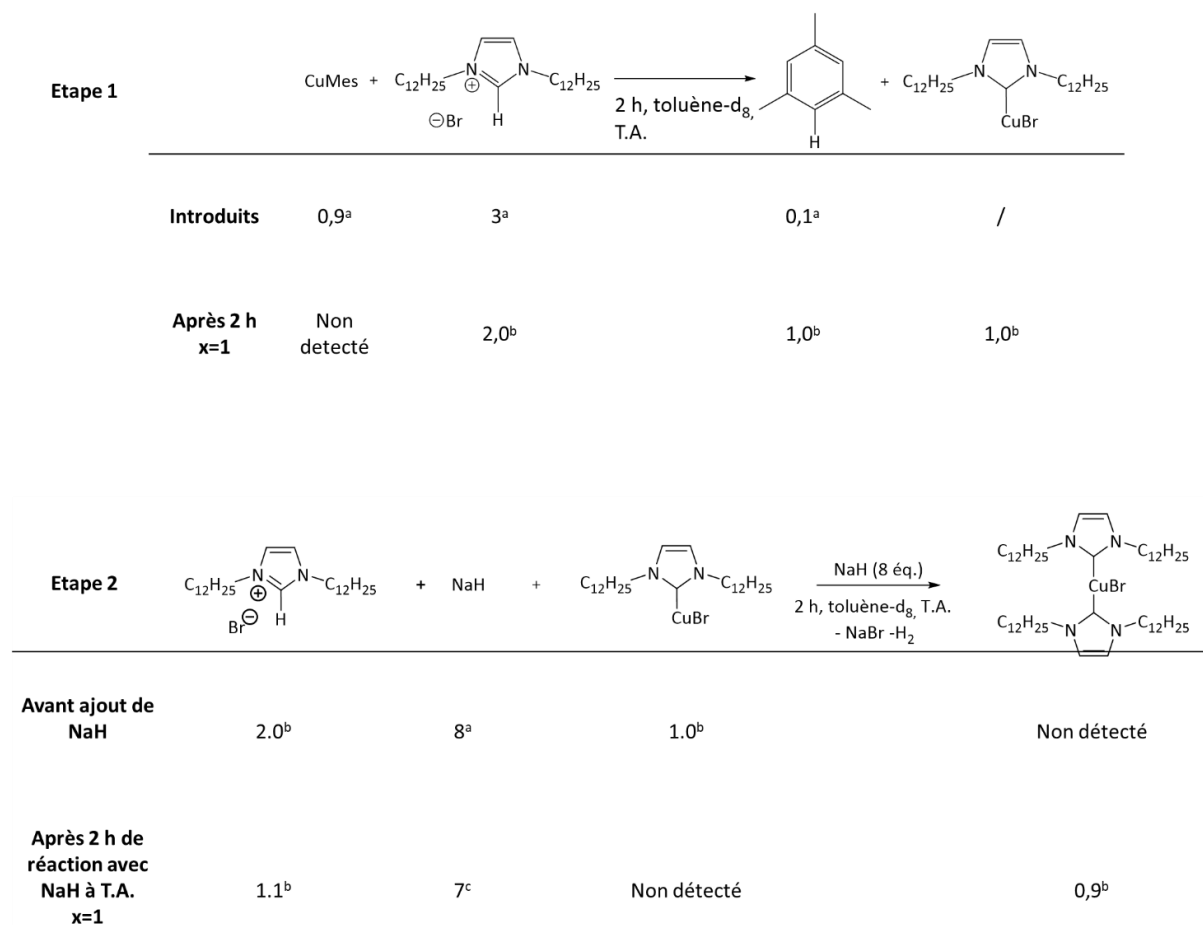


Figure A12 : Bilan réactionnel obtenu à partir des intégrations des spectres RMN ^1H non arrondies pour la synthèse **Cu_NHC_3**. a : nombre d'équivalents correspondant à la quantité de réactifs introduits. b : nombre d'équivalents obtenus par intégration du spectre RMN ^1H . c : nombre d'équivalents déduits de l'avancement calculé pour la réaction

7 Partie expérimentale

Synthèse du bromure de 1,3-didodécylimidazolium

Le bromure de 1,3-didodécylimidazolium a été préparé selon une procédure modifiée de la littérature.⁷ L'imidazole (2 g, 30 mmol, 1 éq) est dissout dans du THF (40 mL) et l'hydruure de sodium (60 % en masse, 324 mg, 36 mmol) est ajouté en 5 min à 0 °C. Le bain de glace a été retiré et le mélange est agité pendant 1 h à température ambiante. Après l'addition goutte à goutte de 1-bromododécane (15 mL, 60 mmol, 2 éq), le mélange est agité à température ambiante pendant 1 h avant d'être chauffé à 70 °C jusqu'à la fin de la réaction (au moins 24 h). Le solvant du mélange est évaporé sous pression réduite. Le résidu est dissout dans du dichlorométhane et la solution est filtrée. Le filtrat est évaporé

Nouvelle voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des carbènes N- hétérocycliques : mécanisme et caractérisation

sous pression réduite et le résidu dissout dans de l'éther diéthylique. La solution est laissée à 4 °C pendant 2 h. Après collecte par filtration, le précipité est séché sous vide pour donner le produit sous forme d'une poudre blanche.

Synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC *Cu_NHC_1*, *Cu_NHC_2* et *Cu_NHC_3*

Dans un tricol, en boîte à gants, sont ajoutés une solution jaune de CuMes dans le toluène sec (3 mL, 10^{-1} M, 1 mmol, 1 éq) et la solution de bromure de 1,3-didodécylimidazolium dans le toluène sec (pour 1 éq. : 3 mL, 10^{-1} M, 1 mmol). Du toluène sec est ajouté pour que le tricol en contienne 12 mL. Le tricol est sorti de la boîte à gants et connecté à une rampe de Schlenk. La solution est agitée pendant 2 h à T.A. puis chauffée à 115°C pendant 2 h 30 à l'aide d'un bain d'huile. Un milieu réactionnel rouge sombre et un précipité gris noir sont obtenus.

Procédure de lavage pour les synthèses *Cu_NHC_1*, *Cu_NHC_2* et *Cu_NHC_3*

Le brut réactionnel est transféré dans un tube de centrifugation de 20 mL sous atmosphère inerte dans la boîte à gants. Le milieu est centrifugé (30000 RPM, 20 min, 20 °C) et le surnageant est évacué. L'hexane (10 mL) est ajouté sous atmosphère inerte en boîte à gants. Le milieu est soniqué puis centrifugé (30000 RPM, 20 min, 20 °C). Cette étape est répétée 2 fois.

Procédure de lavage améliorée pour les synthèses *Cu_NHC_1*, *Cu_NHC_2* et *Cu_NHC_3*

Le brut réactionnel est transféré dans un tube de centrifugation de 20 mL sous atmosphère inerte dans la boîte à gants. Le milieu est centrifugé (1000 RPM, 6 min, 20 °C) et le surnageant est conservé. La procédure est terminée comme décrit ci-dessus.

Suivi par RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ des synthèses de nanoparticules stabilisées par des NHC *Cu_NHC_1*, *Cu_NHC_2* et *Cu_NHC_3*

Dans un tube RMN en boîte à gants sont ajoutés une solution jaune de CuMes dans le toluène- d_8 (0,3 mL, 10^{-1} M, 0,3 mmol, 1 éq) et la solution de bromure de 1,3-didodécylimidazolium dans le toluène- d_8 (pour 1 éq. : 0,3 mL, 10^{-1} M, 0,3 mmol). Le volume adéquat de toluène- d_8 est ajouté pour que le tube contienne 1,2 mL de solution. Les tubes sont agités pour donner une solution transparente et laissés à réagir pendant 2 h. Une analyse RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ est réalisée. Le NaH (6 mg, 2,4 mmol, 8 éq.) est ensuite ajouté, le milieu est agité et laissé à réagir pendant 2 h. Une analyse RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ est réalisée. Les tubes sont ensuite plongés dans un bain d'huile à 115 °C et laissés à réagir pendant 16 h. Le milieu réactionnel prend une couleur rouge sombre et un précipité

noir est obtenu. Une analyse RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ est réalisée. Le tube RMN Young est fermé hermétiquement entre chaque analyse pour éviter toute entrée d'air.

Déprotonation du 1,3-didodécylimidazolium par *n*-BuLi ou par NaH

Dans un tube de Schlenk est ajouté le 1,3-didodécylimidazolium (60 mg, 0,12 mmol, 1 éq) dans du toluène sec (1,25 mL.) Le tube de Schlenk est sorti de la boîte à gant, connecté à une rampe de Schlenk et le milieu réactionnel est agité jusqu'à dissolution complète de l'imidazolium. Une solution de *n*-BuLi dans l'heptane est ajoutée sous flux de N_2 (2,7 M, 100 μL , 2,7 mmol, 2,25 éq). Le milieu est agité puis évaporé jusqu'à obtention d'une huile et le tube de Schlenk est transféré en boîte à gant. L'huile est dissoute dans du toluène- d_8 sec (0,6 mL) et transféré dans un tube RMN Young. Le tube est fermé hermétiquement et les analyses RMN ^1H et RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ sont réalisées.

Pour la réaction avec le NaH le même protocole a été réalisé. Des quantités de réactifs légèrement différentes ont été utilisées : Imidazolium (30 mg, 0,06 mmol, 1 éq) et NaH (3 mg, 0,12 mmol, 2 éq).

Procédure de synthèse des nanoparticules de cuivre *Cu_Nues*

Le naphthaléniure de sodium est préparé en faisant réagir le naphthalène (128,2 mg, 1 mmol, 1 éq.) avec le sodium en léger excès (25,3 mg, 1,1 mmol, 1,1 éq) dans le THF pendant une nuit sous atmosphère inerte. La solution obtenue est vert bouteille.

CuMes (164,5 mg, 0,9 mmol, 1 éq) est dissout dans le toluène (10 mL) dans un tricol sous atmosphère inerte en boîte à gants. La solution de naphthaléniure de sodium (9 mL, 0,9 mmol, 1 éq) dans le THF est ajoutée. Le milieu réactionnel devient noir et est agité pendant 3 h à T.A. Le brut réactionnel est transféré dans un tube de centrifugation de 20 mL sous atmosphère inerte dans la boîte à gants. Le milieu est centrifugé (30000 RPM, 20 min, 20 °C) et le surnageant est évacué. L'hexane (10 mL) est ajouté sous atmosphère inerte en boîte à gants. Le milieu est soniqué puis centrifugé (30000 RPM, 20 min, 20 °C). Cette étape est répétée 2 fois.

8 Références

- (1) Barrière, C.; Piettre, K.; Latour, V.; Margeat, O.; Turrin, C. O.; Chaudret, B.; Fau, P. Ligand Effects on the Air Stability of Copper Nanoparticles Obtained from Organometallic Synthesis. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (5), 2279–2285. <https://doi.org/10.1039/c2jm14963j>.
- (2) Huang, C. C.; Chen, C. T.; Shiang, Y. C.; Lin, Z. H.; Chang, H. T. Synthesis of Fluorescent Carbohydrate-Protected Au Nanodots for Detection of Concanavalin A and Escherichia Coli. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (3), 875–882. <https://doi.org/10.1021/ac8010654>.
- (3) Goldmann, C. Nanoparticules d'or Bi-Fonctionnelles : Dynamique et Hétérogénéité Dans Les Systèmes Hybrides, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- (4) MacLeod, M. J.; Johnson, J. A. PEGylated N-Heterocyclic Carbene Anchors Designed to Stabilize Gold Nanoparticles in Biologically Relevant Media. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (25), 7974–7977. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02452>.
- (5) Man, R. W. Y.; Li, C. H.; MacLean, M. W. A.; Zenkina, O. V.; Zamora, M. T.; Saunders, L. N.; Rousina-Webb, A.; Nambo, M.; Crudden, C. M. Ultrastable Gold Nanoparticles Modified by Bidentate N-Heterocyclic Carbene Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (5), 1576–1579. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08516>.
- (6) Frogneux, X.; Borondics, F.; Lefrançois, S.; D'Accriscio, F.; Sanchez, C.; Carencio, S. Surprisingly High Sensitivity of Copper Nanoparticles toward Coordinating Ligands: Consequences for the Hydride Reduction of Benzaldehyde. *Catal. Sci. Technol.* **2018**, *8* (19), 5073–5080. <https://doi.org/10.1039/c8cy01516c>.
- (7) Dzyuba, S. V.; Bartsch, R. A. New Room-Temperature Ionic Liquids with C2-Symmetrical Imidazolium Cations. *Chem. Commun.* **2001**, *1* (16), 1466–1467. <https://doi.org/10.1039/b104512c>.
- (8) Qin, L. X.; Jing, C.; Li, Y.; Li, D. W.; Long, Y. T. Real-Time Monitoring of the Aging of Single Plasmonic Copper Nanoparticles. *Chem. Commun.* **2012**, *48* (10), 1511–1513. <https://doi.org/10.1039/c1cc14326c>.
- (9) Lin, J. C. Y.; Huang, R. T. W.; Lee, C. S.; Bhattacharyya, A.; Hwang, W. S.; Lin, I. J. B. Coinage Metal - N -Heterocyclic Carbene Complexes. **2009**, 3561–3598.
- (10) Stollenz, M.; Fischer, S.; Gehring, H.; Resch, S. G.; Dechert, S.; Große, C.; Meyer, F. Molecular

Dicopper(I) Oxalate Stabilized by Two N-Heterocyclic Carbenes: A Potential Precursor for Copper Deposition: Dedicated to Prof. Heinrich Lang on the Occasion of His 60th Birthday. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *821*, 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.07.006>.

- (11) Schulz-Dobrick, M.; Sarathy, K. V.; Jansen, M. Surfactant-Free Synthesis and Functionalization of Gold Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (37), 12816–12817. <https://doi.org/10.1021/ja054734t>.
- (12) Welle, A.; Díez-González, S.; Tinant, B.; Nolan, S. P.; Riant, O. A Three-Component Tandem Reductive Aldol Reaction Catalyzed by N-Heterocyclic Carbene-Copper Complexes. *Org. Lett.* **2006**, *8* (26), 6059–6062. <https://doi.org/10.1021/ol062495o>.

Chapitre VI : Synthèses de
nanoparticules d'or et
influence de bases de Lewis
sur leur activité catalytique
dans des réactions de
réduction

Table des matières

1	Le choix de la synthèse de nanoparticules	228
1.1	Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par l'oléylamine	228
1.2	Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par la triphénylphosphine	230
1.3	Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodecanethiol	232
1.3.1	La synthèse de Stucky.....	232
1.3.2	La synthèse de Brust.....	234
1.4	Comparaison des différentes synthèses utilisées	235
2	Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de $P(n\text{-Bu})_3$	237
2.1	Transformation du phénylsilane	241
3	Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylamine par H_2	244
4	Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrogénation du phénylacétylene par $H_{2(g)}$ en présence d'amines ou de phosphines.....	245
5	Conclusion et perspectives.....	249
6	Annexe.....	250
7	Partie expérimentale.....	254
8	Références.....	258

Chapitre VI : Synthèses de nanoparticules d'or et influence de bases de Lewis sur leur activité catalytique dans des réactions de réduction

Les nanoparticules contenant du cuivre que nous avons décrits aux Chapitres 2, 3 et 4 se sont révélés instables en présence de phosphine. Pour contourner ce problème, nous nous sommes tournés vers un autre métal : l'or. La synthèse de nanoparticules d'or est un domaine relativement mature. De nombreuses synthèses robustes de nanoparticules d'or finement caractérisées sont décrites dans la littérature. Le choix de l'or nous donne donc accès à des objets de taille nanométrique bien définis. De plus, nous l'avons vu au Chapitre 1, un mécanisme ABC semi-hétérogène a été reporté pour plusieurs systèmes contenant des nanoparticules d'or. L'utilisation de nanoparticules d'or semble donc être prometteuse pour la réalisation d'une interaction FLP semi-hétérogène.

Bien que de nombreuses synthèses de nanoparticules d'or utilisent des phosphines en tant que ligands natifs, aucune étude de leur stabilité lors de l'ajout de phosphine après synthèse n'a été reportée dans la littérature à notre connaissance. Une étude de l'effet de la triphénylphosphine sur la surface d'un monocristal d'or Au(111) a été réalisée par le groupe de Kyriakou par microscopie à effet tunnel.¹ Elle montre que la triphénylphosphine engendre une faible reconstruction de la surface en comparaison aux thiols qui provoquent des trous de corrosion. Cet unique résultat est donc encourageant quant à la stabilité des nanoparticules d'or vis-à-vis des phosphines.

Nous avons vu au Chapitre 1 que l'activité catalytique de l'or en tant qu'acide de Lewis en coopération avec une base de Lewis a déjà été étudiée. Des dérivés azotés ou des oxydes de phosphine ont été utilisés en tant que base de Lewis. Par ailleurs, le groupe de Rossi, dans des travaux publiés à la fin de l'année 2020, s'est intéressé à l'effet de l'ajout de phosphites et de phosphines sur l'activité d'un catalyseur d'or déposé sur un support de silice pour la désoxygénation des époxydes.² En ajoutant PPh₃, les mêmes propriétés catalytiques que celles de l'or seul sont obtenues. L'ajout de la tricyclohexylphosphine (PCy₃) ou du 1,2-bis(diphénylphosphino)éthane (dppe) a pour effet d'augmenter la conversion de 23 % à respectivement 86 et 89 %. La stabilité des nanoparticules en présence des phosphines, la formation d'espèces moléculaires contenant de l'or et le mécanisme de réaction n'ont cependant pas été étudiés.

De manière plus générale, l'exemple ci-dessus est le seul pour lequel l'effet des phosphines sur l'activité des catalyseurs d'or a été étudié. Pour ce qui est des propriétés catalytiques de l'or en suspension colloïdale en présence de phosphine, aucune étude n'a été reportée. Il s'agit donc d'un champ nouveau.

1 Le choix de la synthèse de nanoparticules

Nous avons choisi de synthétiser des nanoparticules d'or via 4 procédures de la littérature. Nous allons décrire les synthèses et les résultats obtenus dans les paragraphes suivants. Dans un second temps, nous discuterons des avantages et des défauts de ces 4 systèmes pour réaliser une catalyse FLP semi-hétérogène.

1.1 Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par l'oléylamine

La première synthèse a été réalisée par le groupe d'Osterloh pour obtenir des nanoparticules d'or stabilisées par de l'oléylamine (OAm).³ Pour cela, le précurseur d'or, HAu(III)Cl_4 , dissout dans un mélange de toluène et d'oléylamine, est injecté dans un mélange de toluène et d'oléylamine à reflux. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 h et les nanoparticules sont lavées en utilisant de l'hexane et du méthanol (voir détails dans la partie expérimentale) (Figure 1). Des nanoparticules d'un diamètre allant de 6 à 21 nm peuvent être obtenues par cette méthode. Les auteurs ne précisent pas le rendement de la réaction.

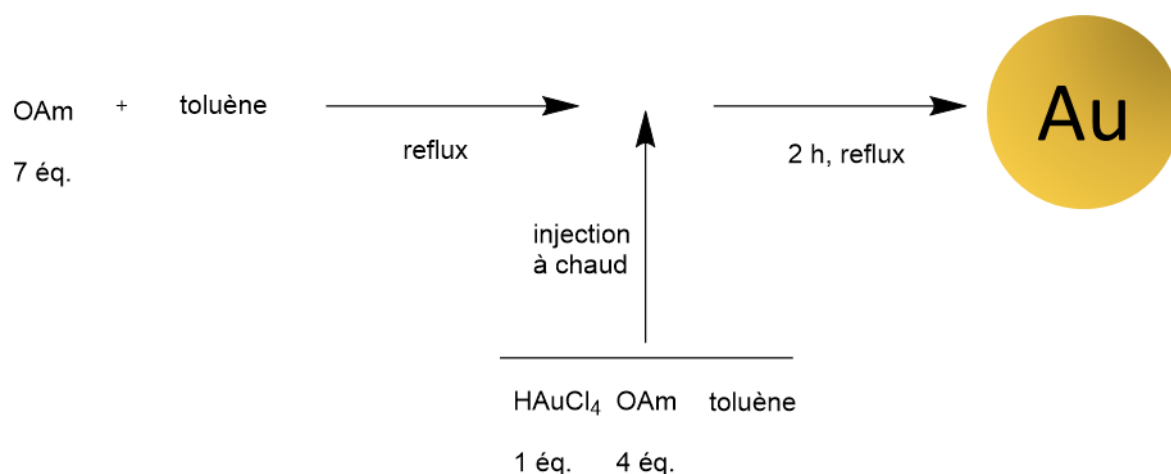


Figure 1 : Procédure de synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par l'oléylamine proposée par le groupe d'Osterloh.

Selon les auteurs, la réduction du précurseur d'or se fait par oxydation de l'oléylamine en nitrile. Aucune preuve expérimentale n'a cependant été avancée pour confirmer cette idée. Pour défendre cette hypothèse, les auteurs montrent que des catalyseurs contenant des ions $\text{Ag}(+I)$ et $\text{Cu}(+I)$ ont déjà été utilisés pour la réduction d'amines.^{4,5} Les auteurs ne fournissent aucune preuve expérimentale de la stabilisation des nanoparticules par l'oléylamine. Il est probable qu'ils aient considéré que l'oléylamine soit le ligand des nanoparticules ne voyant aucun autre candidat crédible pour leur stabilisation.

Chapitre VI : Synthèses de nanoparticules d'or et influence de bases de Lewis sur leur activité catalytique dans des réactions de réduction

Nous avons réalisé la réaction sous air, comme décrite par les auteurs, et sous atmosphère inerte. Les réactions donnent respectivement des nanoparticules de $15 \pm 2,5$ nm et de 36 ± 8 nm, tandis que les auteurs obtiennent des nanoparticules de 15 ± 1 nm. Les clichés de microscopie électronique en transmission (MET) dans les deux cas et ceux obtenus par les auteurs sont présentés en Figure 2.

Pour la synthèse sous air, on obtient un échantillon similaire à la littérature. La plus grande taille des nanoparticules issues de la synthèse sous atmosphère inerte suggère que le dioxygène de l'air joue un rôle dans les processus de nucléation et de croissance des nanoparticules. Dans le meilleur des cas, 12 mg de poudre ont été obtenus, ce qui correspond à un rendement de 40 %. Le rendement de la synthèse n'est pas donné par le groupe d'Osterloh. À titre de perspective, il serait intéressant d'étudier les causes de ce faible rendement. Sachant que les objets obtenus après lavage sont très semblables à ceux décrits dans la littérature, il est probable que l'étape de synthèse se déroule de la même manière. Une optimisation des étapes de lavage du brut de réaction est donc la voie la plus prometteuse.

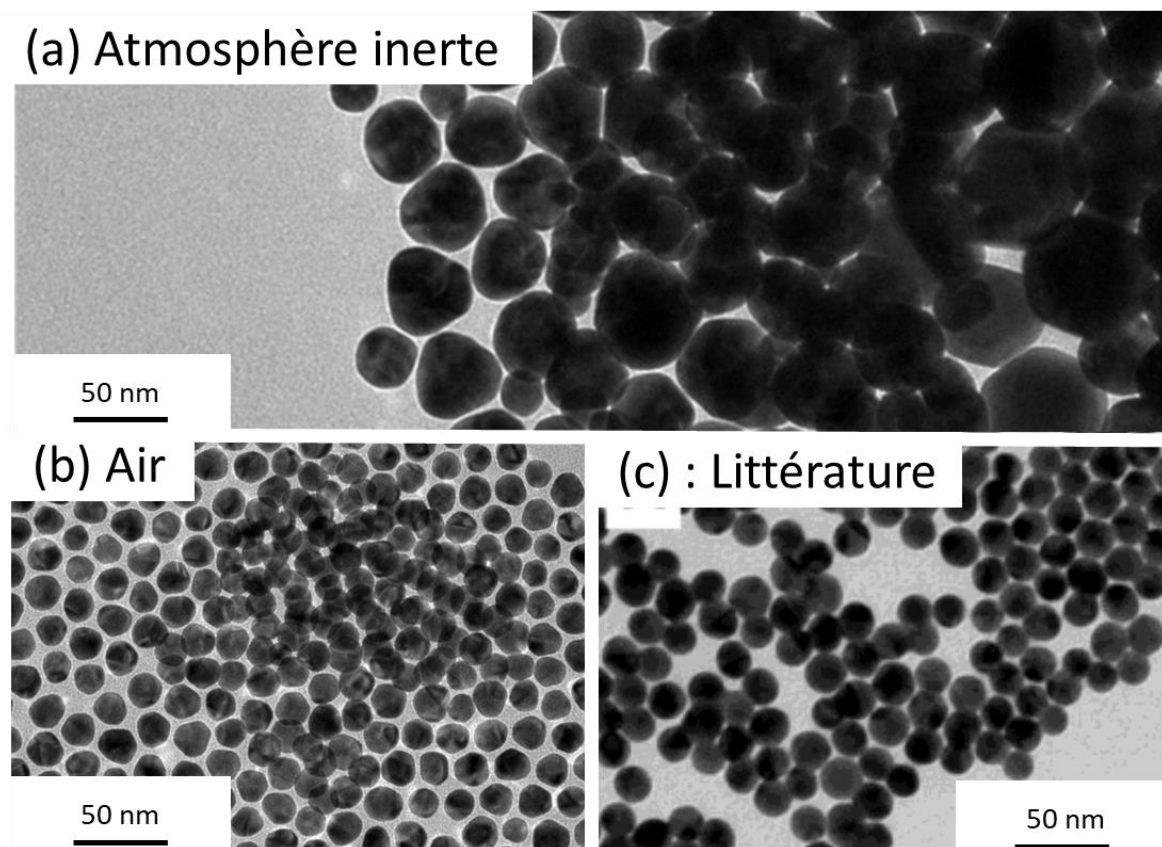


Figure 2 : Clichés MET des nanoparticules d'or obtenues (a) sous atmosphère inerte, (b) sous air et (c) par le groupe d'Osterloh. Figure (c) extraite de l'article du groupe d'Osterloh.³

1.2 Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par la triphénylphosphine

Nous avons utilisé une synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par la triphénylphosphine développée par le groupe de Shumaker Parry.⁶ Brièvement, le précurseur d'or, $\text{Et}_3\text{PAu}(+\text{I})\text{Cl}$ et PPh_3 sont mis en contact dans un mélange d'acétonitrile et de toluène. Le 9-borabicyclo[3.3.1]nonane (9-BBN), l'agent réducteur, est ajouté et le milieu est agité pendant 3 h à T.A. (Figure 3). Les nanoparticules sont ensuite lavées à l'hexane (voir détails dans la partie expérimentale).

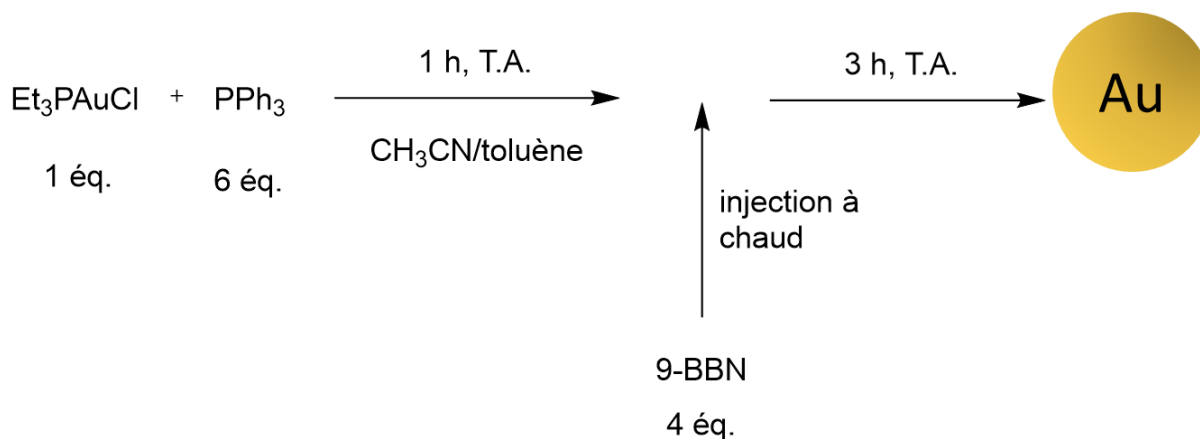


Figure 3 : Procédure de synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par la triphénylphosphine proposée par le groupe de Shumaker Parry.

La coordination de la triphénylphosphine aux nanoparticules d'or est prouvée par la présence d'un pic XPS dans la région du phosphore à 131,6 eV, caractéristique d'un phosphore coordonné à une surface métallique et d'un signal RMN ³¹P à 63 ppm, déjà observé dans des clusters d'or stabilisés par la triphénylphosphine. En RMN ¹H, des signaux sont exclusivement observés dans la région des aromatiques, excluant la présence de Et₃P.

Nous avons reproduit la synthèse telle que décrite dans la publication. Les clichés MET obtenus par nous et par les auteurs sont présentés en Figure 4. Lors des essais réalisés, 2 mg d'échantillons très polydisperses ont été obtenus avec un rendement de 20 %. Ceux-ci contiennent des nanoparticules dans des gammes allant de 1 à 100 nm. Les auteurs obtiennent des nanoparticules monodisperses de 1,7 ± 0,4 nm sans préciser le rendement de réaction. Ces résultats montrent que nous n'avons pas réussi à reproduire la synthèse proposée par Shumaker Parry et *al.*

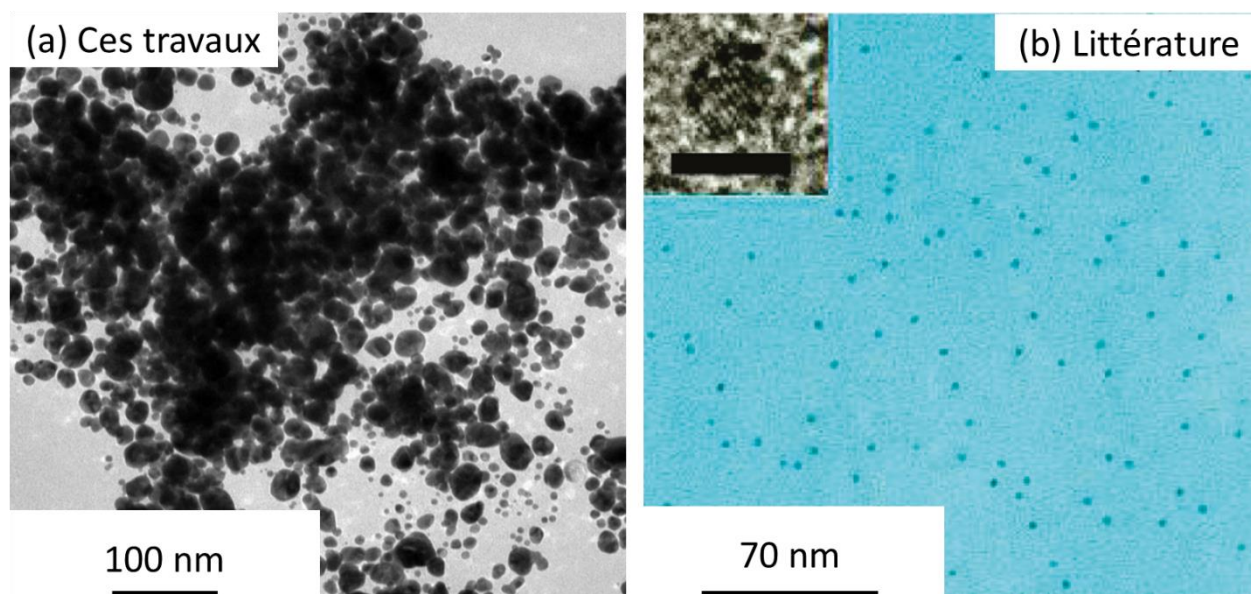


Figure 4 : Clichés MET des nanoparticules d'or obtenues (a) par nous et (b) par le groupe de Shumaker Parry. Figure (b) extraite de l'article.⁶

1.3 Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol

Dans cette partie, nous avons réalisé deux synthèses de la littérature adaptées par Claire Goldman dans ses travaux de thèse.⁷ Ces synthèses ont été réalisées avec l'assistance de Claire Goldman, au Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris Saclay). Elles ont en commun d'utiliser le dodécane-thiol (DDT) comme agent stabilisant. La question de savoir si le DDT stabilise les nanoparticules d'or sous la forme de thiol, de thiolate ou de radical thiyl a été débattue dans la littérature. Aujourd'hui, l'idée la plus répandue est que le DDT est sous la forme de thiolate.⁸

1.3.1 La synthèse de Stucky

La première synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol est une version modifiée de la synthèse de Stucky.⁹ Brièvement, dans deux erlenmeyers distincts, le précurseur d'or Au(+)ClPPh_3 et le dodécane-thiol (DDT) dans le toluène d'une part et l'agent réducteur le bromure de tertbutylamine borane (TBAB) dans le toluène d'autre part sont chauffés pendant 2 min à 100°C. Les deux erlenmeyers sont mélangés et la température est maintenue à 100 °C pendant 2 min (Figure 5). Les nanoparticules sont ensuite lavées à l'éthanol tiède et à l'acétone (voir les détails dans la partie expérimentale).

Chapitre VI : Synthèses de nanoparticules d'or et influence de bases de Lewis sur leur activité catalytique dans des réactions de réduction

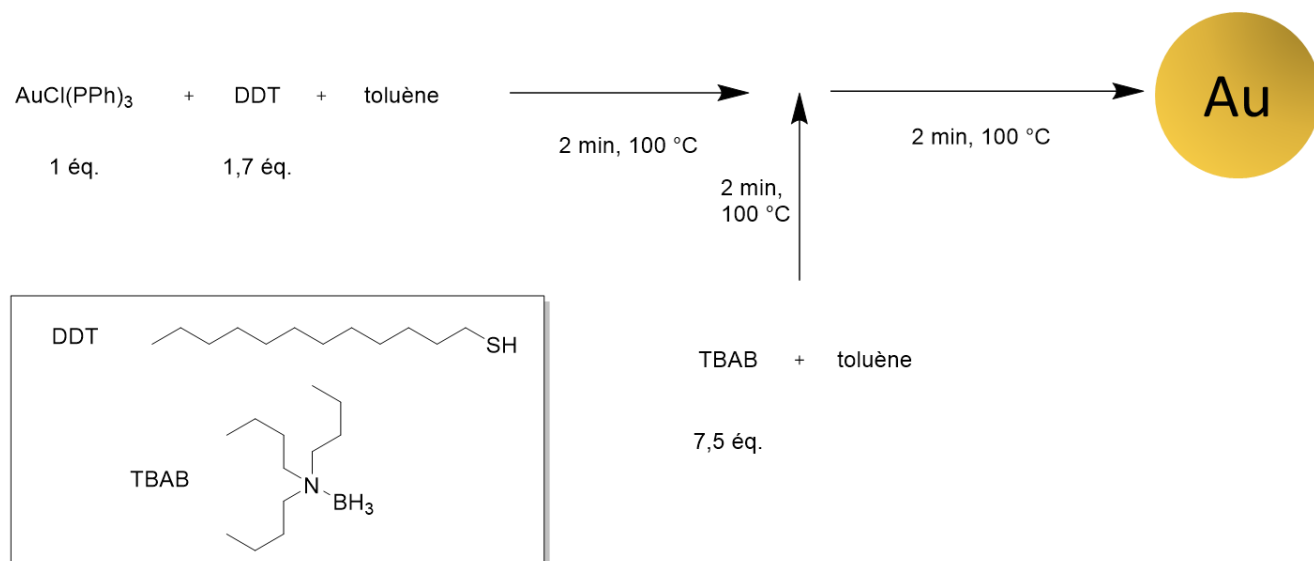


Figure 5 : Procédure de synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol modifiée par Claire Goldman à partir des travaux de Stucky.

Aucune preuve de la coordination du DDT aux nanoparticules d'or n'est donnée par le groupe de Stucky. Cette coordination a été prouvée par Claire Goldman en étudiant une suspension de nanoparticules d'or par RMN ¹H. Elle a montré que le signal RMN ¹H du DDT libre apparaissait lors de l'ajout d'un autre ligand, le N-{2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]éthyl}-6-sulfanylhexanamide, qui décroche partiellement le DDT des nanoparticules d'or.

Nous avons réalisé la synthèse en multipliant l'échelle de la réaction par 2. 75,5 mg de poudre ont été obtenus, ce qui correspond à un rendement de 95 % en considérant que l'on peut négliger la contribution des ligands de surface à la masse des échantillons. La masse des ligands correspond à 1 % de la masse totale de l'échantillon (voir les détails du calcul en annexe). Des nanoparticules de 5,5 ± 0,4 nm ont été obtenues, ce qui est très proche des 5,5 ± 0,5 nm décrits dans la littérature. Les clichés MET sont donnés en Figure 6.

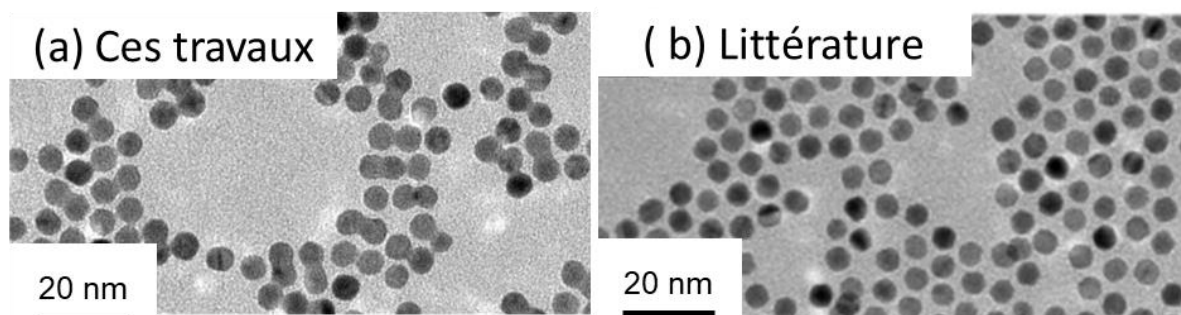


Figure 6 : Clichés MET des nanoparticules d'or obtenues (a) par nous et (b) par Claire Goldmann dans ses travaux de thèse. Figure (b) extraite de la thèse de Claire Goldmann.⁷

1.3.2 La synthèse de Brust

La seconde synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol est une version modifiée de la synthèse de Brust. Elle a également été réalisée avec l'assistance de Claire Goldmann. Une solution du précurseur $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ dans l'eau est extraite par une solution de bromure de tétraoctylammonium (TOAB) dans le toluène. Le dodécane-thiol puis une solution du réducteur, le borohydrure de sodium (NaBH_4), sont ajoutés à 60°C dans la phase organique. La solution est maintenue à 60°C puis agitée à température ambiante pendant 30 min (Figure 7). Les nanoparticules sont ensuite lavées à l'éthanol tiède et à l'acétone (voir détails dans la partie expérimentale).

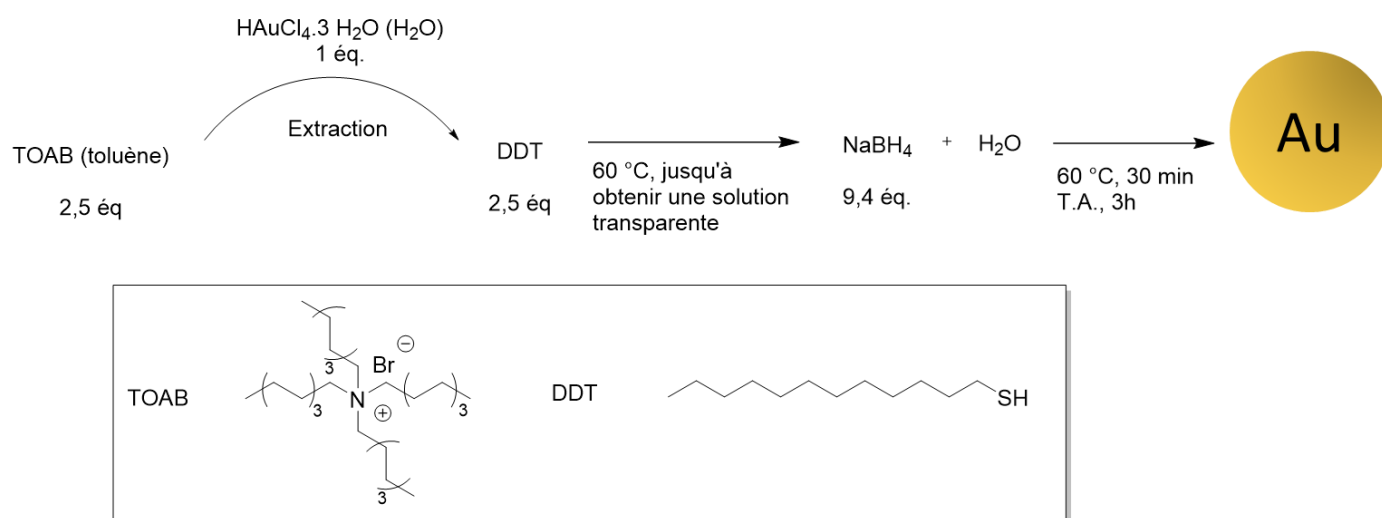


Figure 7: Procédure de synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol modifiée par Claire Goldmann à partir des travaux de Brust.

Des analyses complémentaires réalisés par Brust et *al.* confirment la coordination du DDT à la surface des nanoparticules d'or. L'analyse élémentaire des nanoparticules d'or montre la présence de soufre avec un rapport soufre/hydrogène proche du rapport soufre/hydrogène du DDT. De plus, la signature infrarouge du DDT est retrouvée dans le spectre infrarouge des nanoparticules d'or. Comme pour le

cas de la synthèse de Stucky, Claire Goldman a prouvé la présence du DDT sur les nanoparticules d'or en utilisant la RMN ^1H dans ces travaux de thèse. Le signal du DDT libre, sous forme de thiol, a été obtenu par ajout d'un autre ligand, le 1-mercapto-3,6,9,12-tétraoxotridécane qui décroche partiellement le DDT des nanoparticules.

La synthèse a été réalisée avec un protocole légèrement modifié de la littérature et en multipliant l'échelle de la réaction par 13. Moins de 100 mg de nanoparticules de $1,6 \pm 0,3$ nm sont obtenus contre $2,4 \pm 0,4$ nm pour la littérature. La masse des ligands représentent environ 3 % de la masse de l'échantillon dans le cas des nanoparticules de Brust (voir les détails du calcul en Annexe). Le rendement est inférieur à 50 %. Les clichés MET sont présentés en Figure 4. Comme pour les nanoparticules obtenues par la synthèse d'Osterloh, un perfectionnement du protocole de lavage nous permettrait certainement d'obtenir un meilleur rendement de réaction.

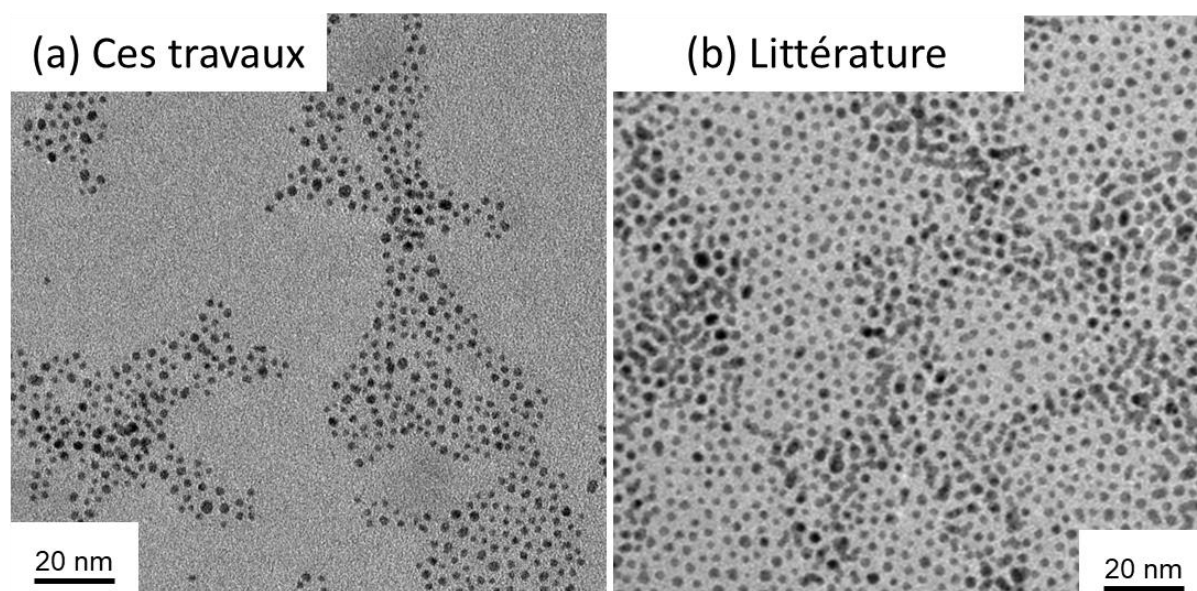


Figure 8: Clichés MET des nanoparticules d'or obtenues (a) par nous et (b) par Claire Goldman dans ses travaux de thèse. Figure (b) extraite de la thèse de Claire Goldman.⁷

1.4 Comparaison des différentes synthèses utilisées

Comparons maintenant les différentes nanoparticules obtenues pour choisir celles que nous utiliserons en catalyse. Les critères pertinents pour le choix des systèmes à utiliser en catalyse sont donnés en Table 1. Parmi les 4 synthèses étudiées nous pouvons les séparer en 2 groupes. D'un côté les synthèses d'Osterloh et de Shumaker-Parry et de l'autre celles de Brust et de Stucky (modifiées) donnant des nanoparticules stabilisées par des thiols.

Les synthèses d'Osterloh et de Shumaker-Parry sont intéressantes d'un point de vue conceptuel. En effet, ces nanoparticules sont stabilisées par des bases de Lewis ce qui nous permet d'envisager une interaction FLP semi-hétérogène avec les ligands stabilisant les nanoparticules. Dans ces synthèses, des solvants aprotiques, le toluène et l'hexane, sont utilisés. Cela diminue fortement le risque qu'une espèce résiduelle réagisse avec les bases de Lewis ajoutées. Cette affirmation est à nuancer dans le cas de la synthèse proposée par Osterloh. L'oléylamine stabilisant les nanoparticules pourrait réagir en tant qu'acide de Brønsted avec une base de Lewis forte comme une phosphine. L'utilisation des nanoparticules issues de ces synthèses promet donc des essais de catalyse FLP semi-hétérogène propre, c'est-à-dire avec des espèces moléculaires et de surface bien définies.

Cependant nos essais ne nous ont pas permis de reproduire la synthèse de Shumaker-Parry. Pour la synthèse d'Osterloh, le rendement de la synthèse est moyen et les quantités de poudres obtenues sont faibles. Les nanoparticules obtenues sont, de plus, relativement difficiles à disperser.

Les synthèses de Stucky et de Brust ont des caractéristiques opposées. Ces synthèses mettent en jeu un plus grand nombre de réactifs et de co-produits et utilisent des solvants protiques, l'eau et l'éthanol. Certes, la littérature et les caractérisations réalisées par Claire Goldmann par RMN ^1H des suspensions des nanoparticules obtenues nous indiquent que le dodécane-thiol est l'espèce majoritaire à la surface des nanoparticules. Il n'est cependant pas impossible que d'autres espèces comme les produits d'oxydation du tertbutylamine borane dans la synthèse de Stucky ou le TOAB dans la synthèse de Brust y soient présents en quantité non négligeable. Les tests catalytiques seront donc *a priori* moins propres. Ces synthèses ont cependant l'avantage de donner des nanoparticules de petites tailles, de $1,6 \pm 0,3$ nm et $5,5 \pm 0,4$ nm qui ont donc une grande surface spécifique. D'un point de vue expérimental, ces deux synthèses présentent de grandes qualités : elles ont un bon rendement et donnent une grande quantité de nanoparticules facilement dispersables.

Synthèse	Ligands	Solvants protiques utilisés	Dispersabilité dans le toluène	Rendement (%)	Masse de produits (mg)	Taille (nm)
Osterloh	Oléylamine	Aucun	Très faible	41	12	15 ± 2,5
Shumaker-Parry	Triphénylphosphine	Aucun	Très faible	20	2	Mal définie
Stucky	Dodécanethiol	Ethanol	Très importante	95	75,5	5,5 ± 0,4
Brust	Dodécanethiol	Eau et Ethanol	Très importante	< 50	< 100	1,6 ± 0,3

Table 1 : Caractéristiques pertinentes pour le choix des nanoparticules à utiliser pour les tests catalytiques

Nous avons donc choisi d'utiliser les nanoparticules issues des voies de Stucky et de Brust. Les grandes quantités obtenues et la très bonne dispersabilité des poudres nous permettant de réaliser des tests catalytiques dans de bonnes conditions. Le caractère moins « propre » des tests catalytiques, qui serait le point négatif avec ces nanoparticules, reste hypothétique. Si celui-ci venait à gêner les essais catalytiques, il serait alors pertinent de se tourner vers les synthèses plus propres. Un dernier argument fort vient confirmer notre choix : Ces nanoparticules sont stabilisées par le DDT, un ligand très fort comparé à l'oléylamine ou la triphénylphosphine utilisées dans les synthèses d'Osterloh et de Stucky. Le DDT devrait conférer une bonne stabilité aux nanoparticules vis-à-vis des bases de Lewis.

2 Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane en présence de P(*n*-Bu)₃

Dans la suite, nous utiliserons les abréviations **Au_S** et **Au_B** pour faire respectivement référence aux nanoparticules issues des synthèses de Stucky et de Brust.

Pour commencer l'étude des propriétés catalytiques des nanoparticules obtenues, nous avons choisi d'étudier la réaction d'hydrosilylation du benzaldéhyde. Les nanoparticules d'or sont en effet de bons catalyseurs pour cette réaction. Le groupe de Corma a reporté l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le diphenylsilane, le diméthylphénylsilane et le triphénylsilane catalysée par des nanoparticules d'or ou des nanoparticules d'or supportées sur de la cérine, dans le toluène à 70 °C.¹⁰ Cette réaction nous permettra donc de voir si les atomes d'or de surface des nanoparticules **Au_S** et **Au_B** sont accessibles. De plus, nous allons pouvoir comparer les propriétés catalytiques et l'effet de l'ajout d'une phosphine tertiaire, P(*n*-Bu)₃, avec le cas des nanoparticules obtenues aux Chapitres 2, 3 et 4.

La réaction a été réalisée dans des conditions similaires : 1 éq. de benzaldéhyde, et 0,4 éq. de phénylsilane, ce qui correspond à 1,2 éq. de liaison Si-H, en combinaison avec 1 mol% de catalyseur. La réaction a été opérée dans le tétrahydrofurane (THF) sous atmosphère inerte pendant 2 h (Figure 9).

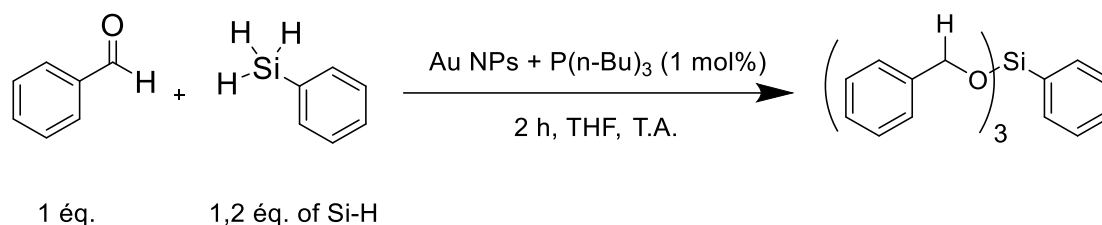


Figure 9 : Conditions de réaction pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par les nanoparticules d'or avec et sans $\text{P}(n\text{-Bu})_3$

Rappelons d'abord que cette réaction ne donne rien avec $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ seule. Nous avons testé l'activité des nanoparticules **Au_S** et **Au_B** sans additif moléculaire et en présence de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$. Cette réaction a été répétée plusieurs fois. Elle montre une répétabilité moyenne lorsqu'on analyse les spectres RMN ^1H des bruts de réaction. Si l'on considère l'ensemble des tests catalytiques que nous avons réalisés, nous constatons que 17 nouveaux signaux apparaissent dans une zone de déplacement chimique comprise entre 4,3 et 5,2 ppm. Parmi ces signaux, nous pouvons les séparer en deux groupes : 11 signaux ont toujours une intégration inférieure à 1/30 de l'intégration initiale du phénylsilane (ce qui correspond à 0,04 éq, l'intégration initiale du phénylsilane étant de 1,2 éq) et 6 signaux ont une intégration parfois supérieure à 0,04 éq. Il s'agit de singulets à **A** : 5,3, **B** : 5,1, **C** : 5,08, **D** : 4,85, **E** : 4,69 et **F** : 4,62 ppm. Si l'on considère les intégrations de ces 6 pics dans des tests catalytiques différents, on constate que leurs intégrations ne sont pas corrélées. Nous avons donc affaire à 6 produits différents.

Interprétons maintenant dans le détail les résultats obtenus pour une série de tests catalytiques. À titre d'exemple, les spectres RMN ^1H du benzaldéhyde, du phénylsilane et des bruts de réaction avec et sans phosphine pour les nanoparticules **Au_B** sont présentés en Figure A1. Nous avons réalisé l'intégration des signaux des réactifs et des produits des bruts de catalyse. Pour réaliser la quantification, nous avons considéré que les cycles aromatiques du benzaldéhyde et du phénylsilane ne réagissaient pas. L'intégration des signaux du cycle aromatique est donc constante et correspond à l'intégration initiale. Sachant que nous avons introduit 1 éq. de benzaldéhyde et 0,4 éq. de phénylsilane et que chacun des cycles aromatiques de ces composants portent 5 protons, l'intégration des protons aromatiques correspond à 7 éq. de protons. Les résultats de l'intégration pour les signaux les plus intenses sont donnés dans la Table 2.

Tout d'abord, nous constatons que la somme des intégrations des protons aldéhydiques et des dérivés du benzaldéhyde d'une part, et que la somme des intégrations des hydrures du phénylsilane et de ses dérivés d'autre part varient entre les expériences avec un ordre de grandeur 0,1 éq. Notre méthode de quantification a donc une précision limitée. Dans cette série d'expérience, la RMN ^1H donne un signal important (supérieur à 0,04 ppm) pour trois signaux **D**, **E** et **F**. Le signal **D** a déjà été observé lors des tests catalytiques avec les nanoparticules **Cu_B2_air**, **Cu_B3_inerte** et **Cu_{1,8}S** en présence de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$. Il s'agit du produit d'hydrosilylation entre 3 équivalents de benzaldéhyde et 1 équivalent de phénylsilane. Pour le test catalytique réalisé avec **Au_S**, le signal **F** présente une intégration de l'ordre de 1 éq., tandis que peu ou pas de benzaldéhyde est consommé. Le produit **F** ne provient donc pas de la réaction du benzaldéhyde. Il est donc issu de la transformation du phénylsilane seul, ou bien par réaction avec le THF. L'intégration du signal **E** pour le test réalisé avec **Au_B** semble indiquer que ce signal provient d'un produit la transformation du phénylsilane uniquement. La précision de notre méthode de quantification ne nous permet pas de conclure avec certitude. En comparant les tests avec et sans $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ on constate que l'ajout de cette phosphine a pour effet de diminuer la conversion du phénylsilane et de rendre nulle la conversion du benzaldéhyde. Ainsi le signal **A** n'est jamais observé en présence de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$.

Protons	H aldéhydique benzaldéhyde	Protons aromatiques	D	E	F	Hydrure du phénylsilane	Somme H aldéhydique et dérivés	Somme hydrure du phénylsilane et dérivés
Déplacement chimique (ppm)	10,12	7,1-7,8	4,85	4,69	4,62	4,18		
Intégration théorique avant réaction	1	7				1,2	1	1,2
Au_S	0,9	7	0,1	0,2	1,2		1	1,4
Au_S + $\text{P}(n\text{-Bu})_3$	1,1	7			0,1	1,1	1,1	1,2
Au_B	0,8	7	0,2	0,4	0,9		1	1,3
Au_B + $\text{P}(n\text{-Bu})_3$	1,0	7			0,2	1	1	1,2

Table 2 : Intégrations obtenues pour les protons caractéristiques des réactifs et des produits majoritaires lors des tests catalytiques d'hydrosilylation du benzaldéhyde et du phénylsilane catalysée par **Au_S** et **Au_B** sans additifs moléculaires ajoutés et en présence $\text{P}(n\text{-Bu})_3$

Les deux autres séries de tests ont été analysées de la même manière. Voici les conclusions communes que nous pouvons tirer des trois séries de tests.

- Pour les produits présents en quantités importantes (supérieures à 0,04 éq.) : le produit **F** est issu de la transformation du phénylsilane seul ou avec le THF et le produit **D** de l'hydrosilylation

du benzaldéhyde. Pour les autres produits **A**, **B**, **C** et **E**, nous ne pouvons conclure sur l'implication des deux réactifs dans la transformation.

- L'ajout de $P(n\text{-Bu})_3$ a toujours pour conséquence de diminuer la conversion du phénylsilane. Le produit d'hydrosilylation du benzaldéhyde **D** et le produit **E** ne sont pas formés en présence de $P(n\text{-Bu})_3$.

L'ajout de $P(n\text{-Bu})_3$ diminue donc l'activité des nanoparticules d'or. Il est intéressant de noter que cet effet est plus fort pour la réaction de formation de certains produits. Il est possible que $P(n\text{-Bu})_3$ se coordonne de manière préférentielle aux sites actifs responsables de certaines transformations comme l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Des clichés MET, présentés en Figure 10, des nanoparticules **Au_B** et **Au_S** avant et après contact avec $P(n\text{-Bu})_3$ ont été réalisés pour voir si la présence des phosphines avait une influence sur la morphologie des nanoparticules d'or. Aucune évolution n'est observée pour les nanoparticules **Au_S**. La présence de produits organiques sur la grille MET, certainement $P(n\text{-Bu})_3$, diminue fortement le contraste des nanoparticules **Au_B**. Nous ne pouvons pas conclure sur l'évolution de la morphologie de ces nanoparticules. Il est intéressant de constater que tous les signaux obtenus en RMN ^1H ici ont déjà été détectés dans le cadre des tests d'hydrosilylation du benzaldéhyde par les nanoparticules **Cu_{1,8}S** et $P(n\text{-Bu})_3$.

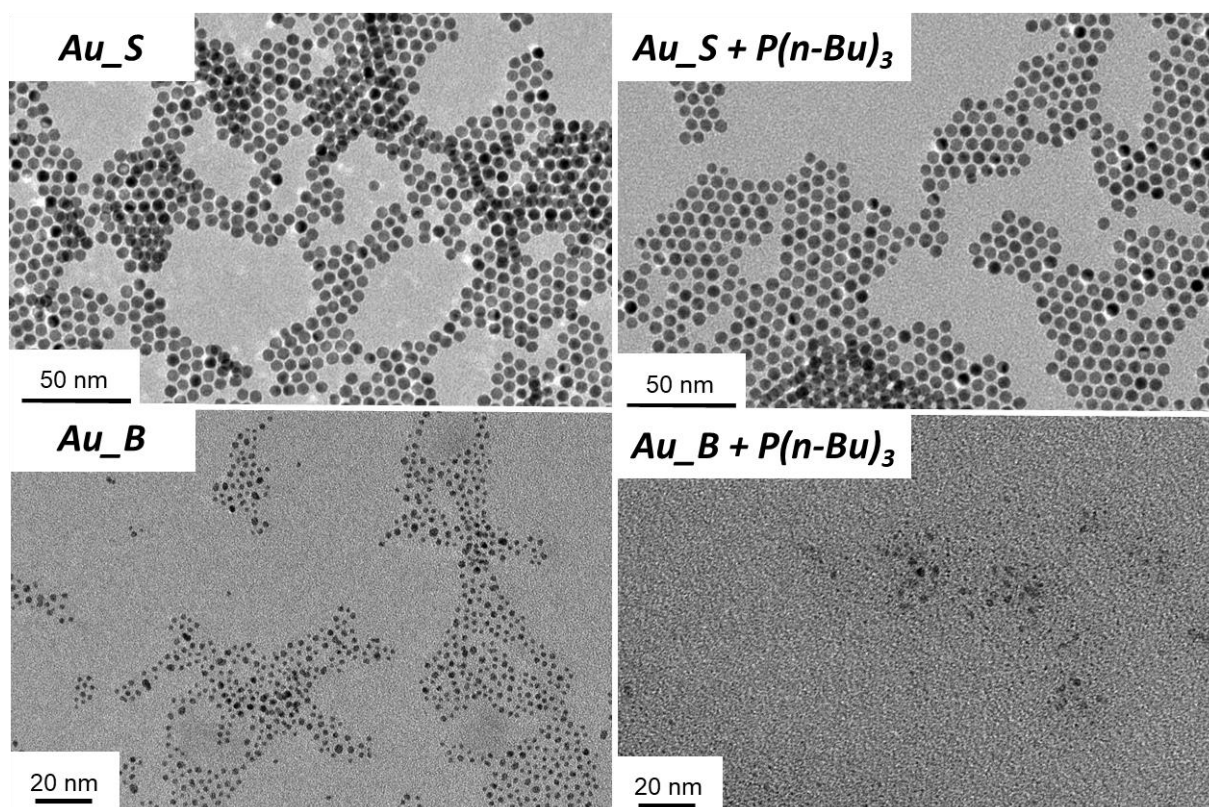


Figure 10 : Clichés MET des nanoparticules **Au_B** et **Au_S** respectivement avant (a) et (c) et après (b) et (d) contact avec $P(n-Bu)_3$

Les résultats obtenus avec les nanoparticules à base d'or et à base de cuivre pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde sont opposés. Les nanoparticules d'or sont actives seules et l'ajout de $P(n-Bu)_3$ diminuent leur activité. Il n'est pas impossible que des espèces moléculaires soient formées lors du contact entre nanoparticules d'or et phosphine. Les nanoparticules à base de cuivre quant à elles ne sont pas actives seules. L'ajout de $P(n-Bu)_3$ conduit à la formation d'espèces moléculaires actives en catalyse.

2.1 Transformation du phénylsilane

Pour statuer sur l'origine des produits **A**, **B**, **C** et **E**, nous avons réalisé la transformation du phénylsilane seul. Les réactions ont été mises en œuvre avec les nanoparticules **Au_S** et **Au_B** sans phosphine puisque celles-ci ont un effet délétère sur l'activité du système catalytique. Chaque réaction a été réalisée deux fois.

Au total, 10 signaux correspondant à des produits déjà détectés lors du test catalytique en présence de benzaldéhyde sont obtenus. Le signal **D** à 4,85 ppm correspondant au produit principal d'hydrosilylation du benzaldéhyde n'apparaît plus. Le signal **E** n'apparaît plus non plus à 4,69 ppm. Cela semble indiquer que ce produit est issu de la réaction du benzaldéhyde. Il est aussi possible que le

benzaldéhyde soit nécessaire à la formation de ce produit à partir du phénylsilane. Les six autres signaux manquants se situent dans la même région de déplacement chimique que le produit d'hydrosilylation du benzaldéhyde entre 4,93 et 4,85 ppm. Ils correspondent très certainement à des produits minoritaires de l'hydrosilylation du benzaldéhyde. Beaucoup de produits minoritaires sont en effet envisageables pour cette réaction. On peut considérer les produits de mono et bi-hydrosilylation du benzaldéhyde. De plus des traces d'eau sont présentes dans le chloroforme deutéré que nous utilisons. Cette eau pourrait hydrolyser, une ou plusieurs fois selon les cas, les produits de mono, bi et tri-hydrosilylation du benzaldéhyde. Les signaux **A**, **B**, **C** et **F** sont détectés ce qui indique qu'ils ne sont pas issus de la transformation du benzaldéhyde. Parmi les signaux restants, les mêmes signaux que précédemment, **A**, **B**, **C**, et **F**, sont susceptibles d'avoir une intégration importante (intégration supérieure à 1/30 du phénylsilane). Les intégrations des signaux correspondants à ces produits et au phénylsilane sont données en Table A1.

L'identification de ces produits de réaction n'est pas triviale. L'analyse par ESI-MS du brut de réaction a été réalisée mais ne nous a pas permis d'identifier les produits de réaction.

Nous avons considéré plusieurs réactions pour expliquer la formation de ces produits. L'ouverture du THF par un silane, catalysée par de l'or nanoporeux, a été reportée par le groupe de Li.¹¹ La réaction utilise un silane, le di-tertbutylsilane, moins réactif que le phénylsilane mais des conditions plus drastiques : 90 °C, 7 h et forme deux produits (Figure 11a). De tels produits signent cependant en RMN ¹H avec plusieurs signaux, qui ont des intégrations proportionnelles les unes aux autres et des multiplicités différentes des singulets que nous avons observés. Cette hypothèse a donc été rejetée.

Nous avons envisagé une réaction de dismutation du phénylsilane pour former du bi, tri ou tétraphénylsilane d'une part et du silane SiH₄ d'autre part (Figure 11b). L'utilisation d'un acide de Lewis fort, AlCl₃, a par exemple déjà été reportée pour cette réaction.¹² Cependant, aucun des singulets ne possède de pics satellites caractéristiques d'un proton porté par un atome de silicium. C'est toujours le cas pour le phénylsilane, même quand il est présent dans des quantités de même ordre de grandeur que ces produits. Cette hypothèse a donc été rejetée.

Nous avons considéré la formation de dihydrogène dont le déplacement chimique 4,62 ppm correspond à l'un des 4 pics détectés en RMN ¹H. Cependant nous n'avons pas constaté de formation de gaz pendant la réaction. De plus, dans des tests d'hydrogénation que nous décrivons plus loin, des pressions d'hydrogène de 20 bar ont été utilisées et aucun signal n'a été observé à 4,62 ppm. Nous avons donc mis de côté cette hypothèse.

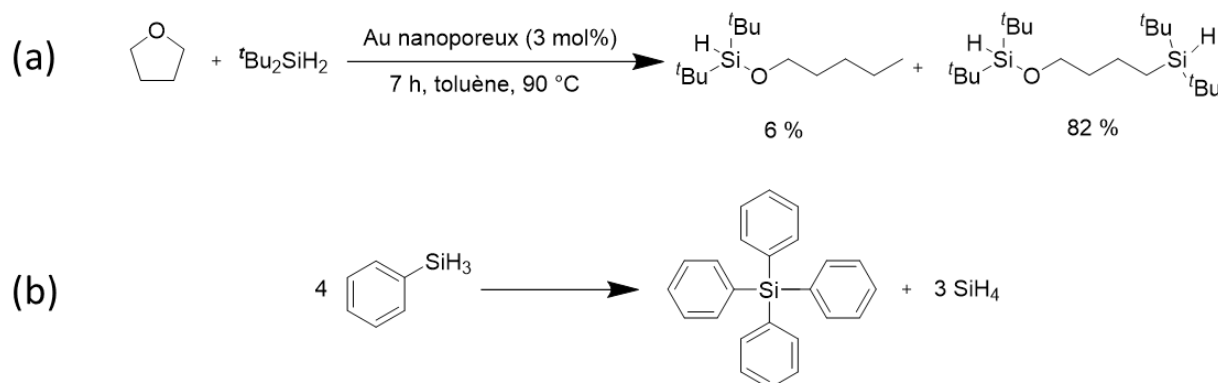


Figure 11: Réactions considérées pour expliquer la transformation du phénylsilane catalysée par les nanoparticules d'or : (a) Ouverture du THF par réaction avec le di-tertbutylsilane proposée par le groupe de Li (b) Dismutation du phénylsilane en silane et en tétraphénylsilane

Toujours dans le but d'identifier les produits de réactions, nous avons réalisé cette réaction avec quelques autres silanes et hydrosiloxanes en utilisant les nanoparticules **Au_B** uniquement. Les conditions et les structures des deux hydrosiloxanes, le tétraméthylidisiloxane (TMDS) et le polyméthylhydrosiloxane (PMHS) sont données en Figure 12.

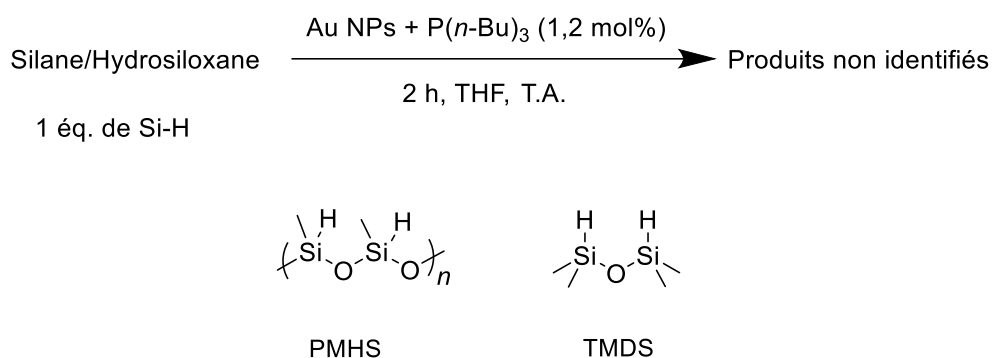


Figure 12 : Conditions de réaction pour la transformation du phénylsilane catalysée par des nanoparticules d'or et structure du TMDS et du PMHS

Le diphenylsilane, le seul autre silane portant des substituants aromatiques, est totalement converti. En revanche, le triéthylsilane et les deux hydrosiloxanes, le PMHS et le TMDS ne sont pas transformés.

Nous nous sommes intéressés de plus près aux signaux RMN ^1H des produits de transformation du diphenylsilane. 5 nouveaux singulets apparaissent avec des déplacements chimiques de 5,64, 5,59, 5,54 et 4,62 ppm. Le seul singulet commun avec ceux obtenus pour la transformation du phénylsilane est le fameux singulet à 4,62 ppm. Aucun des autres singulets n'a pu être attribué. Ceux-ci ne possèdent pas de pics satellites caractéristiques d'un proton porté par un silicium.

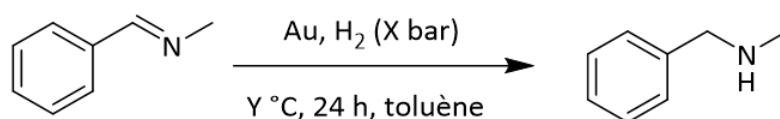
Au bilan, nous n'avons pas pu identifier les produits de réaction du phénylsilane et du diphenylsilane. Il est possible que les produits formés ne soient pas détectés par ESI-MS car ils ne sont pas ionisables.

Il serait donc intéressant, à titre complémentaire, de réaliser des mesures de masse avec une autre technique comme la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC-MS) pour s'affranchir de cette étape d'ionisation. Des techniques plus poussées de RMN bidimensionnelles ^1H - ^{13}C ou ^1H - ^{31}Si pourraient être utilisées pour identifier la structure des produits. La séquence Heteronuclear Single Quantum Coherence (HSQC) permet d'identifier les signaux des atomes directement liés tandis que la séquence Heteronuclear Multiple Bond Correlation (HMBC) permet d'identifier les signaux correspondant à des atomes séparés par deux ou trois liaisons.

L'étude de l'hydrosilylation du benzaldéhyde et de la transformation du phénylsilane nous a donné de nombreuses informations sur les nanoparticules que nous utilisons. Celles-ci sont actives en catalyse, ce qui indique que leur surface est accessible. De plus, l'ajout de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ à raison d'un équivalent par atome d'or (donc en excès vis-à-vis des atomes d'or de surface) a un effet délétère sur leur activité catalytique. Cela semble indiquer une interaction entre $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ et les nanoparticules d'or. Ce résultat est encourageant car il indique que l'encombrement de la surface par les ligands natifs n'empêchent pas l'approche de cette phosphine. Or, ceci est une condition *sine qua non* pour la réalisation d'un système FLP semi-hétérogène.

3 Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylamine par H_2

Nous avons ensuite étudié l'activité catalytique des nanoparticules d'or **Au_B** et **Au_S** pour l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylamine. Le groupe de Guo a reporté cette réaction catalysée par de l'or commercial et a proposé un mécanisme de type ABC semi-hétérogène pour expliquer l'activité du catalyseur.¹³ Nous avons décrit cet exemple en détail dans le Chapitre 1. L'étude de cette réaction nous permettra donc de voir s'il est possible de réaliser une réactivité de type ABC semi-hétérogène avec ces nanoparticules d'or. Les tests préliminaires pour cette réaction ont été réalisés avec de l'or commercial. Les conditions de réaction et les rendements obtenus dans nos essais et dans la littérature sont donnés en Figure 13. La méthode de calcul de la quantité d'atome d'or de surface introduits est donnée en Annexe. Le spectre RMN ^1H du brut de la catalyse avec les nanoparticules **Au_B** pour une pression de 20 bar (entrée 6) est donné en Figure A3.



Entrée	Catalyseur	Quantité de catalyseur (mg)	Nombre d'équivalent d'atomes de surface (mol%)	Température (°C)	Pression (bar)	Rendement N-méthylbenzylamine (% , d'après RMN ¹ H)
1	Au commercial	800	5*10 ⁻⁵	50	20	38
2	Au commercial	200	5*10 ⁻⁵	90	6	0
3	Au_S	10	2,5*10 ⁻²	90	9	1
4	Au_B	10	10 ⁻¹	90	9	3,5
5	Au_S	10	2,5*10 ⁻²	90	15	7,5
6	Au_B	10	10 ⁻¹	90	20	51

Figure 13 : Conditions de réaction et rendement pour l'hydrogénation de la N-benzylidène-N-méthylamine

Aucune conversion n'a été observée pour ce produit lorsque de l'or commercial a été utilisé avec une pression de 6 bar (entrée 2). Le produit est cependant obtenu avec les nanoparticules d'or lorsqu'une pression de 9 bar est utilisée (entrées 3 et 4) et un rendement conséquent est obtenu lorsqu'une pression de 15 ou 20 bar (égale à celle utilisée par le groupe de Guo) est utilisée (entrée 5 et 6). Un produit secondaire, non identifié, caractérisé par un singulet à 3,70 ppm est formé lorsque les nanoparticules **Au_B** et **Au_S** sont utilisées. Nous avons calculé le rapport de l'intégration de ce pic à l'intégration du pic du proton de la N-méthylbenzylamine. Le rapport passe de 3 à 9 bar à 0,05 à 20 bar. Il s'agit donc certainement d'un produit de la N-benzylidène-N-méthylamine favorisé à basse pression de H₂.

L'étude de cette réaction nous a donc permis de montrer qu'il était possible de réaliser une réaction reportée comme fonctionnant via un mécanisme ABC semi-hétérogène dans la littérature avec les nanoparticules **Au_B** et **Au_S**.

3.1 Étude de l'activité catalytique des nanoparticules pour l'hydrogénation du phénylacétylène par H₂ en présence d'amines ou de phosphines

Forts de ce résultat, nous avons voulu tenter de réaliser une interaction FLP semi-hétérogène. Nous avons choisi une réaction pour laquelle un mécanisme ABC semi-hétérogène avait déjà été reporté : l'hydrogénation du phénylacétylène. Nous avons décrit dans le détail les résultats obtenus avec un système composé de nanoparticules d'or et d'amines par le groupe de Rossi pour cette réaction au Chapitre 1.¹⁴ Nous nous sommes intéressés à l'effet de l'ajout de phosphines. La réaction a été réalisée dans le toluène, à 100 °C sous 7,5 bar de H₂ (Figure 14) (voir les détails dans la partie expérimentale).

À titre de comparaison, nous avons réalisé la réaction sans additif moléculaire et avec la pipérazine, le ligand azoté qui s'est révélé être le plus efficace pour améliorer l'activité des catalyseurs d'or de Rossi et *al.* Les résultats obtenus sont donnés en Figure 14. Les spectres RMN ^1H du phénylacétylène commercial et des bruts de réaction obtenus avec **Au_B** seul, en présence de pipérazine et de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ (entrées 1, 2 et 3) sont donnés en Figure A3.

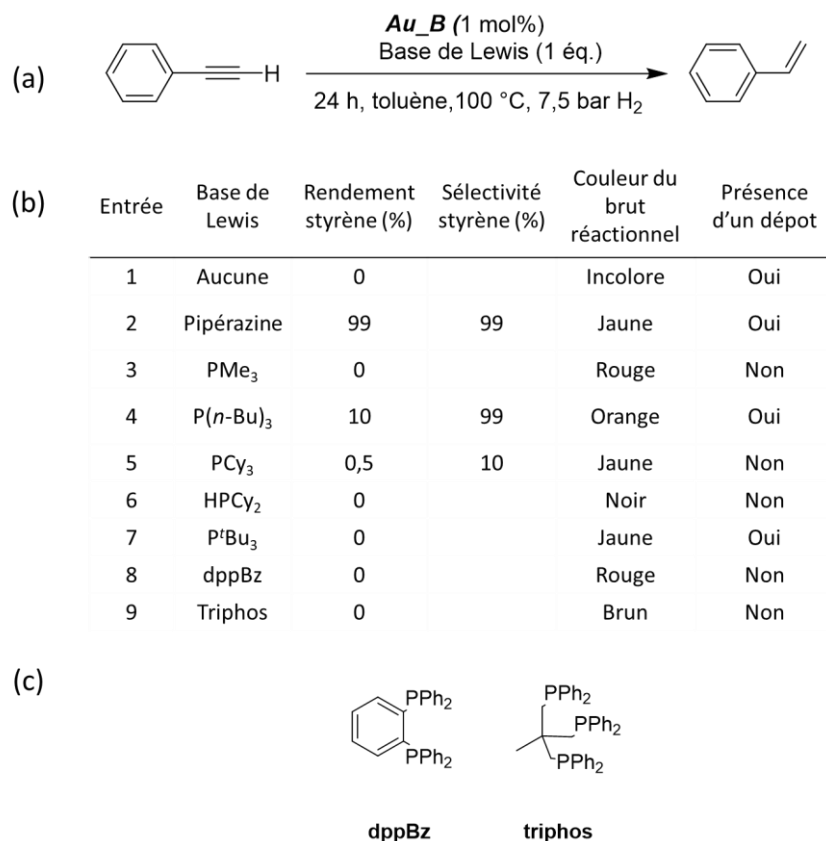


Figure 14 : (a) Conditions de réaction pour l'hydrogénation du phénylacétylène catalysée par des nanoparticules d'or combinées avec une base de Lewis, (b) Rendement et sélectivité RMN ^1H obtenus pour les différentes bases de Lewis utilisées et observations du milieu réactionnel en fin de réaction, (c) Structure du dppBz et du triphos

Les nanoparticules d'or utilisées sans base de Lewis ne donnent aucune conversion (entrée 1). Lorsque la pipérazine est ajoutée (entrée 2), le phénylacétylène est complètement converti en styrène, comme dans les travaux de Rossi et *al.* Nous avons utilisé ensuite quelques phosphines tertiaires aliphatiques et une phosphine secondaire aliphatique, la dicyclohexylphosphine (entrée 3-7). Parmi elle, une conversion non nulle a été obtenue pour la tri-*n*-butylphosphine ($\text{P}(n\text{-Bu})_3$), le phénylacétylène est sélectivement transformé en styrène avec un rendement de 10 %. Dans le cas de la tricyclohexylphosphine (PCy_3), un rendement de 0,5 % est obtenu pour le styrène avec une sélectivité de 10 %. Les autres produits de réaction n'ont pas été identifiés.

Dans les travaux du groupe de Rossi, les meilleurs rendements sont obtenus en utilisant des ligands azotés bidentes. Nous avons donc essayé d'utiliser une phosphine bidente, le 1,2-

Bis(diphénylphosphino)benzène (dppBz, entrée 8) et une phosphine tridente le 1,1,1-Tris(diphénylphosphinométhyl)éthane (triphos, entrée 9). Dans les deux cas, le phénylacétylène n'est pas transformé. Une variation de la couleur du milieu réactionnel, initialement brun sombre, et la présence d'un dépôt en fin de réaction sont observés. Ceci indique que la nature de la phosphine a une influence sur la stabilité de la suspension colloïdale d'or. La conservation de l'état de dispersion initiale ne semble pas être un critère nécessaire et suffisant à la réaction : le système le plus actif (entrée 2) présente des nanoparticules précipitées tandis que le seul système ayant la même couleur que la suspension initiale (entrée 9) ne présente pas d'activité. Néanmoins, il sera nécessaire d'étudier plus finement l'effet de ce paramètre dont dépend la quantité de nanoparticules susceptibles d'avoir une activité catalytique dans la réaction. La réaction a été réalisée avec $P(n\text{-Bu})_3$ seule dans le toluène dans les mêmes conditions et ne donne aucune conversion. L'activité provient donc de la présence simultanée des nanoparticules et de la phosphine.

À titre de perspective à court terme, nous souhaiterions évaluer si les nanoparticules sont les espèces catalytiquement actives pour cette transformation. Pour cela, il faut voir si des espèces moléculaires contenant de l'or sont formées et actives pendant la réaction. Les suspensions colloïdales étudiées ici sont très stables. Il n'est donc pas possible de séparer les nanoparticules de la phase liquide par simple centrifugation. Il est possible de précipiter les nanoparticules en utilisant de l'éthanol tiède comme dans l'étape de lavage des nanoparticules. Ainsi, nous pourrions vérifier la présence d'or dans le surnageant en utilisant la technique de spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). Si de l'or n'est pas détecté nous pourrions conclure que les nanoparticules sont actives et nous intéresser de plus près au mécanisme par lequel $P(n\text{-Bu})_3$ rend la réaction possible. Si de l'or est détecté, il sera nécessaire de développer un protocole de séparation de l'or de la phase liquide sans solvant pour évaluer l'activité des espèces moléculaires formées. L'ultracentrifugation ou la filtration à chaud seraient de bons candidats.

À titre de perspective à moyen terme, si l'on suppose de manière optimiste que les nanoparticules sont impliquées dans le processus, il serait d'intéressant d'étudier le mécanisme catalytique du système.

À cette visée, comparons nos résultats à ceux de Rossi et *al.* Dans leurs travaux, seuls les ligands azotés bidentes donnent un rendement supérieur à 2 %. Selon les auteurs, c'est la présence d'un atome d'azote jouant le rôle d'ancre qui permet au second atome d'azote d'être disponible et proche de la surface pour réaliser l'activation du dihydrogène en coopération avec l'or. La nature des substituants autour de l'atome d'azote n'est pas un critère prépondérant pour la réactivité.

Dans nos travaux, la conversion obtenue avec $P(n\text{-Bu})_3$ et PCy_3 est plus faible qu'avec la pipérazine. Il serait intéressant de reproduire ces tests avec un ligand azotés ajoutés pour comparer le gain d'activité entre phosphine et ligands azotés à denticité égale. D'un point de vue mécanistique, contrairement aux cas des travaux du groupe de Rossi, la nature des substituants semble jouer un rôle prépondérant sur l'activité du système. En effet, de l'activité est seulement obtenue avec $P(n\text{-Bu})_3$ et PCy_3 alors que d'autres phosphines tertiaires plus encombrées et moins encombrées n'en donnent pas.

Cet effet pourrait provenir d'une paire de Lewis frustrée semi-hétérogène entre l'or et la phosphine tertiaire telle que nous l'avons définie au Chapitre 1. La Figure 15 illustre les différents cas selon l'encombrement de la phosphine utilisée. Les phosphines les plus encombrées (entrée 7, 8 et 9) ne donnent pas d'activité car elles ne peuvent pas approcher la surface des nanoparticules d'or (Figure 15a). La phosphine la moins encombrée, PMe_3 , ne donne pas d'activité car quand elle approche la surface, elle se coordonne aux atomes d'or (Figure 15c). Seul l'encombrement autour de $P(n\text{-Bu})_3$ et dans une moindre mesure autour de PCy_3 permet à ces phosphines de s'approcher à la distance adéquate pour réaliser l'activation de H_2 de manière concertée avec un atome d'or (Figure 15b).

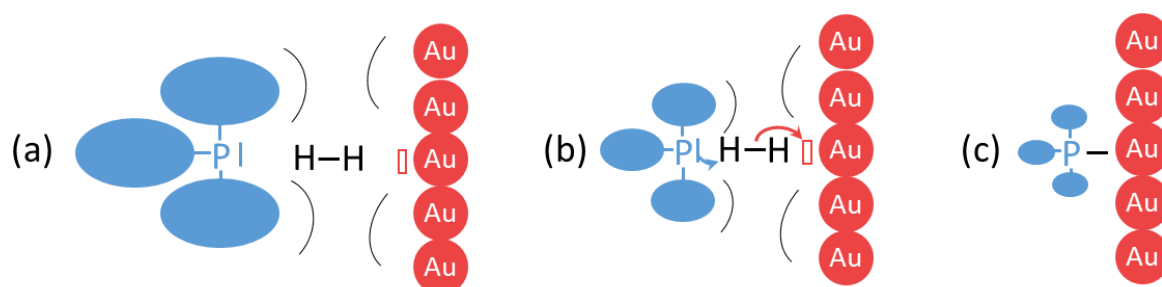


Figure 15 : Différents cas de figure se présentant lors de la combinaison d'une phosphine tertiaire et d'une surface d'or pour une activation par un mécanisme FLP semi-hétérogène

Les substituants de la phosphine tertiaire pourraient aussi influencer la réactivité du système d'une autre façon. Nous savons que les phosphines tertiaires peuvent se coordonner à l'or et lui donner de la densité électronique. Différents substituants pourraient mener à des donations différentes qui conditionneraient elles-mêmes la réactivité des nanoparticules d'or. Cela expliquerait pourquoi l'ajout de phosphines tertiaires de natures différentes conduit à une variation de l'activité catalytique. Pour vérifier cette hypothèse, nous pourrions caractériser par XPS les nanoparticules après les tests catalytiques. De cette façon, nous pourrions vérifier que les phosphines sont effectivement coordonnées à la surface des nanoparticules d'or et mesurer l'ampleur de la donation électronique à l'or. L'ordre de grandeur des variations de ces valeurs et la comparaison avec les études qui se sont intéressées à cet effet de donation électronique des phosphines sur les propriétés catalytiques

d'autres métaux ou d'autres ligands sur les propriétés catalytiques de l'or nous donnera un indice sur la validité de cette hypothèse.

4 Conclusion et perspectives

Dans cette partie, nous avons réalisé 4 protocoles de synthèse de nanoparticules d'or. Nous avons réussi à reproduire les résultats de la littérature dans 3 cas. Deux protocoles donnant des nanoparticules stabilisées par des thiolates ont été sélectionnés pour réaliser des tests catalytiques en solution colloïdale.

Ces nanoparticules se sont révélées actives pour les réactions d'hydrosilylation du benzaldéhyde et la transformation du phénylsilane. Les produits de transformation du phénylsilane seul n'ont pas été identifiés. L'ajout de $P(n\text{-Bu})_3$ a été testé et conduit à la diminution de l'activité catalytique. La diminution est plus marquée pour certaines réactions que pour d'autres ce qui suggère que la phosphine interagit préférentiellement avec des sites de la nanoparticule responsable de certaines réactions.

Ces nanoparticules catalysent aussi l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylamine. Cela montre qu'il est possible de réaliser un mécanisme de coopération avec une base de Lewis avec ces catalyseurs.

Nous avons ensuite testé l'activité de ces nanoparticules d'or en combinaison avec différentes phosphines tertiaires pour l'hydrogénation du phénylacétylène. Il s'agit d'un couple acide-base de Lewis inédit pour cette réaction. Le système composé de nanoparticules d'or et de $P(n\text{-Bu})_3$ s'est révélé actif.

À titre de perspective, nous souhaiterions vérifier que les nanoparticules d'or sont bien les espèces actives pour cette réaction. Pour cela, il nous faudra exclure la formation d'espèces moléculaires d'or actives. Si c'est le cas, nous souhaiterions à plus long terme évaluer si l'activité catalytique provient d'un effet coopératif de l'or en tant qu'acide de Lewis et de la phosphine tertiaire en tant que base de Lewis.

5 Annexes

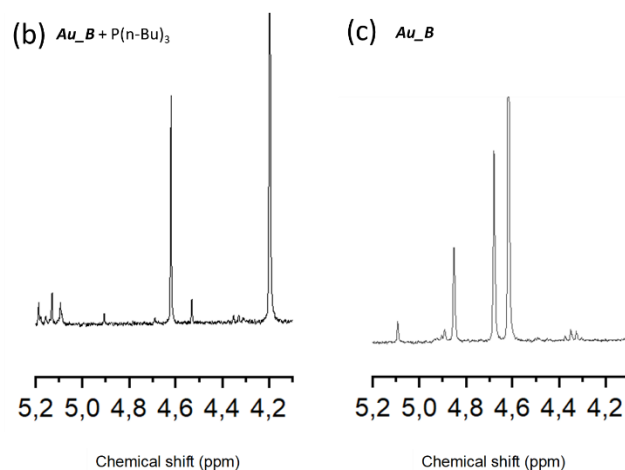
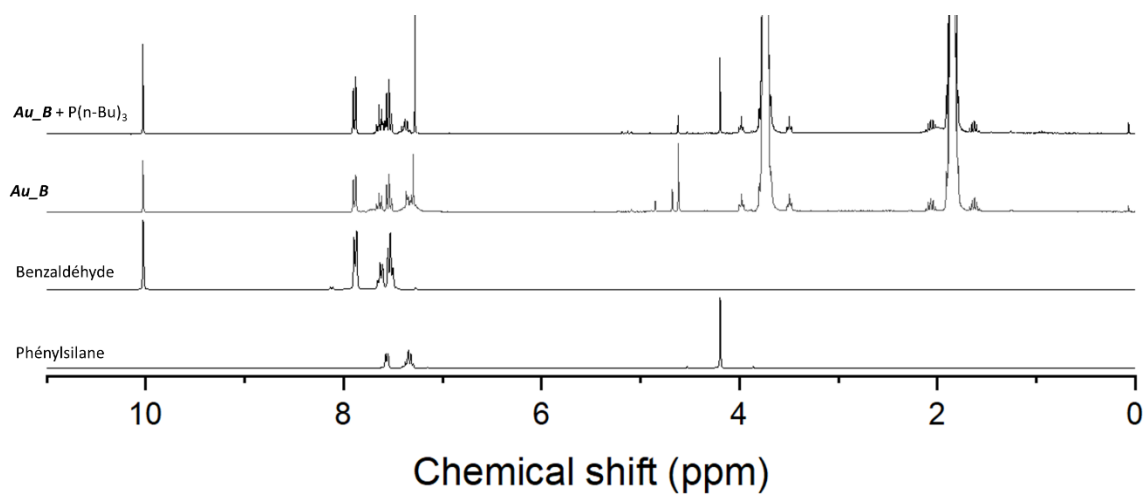


Figure A1 : (a) Spectre RMN ^1H du benzaldéhyde, du phénylsilane, des bruts de réactions d'hydrosilylation du benzaldéhyde catalysée par des nanoparticules d'or **Au_B** seules ou en combinaison avec $\text{P}(n\text{-Bu})_3$. Agrandissement des spectres correspondant à (b) **Au_B** et (c) **Au_B** + $\text{P}(n\text{-Bu})_3$ dans la région 4,1-5,2 ppm

Chapitre VI : Synthèses de nanoparticules d'or et influence de bases de Lewis sur leur activité catalytique dans des réactions de réduction

Protons	Protons aromatiques	A	B	C	F	Hydruire du phénylsilane	Somme des intégrations
Déplacement chimique (ppm)	7,1-7,8	5,3	5,1	5,08	4,62	4,18	
Intégration théorique avant réaction	5					3	3
<i>Au_B</i>	5				0,3	2,9	3,2
<i>Au_S</i>	5		0,2	0,2	0,8	1,9	3,2
<i>Au_B</i>	5	0,4	0,2	0,2	1,1	1,1	3,6
<i>Au_S</i>	5	0,1	0,02	0,02	0,02	2,8	3

Table A1 : Intégrations obtenues pour les protons caractéristiques des réactifs et des produits majoritaires lors des tests catalytiques de transformation du phénylsilane catalysée par *Au_S* et *Au_B*

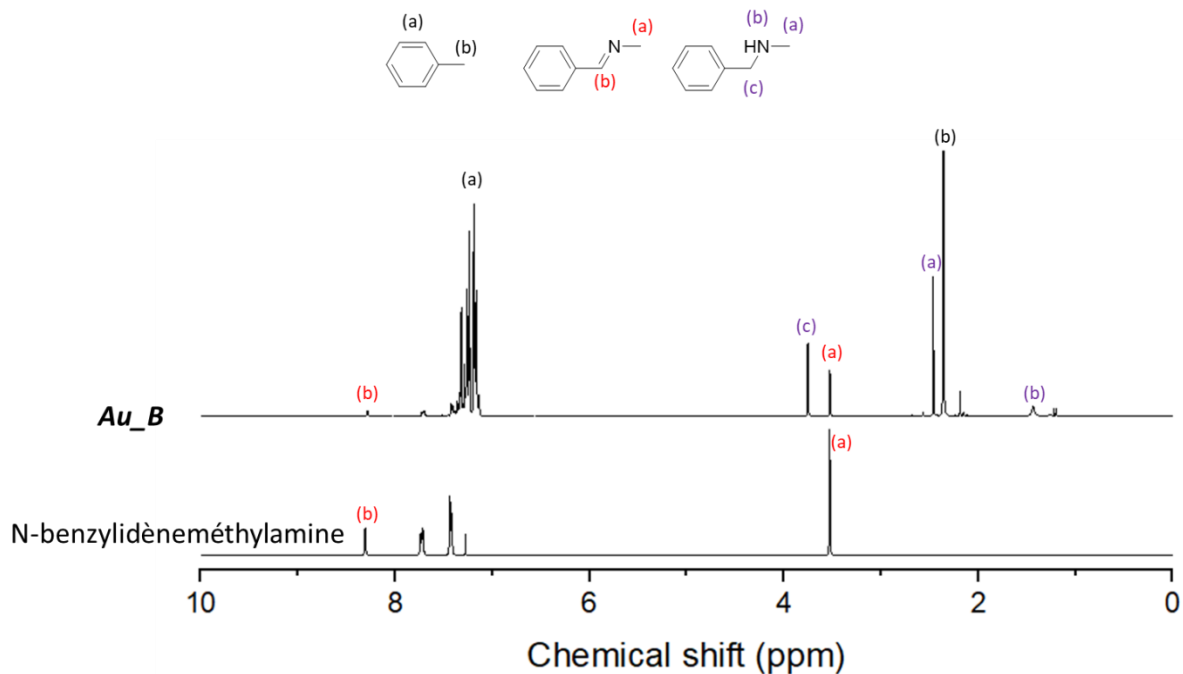


Figure A2 : (En haut) Structure des espèces détectées par RMN ^1H (En bas) Spectre RMN ^1H de la N-benzylidène-méthylamine et du brut de la réaction d'hydrogénation de la N-benzylidène-méthylamine catalysée par les nanoparticules *Au_B* pour une pression de 20 bar

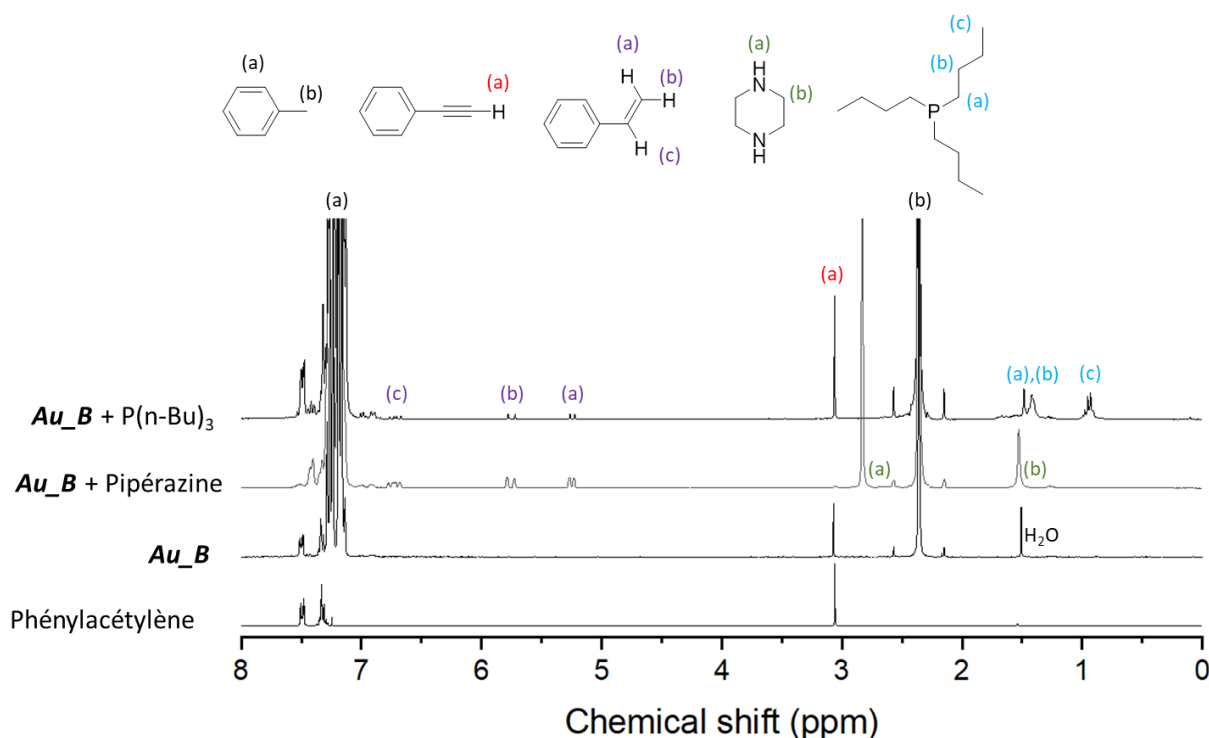


Figure A3 : (En haut) Structure des espèces détectées par RMN ^1H (En bas) Spectre RMN ^1H du phénylacétylène commercial et des bruts de réaction d'hydrogénation du phénylacétylène catalysée par **Au_B** seul, en présence de pipérazine et de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$

Calcul de la fraction massique de ligands dans les nanoparticules d'or

On considère un échantillon de nanoparticules d'or parfaitement monodisperses. Dans ce cas, la fraction massique de ligands dans l'échantillon correspond à la fraction massique de ligands dans une nanoparticule

Soit :

- r le rayon de la nanoparticule (nm)
- f la densité surfacique de thiol sur des nanoparticules d'or (nm^{-2})
- M_{ligand} la masse molaire du ligand ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

La masse totale de ligands $m_{\text{ligands,nano}}$ pour une nanoparticule vaut

$$m_{\text{ligands,nano}} = 4\pi \times r^2 \times f \times M_{\text{ligand}}$$

Soit :

- M_{Au} la masse molaire de l'or ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- r_{Au} le rayon d'une nanoparticule d'or (nm)

- C : la compacité d'un système cubique face centré

La quantité d'atomes d'or $n_{Au,nano}$ dans une nanoparticule vaut :

$$n_{Au,nano} = \frac{\frac{4}{3}\pi \times r^3}{\frac{4}{3}\pi \times r_{Au}^3} \times C = \left(\frac{r}{r_{Au}}\right)^3 \times C$$

On en déduit la masse de l'or dans une nanoparticule $M_{Au,nano}$:

$$m_{Au,nano} = M_{Au} \left(\frac{r}{r_{Au}}\right)^3 \times C$$

La fraction massique de ligands dans une nanoparticule vaut donc :

$$x_{m,ligands} = \frac{m_{ligands,nano}}{m_{Au,nano}} = \frac{4\pi \times f \times r_{Au}^3 \times M_{ligand}}{r \times C \times M_{Au}}$$

Application numérique :

La valeur de f utilisée provient des travaux d'Hinterwirth et *al.*¹⁵

$$f = 5 \text{ nm}^{-2}, M_{Au} = 196,96 \text{ g.mol}^{-1}; r_{Au} = 0,135 \text{ nm}; M_{\text{dodécane-thiol}} = 202,39 \text{ g.mol}^{-1}; C = 0,74$$

Pour les nanoparticules de Stucky, $r = 5,5 \text{ nm}$:

$$x_{m,ligands} = 0,0098$$

Pour les nanoparticules de Brust, $r = 1,6 \text{ nm}$:

$$x_{m,ligands} = 0,0335$$

Calcul de la quantité d'atomes d'or de surface introduite dans un test catalytique à partir de la masse d'échantillon introduite.

Soit :

- r le rayon de la nanoparticule (nm)
- r_{Au} le rayon d'un atome d'or (nm)

On considère que les nanoparticules sont parfaitement monodisperses. Dans ce cas, la fraction de d'atome de surfaces dans une nanoparticule vaut la fraction d'atome de surface dans un échantillon.

On suppose de plus que les atomes de surface sont ceux compris dans la couche externe d'épaisseur $2 r_{Au}$.

Le volume de cette couche V_{couche} vaut :

$$V_{couche} = \frac{4}{3}\pi \times r^3 - \frac{4}{3}\pi \times (r - 2r_{Au})^3 = \frac{4}{3}\pi \times r^3 \left(1 - \left(1 - \frac{2r_{Au}}{r}\right)^3\right)$$

La fraction des atomes d'une nanoparticule comprise dans cette couche x est donc :

$$x = \frac{V_{couche}}{V_{nano}} = 1 - \left(1 - \frac{2r_{Au}}{r}\right)^3$$

Cette fraction est la fraction molaire en atome de surface d'un échantillon $x_{surface}$:

$$x_{surface} = 1 - \left(1 - \frac{2r_{Au}}{r}\right)^3$$

On néglige la contribution des ligands dans la masse de l'échantillon. La quantité d'atomes de surface $n_{surface}$ introduite vaut donc :

$$n_{surface} = \frac{m_{ech}}{M_{Au}} \times x_{surface} = \frac{m_{ech}}{M_{Au}} \left(1 - \left(1 - \frac{2r_{Au}}{r}\right)^3\right)$$

Avec :

- m_{ech} la masse d'échantillon introduite (g)
- M_{Au} la masse molaire de l'or ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

6 Partie expérimentale

Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par l'oléylamine : Synthèse d'Osterloh

Dans un vial de 10 mL, HAuCl_4 (50 mg, 0,8 mmol, 1 éq) est dissout dans un mélange d'oléylamine (1,2 mL, 3,2 mmol, 4 éq) et de toluène (1,1 mL) pour donner une solution orange. Dans un ballon tricol de 100 mL, un mélange d'oléylamine (2 mL, 5,3 mmol, 6,7 éq) et de toluène (49 mL) est porté à reflux à l'aide d'un chauffe-ballon. La solution d'or est injectée dans le tricol et le milieu est gardé à reflux pendant 2 h. Lorsque la synthèse est réalisée à l'air, le milieu réactionnel devient rose puis rouge.

Chapitre VI : Synthèses de nanoparticules d'or et influence de bases de Lewis sur leur activité catalytique dans des réactions de réduction

Lorsque la synthèse est réalisée sous atmosphère inerte, les changements de couleurs se produisent plus rapidement. Le milieu devient rose, rouge, marron-rouge puis noir. Le milieu réactionnel est refroidi à T.A. puis du méthanol (20 mL) est ajouté et le milieu est centrifugé (20000 RPM, 20 min). Le solide obtenu est lavé avec un mélange d'hexane (15 mL) et d'éthanol (15 mL) puis centrifugé (20000 RPM, 20 min). 12 mg de poudre sont obtenus.

Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par la triphénylphosphine : Synthèse de Shumaker-Pary

Dans un tube de Schlenk de 50 mL, Et_3PAuCl (17 mg, 0,05 mmol, 1 éq) et la triphénylphosphine (78,6 mmol, 0,3 mmol, 6 éq) sont dissouts dans un mélange d'acétonitrile (10 mL) et de toluène (40 mL). Le milieu réactionnel est agité pendant 30 min à T.A. puis une solution de 9-BBN (0,5 M) dans le THF (0,4 mL) est ajoutée. Le milieu est agité pendant 3 h à T.A. La solution rougit puis devient violette. En fin de réaction, le milieu est centrifugé (20000 RPM, 20 min). Le milieu est ensuite lavé à l'hexane (20 mL) puis de nouveau centrifugé (20000 RPM, 20 min). Cette étape est répétée une fois. 2 mg de poudre noire sont obtenus.

Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol : Synthèse de Stucky

Dans un erlenmeyer de 100 mL, AuClPPh_3 (200 mg, 0,4 mmol) et le DDT (403 μL , 1,7 mmol, 4,25 éq) sont dissouts successivement dans du toluène (40 mL). Dans un second erlenmeyer de 100 mL, le tertbutylamine borane (348 mg, 3 mmol, 7,5 éq) est dissout par sonication dans du toluène (24 mL). Les deux erlenmeyers sont ensuite chauffés à 100 °C pendant 2 min dans un bain d'eau. Le contenu du second erlenmeyer est versé dans le premier qui est maintenu à 100 °C pendant 2 min supplémentaires. Le milieu réactionnel devient marron puis rouge-vin. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à T.A.

Synthèse de nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol : Synthèse de Brust

Dans un erlenmeyer de 100 mL, HAuCl_4 (393 mg, 1 mmol, 1 éq.) est dissout dans de l'eau (20 mL) pour donner une solution orange. Dans un second erlenmeyer, le TOAB (1,37 g, 2,5 mmol, 2,5 éq) est dissout par sonication dans du toluène (20 mL). Le contenu des deux erlenmeyers est transféré dans une ampoule à décanter de 100 mL. La solution aqueuse est extraite par la solution organique qui devient rouge. La phase organique est conservée dans un ballon de 100 mL et le dodécane-thiol est ajouté (567 μL , 2,4 mmol, 2,4 éq). Le milieu réactionnel est porté à 60 °C et maintenu à cette température jusqu'à décoloration de la solution. Dans un bécher, NaBH_4 (358 mg, 9,4 mmol, 9,4 éq.) est dissout dans de l'eau (15 mL). Cette solution doit être préparée peu de temps avant son ajout pour éviter la décomposition de NaBH_4 dans l'eau. Elle est ensuite ajoutée goutte à goutte en 5 min, dans le milieu

réactionnel qui devient marron foncé. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu à 60 °C pendant 30 min. puis laissé refroidir à T.A. et agité pendant 3 h. Après lavage, 75,5 g de poudre noire sont obtenus.

Lavage des nanoparticules d'or stabilisées par le dodécane-thiol

De l'éthanol tiède (20 mL) est ajouté entraînant la précipitation d'un solide noir. Le surnageant est évacué. De l'éthanol tiède (20 mL) est ajouté et le milieu est séché sur une membrane en polyamide. Le solide noir obtenu est ensuite lavé deux fois par de l'éthanol tiède (10 mL) puis deux fois avec de l'acétone (10 mL).

Test d'activité catalytique des nanoparticules d'or avec ou sans phosphine pour l'hydrosilylation du benzaldéhyde par le phénylsilane

Dans un vial de 10 mL, les nanoparticules d'or (2 mg, 0,01 mmol, 1 mol%) sont dispersées dans le THF (2,5 mL). Le cas échéant une solution de $P(n\text{-Bu})_3$ dans le THF (100 μL , 0,1 M, 0,01 mmol, 0,6 mol%) est ajoutée. Le phénylsilane (40 μL , 0,4 mmol, 1,2 éq. Si-H) et le benzaldéhyde (100 μL , 1 mmol, 1 éq.) sont ajoutés à la suspension obtenue. Après 2 h d'agitation à T.A., un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 .

Étude de l'évolution de la morphologie des nanoparticules d'or en contact avec $P(n\text{-Bu})_3$

Dans un pilulier de 10 mL, les nanoparticules d'or (2 mg, 0,01 mmol, 1 éq.) sont dispersées dans le THF (2,5 mL) et $P(n\text{-Bu})_3$ (0,03 mmol, 3 éq) est ajouté. Le milieu réactionnel est soniqué pendant 1 min, puis agité pendant 18 h à T.A. La grille TEM est directement préparée à partir du brut de réaction.

Test d'activité catalytique des nanoparticules d'or avec ou sans phosphine pour la transformation du phénylsilane

Dans un vial de 10 mL, les nanoparticules d'or (2 mg, 0,01 mmol, 2,5 mol%) sont dispersées dans le THF (2,5 mL). Le phénylsilane (40 μL , 0,4 mmol, 1 éq. Si-H) est ajouté à la suspension obtenue. Après 2 h d'agitation à T.A., un aliquot du brut est analysé par RMN ^1H dans le CDCl_3 .

Test d'activité catalytique des nanoparticules d'or avec ou sans phosphine pour l'hydrogénation de la N-benzylidène-méthylamine

Dans un autoclave en verre si $P(\text{H}_2) < 10$ bar ou faite d'un contenant de téflon dans une enceinte en acier si $P(\text{H}_2) > 10$ bar, sont ajoutés, les nanoparticules d'or (10 mg, 0,05 mmol, 0,2 mol%), le toluène (750 μL) et la N-benzylidène-méthylamine (270 μL , 2,1 mmol, 1 éq) dans l'enceinte de la boîte à gant. L'autoclave est ensuite mis sous vide et 1 bar de H_2 est ajouté. Cette étape est répétée 3 fois puis

l'autoclave est chargé à la pression de réaction. Le milieu réactionnel est chauffé pendant 24 h à 90 °C. Les grilles MET sont réalisées à partir du brut et les spectres RMN ^1H à partir du brut dilué dans le CDCl_3 .

Test d'activité catalytique des nanoparticules d'or avec ou sans phosphine pour l'hydrogénation du phénylacétylène

Dans un autoclave en verre sont ajoutés les nanoparticules d'or **Au_B** (2 mg, 0,01 mmol, 1 mol%), le toluène (2 mL) dans l'enceinte de la boîte à gant. La phosphine (1 mmol d'atome de phosphore, 1 éq) le cas échéant, et le phénylacétylène (100 μL , 1 mmol, 1 éq) sont ajoutés. L'autoclave est ensuite mis sous vide et 1 bar de H_2 est ajouté. Cette étape est répétée 3 fois puis l'autoclave est chargé à 7,5 bar. Le milieu réactionnel est chauffé pendant 24 h à 100 °C. Les grilles MET sont réalisées à partir du brut et les spectres RMN ^1H à partir du brut dilué dans le CDCl_3 .

7 Références

- (1) Jewell, A. D.; Sykes, E. C. H.; Kyriakou, G. Molecular-Scale Surface Chemistry of a Common Metal Nanoparticle Capping Agent: Triphenylphosphine on Au(111). *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3545–3552. <https://doi.org/10.1021/nn300582g>.
- (2) Fiorio, J. L.; Rossi, L. M. Clean Protocol for Deoxygenation of Epoxides to Alkenes: Via Catalytic Hydrogenation Using Gold. *Catal. Sci. Technol.* **2021**, *11* (1), 312–318. <https://doi.org/10.1039/d0cy01695k>.
- (3) Hiramatsu, H.; Osterloh, F. E. A Simple Large-Scale Synthesis of Nearly Monodisperse Gold and Silver Nanoparticles with Adjustable Sizes and with Exchangeable Surfactants. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (13), 2509–2511. <https://doi.org/10.1021/cm049532v>.
- (4) Clarke, T. G.; Hampson, N. A.; Lee, J. B.; Morley, J. R.; Scanlon, B. Argentate Oxide Oxidations of Organic Compounds. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9* (54), 5685–5688. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)70751-9](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)70751-9).
- (5) Capdevielle, P.; Lavigne, A.; Sparfel, D.; Baranne-Lafont, J.; Nguyen, K. C.; Maumy, M. Mechanism of Primary Aliphatic Amines Oxidation to Nitriles by the Cuprous Chloride - Dioxxygen - Pyridine System. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31* (23), 3305–3308. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)89050-4](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)89050-4).
- (6) Shem, P. M.; Sardar, R.; Shumaker-Parry, J. S. One-Step Synthesis of Phosphine-Stabilized Gold Nanoparticles Using the Mild Reducing Agent 9-BBN. *Langmuir* **2009**, *25* (23), 13279–13283. <https://doi.org/10.1021/la903003n>.
- (7) Goldmann, C. Nanoparticules d'or Bi-Fonctionnelles : Dynamique et Hétérogénéité Dans Les Systèmes Hybrides, Université Pierre et Marie Curie, 2014.
- (8) Häkkinen, H. The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (6), 443–455. <https://doi.org/10.1038/nchem.1352>.
- (9) Zheng, N.; Fan, J.; Stucky, G. D. One-Step One-Phase Synthesis of Monodisperse Noble-Metallic Nanoparticles and Their Colloidal Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (20), 6550–6551. <https://doi.org/10.1021/ja0604717>.
- (10) Corma, A.; González-Arellano, C.; Iglesias, M.; Sánchez, F. Gold Nanoparticles and Gold(III) Complexes as General and Selective Hydrosilylation Catalysts. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2007**,

- 46 (41), 7820–7822. <https://doi.org/10.1002/anie.200702032>.
- (11) Li, H.; Guo, H.; Li, Z.; Wu, C.; Li, J.; Zhao, C.; Guo, S.; Ding, Y.; He, W.; Li, Y. Silylation Reactions on Nanoporous Gold: Via Homolytic Si-H Activation of Silanes. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (21), 4808–4813. <https://doi.org/10.1039/c8sc01427b>.
- (12) Speier, J. L.; Zimmerman, R. E. Disproportionation of Phenylsilanes with Aluminum Chloride as the Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77* (23), 6395–6396. <https://doi.org/10.1021/ja01628a110>.
- (13) Lu, G.; Zhang, P.; Sun, D.; Wang, L.; Zhou, K.; Wang, Z.-X.; Guo, G.-C. Gold Catalyzed Hydrogenations of Small Imines and Nitriles: Enhanced Reactivity of Au Surface toward H₂ via Collaboration with a Lewis Base. *Chem. Sci.* **2014**, *5* (3), 1082. <https://doi.org/10.1039/c3sc52851k>.
- (14) Fiorio, J. L.; López, N.; Rossi, L. M. Gold-Ligand-Catalyzed Selective Hydrogenation of Alkynes into Cis-Alkenes via H₂ Heterolytic Activation by Frustrated Lewis Pairs. *ACS Catal.* **2017**, *7* (4), 2973–2980. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b03441>.
- (15) Hinterwirth, H.; Kappel, S.; Waitz, T.; Prohaska, T.; Lindner, W.; Lämmerhofer, M. Quantifying Thiol Ligand Density of Self-Assembled Monolayers on Gold Nanoparticles by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1129–1136. <https://doi.org/10.1021/nn306024a>.

Conclusion et perspectives générales

Dans ces travaux de thèse, notre objectif était d'obtenir un couple constitué d'une nanoparticule contenant des métaux et une base de Lewis pour réaliser l'activation d'une petite molécule *via* une interaction FLP semi-hétérogène.

Nous avons sélectionné comme premiers candidats des nanoparticules contenant du cuivre et des phosphines tertiaires encombrées. Des résultats antérieurs avaient dévoilé l'instabilité de nanoparticules de cuivre, synthétisées à partir de diacétylacétonate de cuivre ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) et d'oleylamine, lavées à l'air. Nous avons fait l'hypothèse que c'était la présence d'une couche d'oxyde qui était responsable de cette faible stabilité.

Au Chapitre 3, la même synthèse a été reprise et nous avons proposé une stratégie de lavage sous atmosphère inerte pour que cette couche d'oxyde ne soit pas formée et ainsi obtenir des nanoparticules ayant une surface de $\text{Cu}(0)$. A ce stade, nous ne pouvons pas conclure sur la nature de surface obtenue. Celle-ci semble néanmoins contenir des traces d'oxydes. L'étude du mécanisme montre la formation de nombreux sous-produits, que nous avons identifiés et dont nous avons expliqué la présence. Elle a aussi mis en avant l'activité catalytique des nanoparticules vis-à-vis des amines. Cependant, la synthèse ne semble pas être idéale pour obtenir du $\text{Cu}(0)$. En effet, une quantité non négligeable d'eau et d'autres espèces oxygénées sont produites en cours de réaction. Choisir ou développer une autre voie de synthèse avec des précurseurs ne contenant pas d'oxygène nous paraît donc nécessaire pour obtenir une surface métallique. La synthèse proposée au chapitre 5, utilisant un précurseur sans oxygène et des ligands NHC, pourrait être utilisée car elle produit bien des nanoparticules métalliques. Cependant, elle a le désavantage de ne pas produire de quantités importantes de nanoparticules, rendant délicats la réalisation de tests de catalyse dans l'immédiat (voir ci-dessous). En perspective de court terme, il serait préférable d'utiliser une synthèse plus mûre dans un premier temps. Pour cela, une revue des différentes synthèses de la littérature possédant cette caractéristique pourrait être réalisée. L'utilisation de H_2 en tant que réducteur nous paraît particulièrement pertinent car il permettrait de réduire les traces d'oxydes provenant de la réaction, des impuretés des solvants et des réactifs. Une fois une telle synthèse réalisée et le caractère métallique de surface prouvé, des tests de stabilité des nanoparticules vis-à-vis des phosphines tertiaires pourraient être réalisés.

Au Chapitre 4, nous avons proposé une synthèse de sulfure de cuivre par sulfuration de nanoparticules de cuivre. En faisant varier les conditions de réaction, nous avons pu obtenir des nanoparticules de la phase digénite pure $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, de la phase chalcocite tétragonale Cu_2S avec des impuretés dans des

proportions non répétables et de la covellite CuS pure. La répétabilité de la synthèse de CuS n'a pas été évaluée. Les nanoparticules de la phase digénite $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ont été sélectionnées pour les essais catalytiques. Nous comptons sur le moindre caractère Cu(+I) des sulfures comparés aux oxydes de surface des nanoparticules **Cu_B2_a** pour conférer une meilleure stabilité vis-à-vis des phosphines aux nanoparticules. Celles-ci se sont tout de mêmes révélées instables en présence de $\text{P}(n\text{-Bu})_3$. La comparaison avec la littérature suggère que la nature des ligands de surface des nanoparticules gouvernent leur stabilité. Ainsi, aller plus loin dans la démarche de diminution du caractère Cu(+I) en synthétisant des nanoparticules de phosphure de cuivre n'est pas prioritaire. Il nous semblerait pertinent de trouver une voie de synthèse permettant d'accéder à des nanoparticules stabilisées par des ligands de forces variées. Cela nous permettrait de confirmer l'influence de la force du ligand sur la stabilité vis-à-vis des phosphines puis d'utiliser les systèmes stables pour des tests d'activation FLP avec H_2 . Une fois cela fait, l'utilisation de phosphure de cuivre pourrait être envisager dans l'optique de faire varier l'acidité de Lewis pour la réactivité FLP.

Dans le Chapitre 5, pour dépasser les limites vues au Chapitre 3 et Chapitre 4, nous avons proposé une nouvelle synthèse de nanoparticules de cuivre à partir de précurseur ne contenant pas d'oxygène et stabilisées par des ligands forts : les carbènes N-hétérocyclique (NHC). Cette synthèse nous permet d'obtenir des nanoparticules de cuivre stabilisées par des NHC avec des précurseurs plus accessibles que précédemment. Les limites de la synthèse développée, faible rendement et manque de pureté, ne nous permettent de les utiliser pour la réalisation d'un catalyseur FLP semi-hétérogène. L'étude du mécanisme nous a donné des pistes d'amélioration et de création de nouveaux protocoles de synthèses. La synthèse et l'isolation puis la réduction du complexe $\text{Cu}(\text{NHC})\text{Br}$ nous semble être la voie la plus prometteuse pour l'obtention d'une grande quantité de nanoparticules pures. Nous avons vu au Chapitre 4 l'importance du ligand sur la stabilité des nanoparticules. L'utilisation d'un ligand très fort comme un NHC est le meilleur garant, *a priori*, de la stabilité des nanoparticules de cuivre. Ainsi si les nanoparticules de $\text{Cu}(0)$, envisagé comme perspective au Chapitre 3 s'avèrent instables vis-à-vis des phosphines tertiaires, les nanoparticules stabilisées par des NHC seront alors les meilleurs candidats envisageables. C'est pourquoi, malgré la difficulté que représente le développement d'une voie de synthèse de nanoparticules de cuivre stabilisée par des NHC, celui-ci mérite être poursuivi dans le but de réaliser une FLP semi-hétérogène avec le couple $\text{Cu}(0)$ et une phosphine.

Face à la faible stabilité des nanoparticules de cuivre en contact avec les phosphines tertiaires, nous nous sommes tournés dans un second temps vers l'utilisation de nanoparticules d'or. Ces nanoparticules sont plus cohésives et une réactivité ABC semi-hétérogène a déjà été proposée pour ce système. Il s'agit donc d'un système pertinent pour réaliser une preuve de concept de catalyse FLP semi-hétérogène.

Dans le Chapitre 6, nous avons synthétisé des nanoparticules d'or stabilisées par des thiols et montré qu'elles pouvaient être utilisées pour réaliser l'hydrogénation de la N-benzylidèneméthylamine, une réaction reportée comme fonctionnant via un mécanisme ABC semi-hétérogène. L'ajout de phosphines tertiaires pour l'hydrogénation du phénylacétylène a été testé. Le gain d'activité obtenu avec $P(n\text{-Bu})_3$ sur des nanoparticules d'or est prometteur. La priorité pour ce système est de vérifier la stabilité des nanoparticules d'or en présence de $P(n\text{-Bu})_3$ et de conclure sur l'éventuelle nature du mécanisme FLP semi-hétérogène. Ce résultat, s'il est confirmé, ouvre d'autres perspectives pour l'activation concertée de H_2 . Dans la littérature, l'ancrage de la base de Lewis aux nanoparticules est une caractéristique qui impacte très significativement l'activité pour la dissociation hétérolytique concertée de H_2 . Elle permet de maintenir les deux sites actifs proches dans l'espace. Dans notre étude, c'est la force de la base de Lewis utilisée qui permet, selon nous, l'activation de H_2 . Il serait donc pertinent de réaliser un système rassemblant ces deux avantages. Pour préparer un tel système, nous pourrions utiliser en tant que ligands natifs de la nanoparticule ou comme espèces ajoutées pour la catalyse une espèce bidente : un site lui permettant de se fixer à la nanoparticule et un site qui réaliserait l'activation concertée de H_2 . On pourrait choisir pour le site de fixation un NHC ou un thiol et pour le site d'activation de H_2 une phosphine tertiaire.

Partie expérimentale générale

Produits chimiques

Sauf indication contraire, tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels et sans purification. Le phénylacétylène (98 %), le styrène (99 %), le toluène (99,8 %, anhydre), le tétrahydrofurane (99 %, anhydre), l'hexane (99 %, anhydre), l'acétonitrile (99 %, anhydre) PPh₃ (98 %), le tris(diphénylphosphinométhyl)éthane (triphos, 97 %), l'oleylamine (98 %), l'acétone (97 %), le 1,2-bis(diphénylphosphino)benzène (dppBz, 99 %), le diphénysilane (97%), le triéthylsilane (99 %), NaH (95 %), N-(*n*-Bu)₃, DBU (98 %), l'imidazole (99,5 %), NaH (60 %, dans l'huile minérale), S₈ (99 %), la solution de *n*-BuLi dans l'heptane (1,7 M), HAuCl₄ (99 %), AuClEt₃P (97 %), le dodécane-thiol (98 %), le tertbutylamine borane (97 %) ont été achetés chez Sigma-Aldrich. L'éthanol (96 %) et le méthanol (95 %) ont été achetés chez VWR. Le Cu(acac)₂ (98 %, anhydre), le cuivre mésityl (95 % min), le benzaldéhyde (99 %), P(*n*-Bu)₃ (97 %), P^tBu₃ (97 %), PCy₃ (97 %), la TOP (97 %), AuClPPh₃ (98 %) ont été achetés chez Strem Chemicals. Le Cu(OAc)₂(98 %, anhydre), le bromododécane (98 %), NaBH₄ (98 %), la N-benzylidène-méthylamine (< 98 %) ont été achetés chez Alfa Aesar. Le toluène-d₈ et le chloroforme deutéré ont été achetés chez Eurisotop. Le phénylsilane (97 %), le 1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane (TMDS) (97 %) et le bromure de tétraoctylammonium (98 %) ont été achetés chez Acros. Le PMHS (polyméthylhydrosiloxane, 99 %) a été acheté chez Fluka.

Synthèse de nanoparticules

Les différents protocoles de synthèse et de catalyse sont donnés dans les parties expérimentales de chaque chapitre. Les synthèses solvothermales et la sulfuration des nanoparticules de cuivre des chapitres 2,3 et 4 sont réalisées sous N_2 à l'aide d'une rampe de Schlenk. Le tricol est disposé dans un manteau chauffant et la température est régulée à l'aide d'un thermocouple inséré dans un doigt en verre directement en contact avec la solution (Figure 3). Après réaction, la verrerie est soigneusement lavée à l'eau régale pour éliminer toute trace de métaux.



Figure 1 : Dispositif expérimental utilisé pour les synthèses de nanoparticules de cuivre et la sulfuration des nanoparticules de cuivre décrites aux Chapitre 2,3 et 4

Réactions de catalyse sous pression

Les catalyses en phase liquide sous pression d' H_2 décrites au Chapitre 6 ont été réalisées dans un autoclave Büchi composé d'une tête et d'un récipient, en verre pour les pressions inférieures à 7 bar et en Téflon dans une enceinte d'acier pour les pressions inférieures à 100 bar (Figure 4). Les autoclaves sont ensuite directement disposés dans un bain d'huile pour le chauffage.



Figure 2 : Autoclave Büchi utilisée pour les réactions de catalyses sous pression. A gauche : Cuve en téflon et enceinte en acier, à droite cuve en verre. La photographie provient du site internet de Büchi (www.buchiglas.fr)

Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier

Les spectres infrarouges ont été recueillis grâce un spectromètre FTIR Cary 630 (Agilent Technologies) équipé d'un ATR. Une goutte de l'échantillon a été déposée sur le cristal. La transmittance a été mesurée entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} tous les 4 cm^{-1} .

Résonance magnétique nucléaire ^1H et $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ (RMN)

Les expériences de RMN ont été réalisées sur un Bruker AVIII 300 MHz. Pour l'analyse de la catalyse et des bruts de synthèse, un aliquot de la solution a été prélevé et directement mélangé avec du CDCl_3 dans les Chapitres 2,3,4 et 6 ou du tol-d_8 au Chapitre 5. Des aliquots ont été prélevés du milieu réactionnel ont CDCl_3 pour le suivi des synthèses de nanoparticules de cuivre au Chapitre 3 tandis que les mesures ont été directement réalisées sur les tubes RMN Young fermé dans lesquels étaient réalisés les synthèses au Chapitre 5. Les spectres ont été acquis après « lock » sur le signal CDCl_3 et « shim » du tube RMN. Les spectres RMN ^1H typiques sont acquis en 2 min et les spectres RMN $^{13}\text{C}\{-^1\text{H}\}$ en 10 min, traités avec le logiciel TopSpin avec une calibration sur un pic du solvant deutéré si possible ou sur les pics du solvant de réactions (toluène ou THF).

Spectrométrie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur (ESI-MS)

La spectroscopie de masse utilisant une ionisation par électronébuliseur a été acquise à l'aide d'un spectromètre de masse LC ESI/LTQ Orbitrap. Pour l'analyse ESI-MS, 10 μ L de surnageant ont été dilués dans 1 mL d'acétonitrile sec si nécessaire.

Diffraction des rayons-X (DRX)

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres sèches ont été mesurés sur un diffractomètre Bruker D8 en utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$ à 1,5406 Å. Les mesures en capillaire ont été effectuées sur un diffractomètre Bruker D8 en utilisant la radiation $\text{MoK}\alpha$ à 0,7093 Å. Les diffractogrammes typiques ont été collectés avec des pas de 0,05 ° et une vitesse de balayage de 3 s/point. Les fonds des diagrammes sont soustraits et les hauteurs des échantillons sont corrigées en utilisant le logiciel DiffracEVA. Les analyses de Debye-Sherrer ont été réalisées à l'aide du logiciel DiffracEva. Les références PDF/COD utilisées dans ces travaux ont été listées dans les légendes des diffractogrammes utilisés.

Microscopie électronique en transmission (MET)

Pour l'analyse MET, une goutte d'une solution diluée de nanoparticules dans l'hexane a été laissée sécher sur une grille de cuivre recouverte de carbone amorphe. Les images MET ont été collectées avec un TWIN 120 (TECNAI SPIRIT) fonctionnant à 120 kV.

Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

Les mesures EDX ont été effectuées sur un MEB Hitachi S-3400N fonctionnant à 18 keV. Les échantillons ont été pressés sur un ruban de carbone installé sur le porte-échantillon du MEB. Les mesures ont été effectuées en 3 zones pour assurer une meilleure représentativité de l'analyse.

Spectrophotométrie électronique X (XPS)

Les spectres XPS des nanoparticules de sulfures de cuivre présentés au Chapitre 4 ont été collectés sur la ligne de faisceau TEMPO B du synchrotron SOLEIL (énergie électronique de 2,7 GeV et courant annulaire moyen de 450 mA). Les échantillons ont été dispersés dans de l'hexane par sonication pendant 10 min et ensuite déposés au goutte-à-goutte sur une plaquette de silicium recouverte d'or. Ils ont ensuite été disposés sur un porte-échantillon

unique et introduits dans le dispositif NAP-XPS (pression de 10^{-9} mbar). Les mesures ont été effectuées sur différents points afin de minimiser l'impact des dommages causés par le faisceau. L'énergie photonique incidente était de 1100 eV pour toutes les expériences. Une énergie de passage de 50 eV a été utilisée. Les énergies de liaison ont été calibrées en utilisant le pic Au 4f_{7/2} à 84 eV.

Les spectres XPS des nanoparticules de cuivre stabilisée par des NHC présentées au Chapitre 5 ont été enregistrés avec un spectromètre photoélectronique à rayons X Thermo ESCALAB 250 avec une source monochromatique de rayons X Al-K α ($h\nu = 1486,6$ eV) fonctionnant à une pression de 10^{-10} Torr. L'énergie de passage de l'analyseur était de 50 eV pour les spectres d'étude et de 20 eV pour les spectres à haute résolution. Tous les spectres ont été calibrés par rapport à l'énergie de liaison (BE) des hydrocarbures (C1s à 285,0 eV). Les spectres ont été enregistrés et analysés à l'aide du logiciel Thermo Advantage. Les échantillons ont été transférés dans la chambre d'analyse XPS sous ultravide sans exposition à l'air en utilisant une boîte à gants directement connectée au spectromètre XPS.

Absorption des rayons X (XAS)

Toutes les données XAS ont été collectées sur la ligne SAMBA à SOLEIL (énergie électronique de 2,7 GeV et courant annulaire moyen de 450 mA).

Le traitement des spectres a été effectué à l'aide du logiciel Athena/Demeter en suivant les procédures de la littérature. La normalisation a été effectuée à l'aide d'un ajustement linéaire des régions de pré-bord et de post-bord et la hauteur de bord a été normalisée à l'unité avec les valeurs de post-bord s'approchant asymptotiquement de zéro. Le seuil d'absorption a été déterminé par le premier zéro (ne correspondant pas à un pic de pré-bord) de la dérivée première.

